

**Komplexe Mesophasen bolapolyphiler Moleküle mit
Oligo(*p*-phenylenethinyl)-Gerüsten**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Marco Poppe

Geboren am 06.05.1990 in Nordhausen

Gutachter:

1) Prof. Dr. Carsten Tschierske

2) Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum der Verteidigung: 21.11.2018

ABSTRACT

During the last decades liquid crystalline materials became important in materials science. They established well in the field of LC-Displays and may deal as a new approach in the field of organic semiconductors.

Liquid crystal engineering offers an insight in the organization of molecules on the nanoscale. Especially amphiphilic molecules form complex mesophase morphologies with unique properties. In this context X-shaped bolapolyphiles (BP) consisting of a rigid core, flexible lateral alkyl chains and polar head groups at each end of the rigid core arose recent interest as they form a series of complex thermotropic LC phases representing fluid honeycomb structures.

In this work novel X- and star-shaped BP's with oligo (*p*-phenylenethynylene) aromatic unit (OPE) have been synthesized. The shape of the molecules mainly depends on the shape of the alkyl chains. X-shaped BP's contain linear alkyl chains whereas the substitution of branched alkyl chains result in star shaped molecules.

Depending on the volume and the length of the alkyl chains nematic, smectic, columnar and a variety of cubic phases could be observed. The columnar phases represent honeycomb-like arrays of polygonal cylinders. The shape of these columnar phases is strongly determined by the alkyl chain volume und the chain length. For the X-shaped compounds the transition between nematic and columnar phases has been investigated in more detail. Therefore a new type of the cubic Phase with $Ia\bar{3}d$ space group and layer structure of the parallel stacked aromatic units perpendicular to the minimal surface could be observed.

In a second part the transition between the triangular honeycomb structure and the square-like honeycomb array have been investigated in more detail. Depending on the chain length and chain distribution new forms of columnar mesophases with propably quasicrystalline tilings were found. Also cubic mesophases with $Pm\bar{3}n$ and $Im\bar{3}m$ space group could be observed which represent new modes of the so called *rod-bundle* phases with a bicontinuous organization. This new facet of the self assembly of bolapolyphilic molecules is described first in this thesis.

Furthermore the influence of fluorination of the aromatic core has been investigated in more detail. Depending on the position of the fluoro-substituent at the aromatic core a stabilization or destabilization of the mesophase structure could be observed.

Hence this work provides new insights into the molecular arrangement in new mesophase structures formed by fluorinated or non fluorinated long π -conjugated rods with terminal polar groups and lateral alkyl chains.

All mesophases were characterized by differential scanning calorimetry, polarizing microscopy and X-ray diffraction. The mesophase structures were mainly confirmed by the reconstructed electron density maps and structural consideration.

Moreover the OPE derived BP's were investigated with respect to their potential as materials for photovoltaic applications.

VORWORT

Die vorliegende Dissertation entstand im Arbeitskreis Supramolekulare Chemie flüssig-kristalliner Systeme unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten TSCHERSKE an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Feng LIU, Xi'an Jiaotong University, P.R. China. Die Arbeiten wurden im Zeitraum von Oktober 2013 bis April 2017, im Rahmen einer Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde in kumulativer Form angefertigt. Einige Forschungsergebnisse konnten bereits in international anerkannten Fachzeitschriften publiziert werden und sind als Veröffentlichungen in die vorliegende Dissertation eingefügt. In den Veröffentlichungen können alle experimentellen Daten der publizierten Verbindungen, sowie Ergebnisse und deren Diskussion nachgelesen werden. Die in diese Arbeit eingearbeiteten Publikationen A – D sind im Anhang zu finden. Noch nicht publizierte Ergebnisse sind ebenfalls in diese Dissertation eingearbeitet. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Einordnung aller Forschungsergebnisse in den wissenschaftlichen Kontext.

DANKSAGUNG

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Carsten TSCHERSKE für die Überlassung des äußerst interessanten Themas und die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Sein stets offenes Ohr, die damit verbundene Diskussionsbereitschaft sowie zahlreiche Anregungen waren mir dabei eine stetige Unterstützung.

Bei Herrn Prof. Dr. Feng LIU, *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University*, danke ich für die Durchführung zahlreicher Synchrotron XRD-Aufnahmen, sowie die Durchführung von GISAXS-Messungen. Außerdem möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Für die Finanzierung des Projektes, in welchem Rahmen diese Arbeit entstand, bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Außerdem danke ich allen beteiligten Personen der Forschergruppe 1145 (FOR1145) für die zahlreiche Inspiration während der durchgeführten Workshops.

Prof. Dr. Matthias LEHMANN von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Eine detaillierte Charakterisierung ermöglichten die röntgenographischen Untersuchungen am Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Der Dank richtet sich dabei an Dr. Marko PREHM, sowie an Dr. Silvio POPPE.

Dem NMR-Team um Herrn Dr. Dieter STRÖHL danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Frau Elke NEUBAUER und Herrn M.Sc. Tino REPPE danke ich für die Aufnahme der DSC-Kurven.

Für die Durchführung und Auswertung der ESI-MS-Messungen danke ich Frau Susanne TANNER, Herrn M.Sc. Michel BIEWEND, sowie Herrn M.Sc. Jan FREUDENBERG vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie.

Für die Durchführung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei Frau Martina MANND vom pharmazeutischen Institut der MLU.

Herrn Dr. Christoph KERZIG danke ich für die Durchführung der DFT-Messungen und die Simulation der Oberflächenpotentiale, sowie für die Durchführung und die Unterstützung bei den UV/VIS- und fluorezenzspektroskopischen Untersuchungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei der AG TSCHERSKE, vor allem Silvio und Tino, für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken, sowie bei meiner Familie und meinen Freunden für die stets entgegengebrachte Unterstützung während dieser Zeit.

INHALTSVERZEICHNIS

Abstract	I
Vorwort	II
Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Kapitel 1: Einleitung und Motivation	1
1.1 Supramolekulare Chemie als Grundlage für Organisation	1
1.2 Der flüssigkristalline Zustand	6
1.3 Bolapolyphile Verbindungen	10
1.4 Vorarbeiten und Zielstellung.....	14
1.5 Nomenklatur der untersuchten Bolapolyphile.....	18
Kapitel 2: Synthese	19
2.1 Synthese der Zentraleinheiten	19
2.2 Synthese der nicht- bzw. außenfluorierten Tolan-Derivate	22
2.3 Synthese der innenfluorierten Tolane	23
2.4 Synthese der ausgedehnteren polaren Kopfgruppen	24
2.5 Synthese der Bolapolyphile A – E	24
2.6 Abschließende Betrachtungen.....	26
Kapitel 3: Mesomorphe Eigenschaften X-förmiger Bolapolyphile	27
3.1 Fluorierung der äußeren Benzenringe (Publikation A und B)	27
3.2 Fluorierung der inneren Benzenringe.....	36
3.3 Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen AX12	46
3.4 Zwischenfazit	48
Kapitel 4: Mesomorphe Eigenschaften sternförmiger Bolapolyphile.....	51
4.1. Schrittweise Einführung von verzweigten Alkylketten	51
4.2 Verbindungen mit zwei identisch verzweigten lateralen Alkylketten (Publ. C + D)....	56
4.3 Kernfluorierung der Verbindungen CH_m/m	66
4.4 Variation der polaren Endgruppen (Publikation C)	80
Kapitel 5: Bolapolyphile mit verschieden verzweigten Alkylketten.....	85
5.1 Die Verbindungen DH_m/n	86
5.2 Die Verbindungen EH_m/n	101
5.3 Zusammenfassung der Verbindungsklassen D und E	105

Kapitel 6: Zusammenfassung der Ergebnisse107

Kapitel 7: Experimenteller Teil113

7.1 Charakterisierungsmethoden 113

7.2 Synthetischer Teil..... 128

7.3 Analytische Daten der Bolapolyphile A – E 133

8 Literaturverzeichnis.....167

Anhang

An-1 Publikationen

An-2 Zusätzliche Tabellen

An-3 Analytische Daten der Vorstufen

Publikationsliste

Konferenz- und Workshopbeiträge

Lebenslauf

Eidesstattliche Erklärung

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzungen für Reagenzien und Lösungsmittel

DMSO.....	Dimethylsulfoxid	DCM.....	Dichlormethan
DMF.....	Dimethylformamid	THF.....	Tetrahydrofuran
PPTS.....	<i>p</i> -Pyridiniumtoluensulfonat	Pd/C.....	Palladium auf Aktivkohle
Et ₂ O.....	Diethylether	Pd(OH) ₂ /C.....	Palladiumhydroxid auf Kohle
THP.....	Tetrahydropyran	AcOH.....	Essigsäure

Abkürzungen für Mesophasen

LC.....	Flüssigkristall, flüssigkristallin
Cr.....	kristalline Phase
Iso.....	isotrope Phase
N.....	Nematische Mesophase
SmA.....	smektische A-Phase
Col _{hex}	hexagonal kolumnare Mesophase mit dreieckigen prismatischen Zellen
Col _{hex} ^T	hexagonal kolumnare Mesophase mit geneigter Molekülanordnung
Col _{hexG}	hexagonal kolumnare Mesophase mit dodekagonalem Supertiling
Col _{squ}	kolumnare Mesophase mit quadratisch prismatischen Zellen
Col _{squ} ^T	quadratisch kolumnare Mesophase mit geneigter Molekülanordnung
M.....	strukturell unbekannte Mesophase
Cub.....	Mesophase mit kubischer Symmetrie
HT-Phase.....	Hochtemperaturphase
LT-Phase.....	Tiefemperaturphase

Abkürzungen für NMR-Spektren

δ.....	chem. Verschiebung
s.....	singulett
d.....	dublett
dd.....	dublett von dubletts
t.....	triplett
pt.....	pseudo-triplett

Abkürzungen für Atomgruppen

Tos.....	Tosylat
EO.....	Ethylenoxid
Bzl.....	Benzyl-Gruppe
TMS.....	Trimethylsilyl-Gruppe
TiPS.....	Triisopropylsilyl-Gruppe
Ac.....	Acetyl-Gruppe

Abkürzungen der verwendeten Methoden

XRD.....	<i>X-Ray diffraction</i> (Röntgenbeugung)
SAXS.....	<i>small angle X-ray scattering</i> (Kleinwinkelstreuung)
WAXS.....	<i>wide angle X-ray scattering</i> (Weitwinkelstreuung)
GISAXS.....	<i>grazing-incidence small angle X-ray scattering</i>
POM.....	Polarisationsmikroskopie
DSC.....	Dynamische Differenzkalorimetrie

Abkürzungen für strukturelle Parameter

a, b	Gitterparameter der jeweiligen Mesophasen
V_{Mol}	Molekülvolumen
V_{Zelle}	Volumen der kristallographischen Einheitszelle
h	Höhe der kristallographischen Einheitszelle
h_{tilt}	korrigierte Höhe der Einheitszelle bei geneigter Organisation der Moleküle in den Kolumnenwänden
n_{Zelle}	Anzahl der Moleküle je kristallographischer Einheitszelle
n_{Wand}	Anzahl der Moleküle je Wandsegment der Wabenstruktur
$n_{\text{Bündel}}$	Anzahl der Moleküle je bündelartiger Organisation innerhalb der <i>rod-bundle</i> -artigen kubischen Mesophasen
β	Innerhalb der kolumnaren Phase eingeschlossener Winkel zwischen OPE-Stäbchen und der Normalen zur Kolumnenlängsachse
φ	Innerhalb der kolumnaren Phase eingeschlossener Winkel zwischen OPE-Stäbchen und der Kolumnenlängsachse

Sonstige Abkürzungen

HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
Δn	Doppelbrechung	ED	Elektronendichte
GUV	<i>giant unilamellar vesicle</i>	OPE	Oligo(<i>p</i> -phenylenethinylen)
abs.	absolut	Ref.	Referenz
WW	Wechselwirkungen	Bez.	Bezeichnung
Publ.	Publikation	UK	Umkristallisation
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholin	Smp.	Schmelzpunkt
DFT	Dichtefunktionaltheorie		

1

EINLEITUNG UND MOTIVATION

“The fact about science, is that everyone who has made a serious contribution to it is aware, or very strongly suspects, that the world is not only queerer than anyone has imagined, but queerer than anyone can imagine. This is a most disturbing thought, and one flees from it by stating the exact opposite”^[1]

J. B. S. HALDANE

Dies schrieb der theoretische Biologe John Burdon Sanderson HALDANE in einem Brief an den englischen Poeten Robert GRAVES.^[1] Er nimmt damit indirekt Bezug auf die Komplexität der Entstehung des Lebens und der Materie, welche eine der fundamentalsten Fragen der Menschheit ist.^[2-7]

Die Entwicklung von Ordnung aus einem scheinbar chaotischen System ist ein zentraler Vorgang, welcher auch in der heutigen Zeit noch nicht vollständig verstanden ist. Es besteht jedoch Einigkeit darüber, dass spontane, selbstorganisierende Vorgänge dabei eine tragende Rolle eingenommen haben müssen.^[8] Dies wirft die Frage nach den Triebkräften der freiwilligen Zusammenlagerung von Materie auf, da immerhin Planeten und selbst hoch komplexe biomolekulare Verbindungen, wie die DNA, gebildet wurden. Die supra-molekulare Chemie liefert dafür verschiedene interessante und faszinierende Ansatzpunkte, welche Bestandteil vieler interdisziplinärer Forschungsgebiete sind. Vor allem der molekularen Erkennung und darauf aufbauend der freiwilligen Assemblierung gleich- und verschiedenartiger Moleküle (Self-Assembly) auf Grundlage intra- und intermolekularer Wechselwirkungen kommt dabei ein hoher Stellenwert zu. Paradebeispiele zur Untersuchung supramolekularer Phänomene stellen flüssigkristalline Systeme dar, da diese Ordnung und Fluidität vereinen und zusätzlich auf äußere Stimuli (Temperatur, elektrisches Feld) reagieren können.^[9] Diese besonderen Eigenschaften eröffnen ein breites Anwendungsspektrum für solche Systeme. Zu nennen sind dabei insbesondere die zahlreichen Anwendungen in der Displaytechnologie und der Unterhaltungselektronik. Aber auch in anderen Bereichen, wie der Temperatursensorik (LC-Thermometer), elektro-optischen^[10,11] und photovoltaischen^[12] Applikationen finden flüssigkristalline Systeme zahlreiche Anwendung. Dies zeigt das enorme Potential solcher, erstmals 1888 von REINITZER beschriebenen, Verbindungen.^[13-15]

1.1 Supramolekulare Chemie als Grundlage für Organisation

Die spontane Organisation von zwei oder mehr Molekülen auf Grundlage nicht-kovalenter WW wird als supramolekulare Chemie bezeichnet. Dabei gilt allgemein, dass nicht-kovalente WW schwächer sind als kovalente Bindungen.^[16] Es existiert eine Vielzahl intermolekularer Interaktionen, welche supramolekulare Aggregate stabilisieren können und gemäß ihrer Charakteristika in elektrostatische (Coulomb-WW, π - π -WW, Wasserstoff-

brückenbindungen) und Dispersions-WW (LONDON-Kräfte) eingeordnet werden. Auch der hydrophobe Effekt kann eine Rolle spielen.^[16] Einen zentralen Stellenwert bei der Generierung neuer funktioneller Aggregate nimmt, wie bereits erwähnt, die molekulare Erkennung ein. Diese funktioniert vereinfacht nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip und führt sehr selektiv zu exakt definierten Assoziaten.^[6,7] Grundlegend für die spontane Zusammenlagerung von Molekülen ist dabei sowohl ein enthalpischer, als auch ein entropischer Effekt. Der enthalpische Effekt beruht auf der Ausbildung günstiger intermolekularer WW zwischen zwei oder mehreren Molekülen, wodurch die Gesamtenergie des Systems verringert wird. Simultan erfolgt durch die Zusammenlagerung von mehreren Molekülen eine Verringerung der Entropie, da diese in größeren Aggregaten fixiert werden und so viele Freiheitsgrade der vormals frei beweglichen Moleküle verloren gehen. Besonderes Augenmerk kommt dabei der Translations- und der Konformationsentropie zu.^[17] Die supramolekulare Chemie kann demzufolge als Zusammenspiel zwischen enthalpischen und entropischen Effekten aufgefasst werden.

Die Stabilisierung funktioneller Aggregate ist jedoch meist nicht exklusiv auf einen Typ zwischenmolekularer WW beschränkt, sondern oft führt das Zusammenwirken mehrerer ähnlicher oder verschiedener WW zur gegenseitigen Verstärkung (Kooperativität).^[18] In diesem Zusammenhang sollen zunächst die in dieser Arbeit dominanten zwischenmolekularen Interaktionen genauer vorgestellt werden. Die betrachteten Moleküle kombinieren dabei prinzipiell unpolare, stäbchenförmige Einheiten und polare Gruppen. Die dominierenden WW innerhalb der gebildeten supramolekularen Aggregate sind daher vor allem stabilisierende Dispersions-, π - π -WW und Wasserstoffbrückenbindungen.

1.1.1 Dispersions-Wechselwirkungen

Dispersions-WW, auch VAN-DER-WAALS-WW (vdW-WW) genannt, sind eine besondere Form der Dipol-Dipol-WW und generell schwache nicht-kovalente WW ($\approx 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen zwei oder mehreren Molekülen.^[16] Die vdW-WW setzen sich dabei aus drei verschiedenen Bestandteilen zusammen: KEESOM-WW, DEBYE-WW und den LONDONSchen Dispersionswechselwirkungen, wobei im Folgenden ausschließlich die LONDONSchen Dispersions-WW im Fokus stehen sollen. Es handelt sich dabei um die attraktive Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen bei geringem Abstand (r^{-6}). Dies ist innerhalb dieser Arbeit insbesondere bei der Selbstorganisation π -konjugierter Stäbchen von großer Bedeutung. Grundvoraussetzung stellt eine entsprechende Polarisierbarkeit des Moleküls dar.^[19,20] Bei Annäherung von zwei unpolaren Molekülen kommt es zu Fluktuationen innerhalb der Elektronendichteverteilung, welche zur Ausbildung eines positiven und eines negativen Ladungsschwerpunktes führen (Abb. 1-1). Dies ist grundlegend für eine Anziehung der beiden Moleküle, wobei die Stärke der induzierten Dipol-Dipol-WW maßgeblich von der Größe der Polarisierbarkeit abhängt.

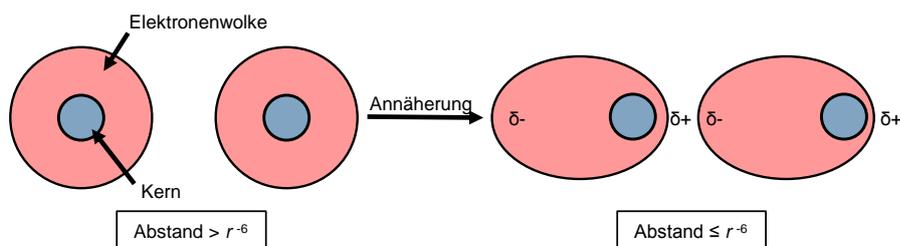


ABBILDUNG 1-1: Die LONDONSchen Dispersions-WW. Bei Annäherung zweier unpolarer Moleküle erfolgt eine Deformation der Elektronenwolke, was zur Induzierung eines Dipols führt. Die elektronenreichen Elektronenwolken (rot) wechselwirken mit den elektronenarmen positiven Kernen (blau) benachbarter Atome bzw. Moleküle.

Eine genaue Analyse der Organisation stäbchenförmiger Moleküle zeigt eine bevorzugte parallele Anordnung dieser entlang deren Längsachsen. Diese Parallelordnung kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen auf einen sterischen Effekt und zum anderen auf die Anisotropie der Polarisierbarkeit. Beim Mischen von stäbchenförmigen Molekülen erfolgt allein auf Grund ihrer Geometrie eine Parallelausrichtung entlang deren Längsachsen (sterischer Effekt). Durch die gebildete dichteste Packung werden gleichzeitig freie Volumina auf ein Minimum reduziert.^[21,22] Diese WW sind jedoch nur kurzreichweitig. Um eine Orientierungsfernordnung der Stäbchen zu erhalten ist die Anisotropie der Polarisierbarkeit maßgebend. So weisen stäbchenförmige Moleküle entlang ihrer Längsachse generell eine größere Polarisierbarkeit als entsprechend senkrecht dazu auf. Als Resultat erfolgt hier eine langreichweitige nahezu parallele Anordnung der Stäbchen. Dies wird vor allem bei der Betrachtung nematischer Phasen deutlich, da dort die Orientierungsfernordnung eine zentrale Rolle einnimmt. Selbst für gänzlich unpolare stäbchenförmige Moleküle können nematische Mesophasen beobachtet werden, was auf die, durch langreichweitige Dispersions-WW induzierte, Orientierungsfernordnung zurückzuführen ist (MAIER-SAUPE-Theorie).^[23,24]

Die Ausbildung von Dispersions-WW ist enthalpisch begünstigt und führt z.B. für die WW von zwei *all-trans* organisierten C₂₂-Ketten zu einer Bindungsstärke im Bereich einer schwachen kovalenten Bindung. Dies zeigt eindrucksvoll die große Bedeutung der meist unterschätzten Dispersions-WW für die Ausbildung und vor allem die Stabilisierung von supramolekularen Aggregaten.

1.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen stellen die wichtigsten nicht-kovalenten Wechselwirkungen in supramolekularen Systemen dar. Diese besondere Form der Dipol-Dipol-WW wird hauptsächlich zwischen einem Protonen-Akzeptor und einem Protonen-Donor ausgebildet. Wasserstoffbrücken-Donoren zeichnen dabei im Allgemeinen durch eine kovalente Verknüpfung eines Wasserstoff-Atoms und eines elektronegativen Atoms (Sauerstoff, Stickstoff, Fluor) aus, wohingegen Wasserstoffbrücken-Akzeptoren über freie Elektronenpaare verfügen. Bei der Wechselwirkung des positivierten Wasserstoff-Atoms mit einem freien Elektronenpaar eines elektronegativen Atoms ergibt sich zum einen ein, durch die Interaktion verursachter, Enthalpiegewinn und zum anderen ein, durch die Einschränkung der Translations-, sowie der Konformationsfreiheit verursachter, Entropieverlust. Der Entropieverlust muss durch den Enthalpiegewinn entsprechend kompensiert werden, was zu verschiedenen großen Wasserstoffbrücken-Netzwerken führt.^[17] Die Größe der Netzwerke

kann dabei auf die Struktur des Wasserstoffbrücken-Donors bzw. -Akzeptors zurückgeführt werden, wobei sich prinzipiell zwei Fälle unterscheiden lassen. Zum einen kann die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke unter Beteiligung von π -Bindungen (π -kooperative Wasserstoffbrücken-Bindung) und zum anderen unter Beteiligung von ausschließlich σ -Bindungen (σ -kooperative Wasserstoffbrücken-Bindung) erfolgen.

Die Ausbildung σ -kooperativer H-Brücken erfolgt durch Substrate, welche eine direkte Verknüpfung des H-Brücken-Akzeptors mit dem -Donor, über eine relativ frei bewegliche σ -Bindung, aufweisen (z.B. -OH). Die Ausbildung der H-Brücke führt zu einem Entropieverlust, welcher nicht durch den Enthalpiegewinn kompensiert werden kann. Durch die Polarisierung des Wasserstoff-Atoms ergibt sich jedoch ein zusätzlicher Enthalpiegewinn, welcher mit steigender Größe des Netzwerkes zunimmt (kooperativer Effekt). Für geeignet große H-Brückennetzwerke kann der Entropieverlust demzufolge kompensiert werden, was z.B. bei Wasser oder Alkoholen zu ausgeprägten entropisch begünstigten Netzwerkstrukturen führt (Abb. 1-2a,b).

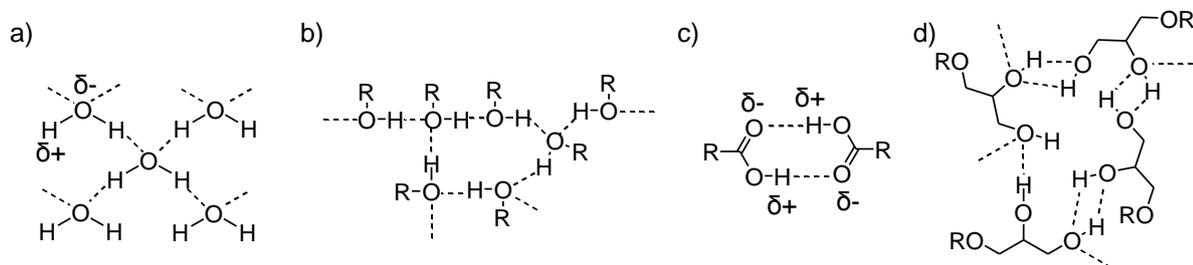


ABBILDUNG 1-2: Wasserstoffbrückenstabilisierte Aggregate verschiedener Stoffklassen. Wasserstoffbrückennetzwerke von a) flüssigem Wasser und b) primären Alkoholen. c) Dimer-Struktur von Carbonsäuren. d) Netzwerkstruktur von mehrwertigen Alkoholen am Beispiel eines Glycerol-Derivats. Die gestrichelte Linie repräsentiert jeweils die H-Brücke.

Die Ausbildung π -kooperativer H-Brücken erfolgt durch Substrate, welche eine relativ starre π -Bindung zwischen Donor und Akzeptor aufweisen (z.B. Carbonsäuren). Diese relativ fixierte Donor-Akzeptor-Struktur führt bei Ausbildung der nicht kovalenten H-Brücken zu einem geringeren Entropieverlust. Dieser kann hier bereits z.B. durch die Zusammenlagerung von zwei Carbonsäure-Moleküle kompensiert werden (Abb. 1-2c). Hier liegt demzufolge ein enthalpisch getriebener Vorgang vor.

Innerhalb dieser Arbeit lag der Fokus vor allem auf ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerken von Glycerol-Kopfgruppen. Diese zeigen die Ausbildung σ -kooperativer Wasserstoffbrücken-Netzwerke (Abb. 1-2d) und führen zu einer definierten Strukturbildung der supramolekularen Aggregate (Schichtstrukturen, Säulenstrukturen etc.).

1.1.3 π - π -Wechselwirkungen

π - π -Wechselwirkungen gehören zu den wichtigsten zwischenmolekularen Wechselwirkungen beim Design supramolekularer Systeme. Generell können dabei zwei Arten unterschieden werden: 1) Kation- π -WW und 2) Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten π -Systemen. Kation- π -WW spielen vor allem bei metallorg. Verbindungen, wie Ferrocenen, und der Erkennung von quaternären Ammoniumsalzen, wie z.B. Cholin, eine Rolle.^[25-27] Der Fokus soll jedoch auf der WW zwischen zwei π -Systemen liegen.

Prinzipiell existieren zwei verschiedene Möglichkeiten der WW zwischen benachbarten π -Systemen: *face-to-face* oder *edge-to-face*. Bei der *face-to-face* Anordnung wechselwirkt das

positivierte σ -Gerüst eines Aromaten mit den Elektronenwolken eines benachbarten Aromaten. Dies führt zu einem definierten Abstand beider Benzene von 0.35 nm. Als Folge wird die freie Rotationsfähigkeit um die Moleküllängsachse eingeschränkt, was zu π -Stapel-WW (π -stacking) führt und bevorzugt von elektronenarmen, Akzeptor-substituierten Aromaten ausgebildet wird (Abb. 1-3a).^[28-33] Eine weitere Variante stellt die *edge-to-face* Anordnung dar, bei welcher ein Wasserstoffatom eines Benzenrings senkrecht zum π -System eines anderen steht und mit diesem interagiert (Abb. 1-3b). Dies kann als besondere Form der H-Brückenbindung aufgefasst werden, welche insbesondere bei der WW elektronenreicher, Donor-substituierter Aromaten auftritt.^[28]

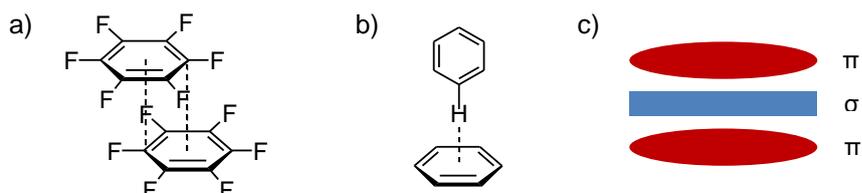


ABBILDUNG 1-3: Wechselwirkungen verschiedener Benzenderivate. a) *face-to-face* Anordnung elektronenarmer, fluorierter Benzene und b) *edge-to-face* Anordnung elektronenreicher Benzene. c) π -Elektronenwolken (rot) und σ -Gerüst (blau) des Benzens. (rot – elektronenreich, blau – elektronenarm).

Liegen Akzeptor- und Donor-substituierte Aromaten nebeneinander vor, erfolgt eine nicht versetzte *face-to-face* Anordnung dieser in einem sog. Sandwichaggregat (Abb. 1-4c).

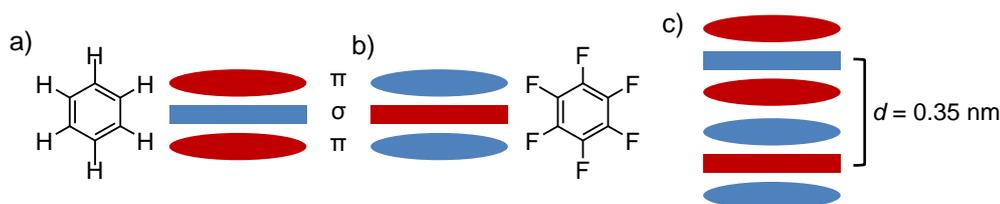


ABBILDUNG 1-4: Oberflächenpotential von a) Benzen und b) Hexafluorobenzen. c) Beim Mischen von Benzen und Hexafluorobenzen wird c) eine parallele Anordnung (Sandwichaggregat) der aromatischen Systeme begünstigt.

Generell tragen π - π -WW einen großen Teil zur Erzeugung und Stabilisierung exakt definierter supramolekularer Strukturen bei.^[34,35] Innerhalb dieser Arbeit ist primär die Untersuchung der WW von elektronenreichen, nichtfluorierten mit elektronenarmen, fluorierten Aromaten und somit der Einfluss starker π - π -WW auf das Mesophasenverhalten von Bedeutung.

1.1.4 Inkompatibilität und Nanophasenseparation

Die Kombination verschiedener molekularer Segmente, welche zur Ausbildung verschiedener intermolekularer WW befähigt sind, stellt die Frage nach deren Mischbarkeit bzw. Kompatibilität. Veranschaulichen lässt sich dieser Sachverhalt anhand der Phasentrennung lipophiler und hydrophiler Flüssigkeiten. Während in unpolaren Flüssigkeiten Dispersions-WW (Polarisierbarkeit) eine zentrale Rolle einnehmen, dominieren in polaren Flüssigkeiten zumeist polare elektrostatische WW, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen. Beim Mischen beider Flüssigkeiten kann so eine makroskopische Phasenseparation dieser unter Ausbildung einer Phasengrenze festgestellt werden. Die Inkompatibilität beider Flüssigkeiten kann dabei z.B. auf die Unterbrechung des Wasserstoffbrückennetzwerkes an der Grenzfläche

zurückgeführt werden, da zwischen unpolaren und polaren Molekülen keine H-Brücke aufgebaut werden kann.

Dieses Prinzip lässt sich auf amphiphile Systeme, welche eine kovalente Verknüpfung polarer und unpolarer Segmente aufweisen, übertragen. Dabei kann ebenfalls eine Separation beider Segmente in verschiedene Domänen gleicher Polarität beobachtet werden. Auf Grund der kovalenten Verknüpfung der inkompatiblen Segmente kann jedoch keine makroskopische, sondern lediglich eine lokale Phasenseparation auf der nm-Skala (Nanophasenseparation) erfolgen. Dies kann auch in der Ausbildung einer Positionsfernordnung in ein, zwei oder drei Raumrichtungen resultieren.

Neben der polar/apolar-Inkompatibilität können Unverträglichkeiten auch zwischen rigiden und flexiblen Elementen vorliegen, wobei insbesondere die sog. „hart-weich“-Inkompatibilität einen Sonderfall darstellt. Diese liegt beispielsweise zwischen Alkyl- (R_H) und perfluorierten Ketten (R_F) vor und kann auf die unterschiedliche Polarisierbarkeit beider Ketten zurückgeführt werden. Neben der Polarisierbarkeit kann die rigid/flexibel-Inkompatibilität auch anhand der Flexibilität der verschiedenen Ketten veranschaulicht werden. So nimmt diese innerhalb der Reihe Ethylenoxid (EO), Alkylkette (R_H), perfluorierte Kette (R_F) von EO zu R_F ab.^[36] Ein interessantes Beispiel stellt in diesem Zusammenhang, das von HYDE et al. beschriebene sternförmige Polyphil **P1**, ohne rigide Einheit und mit je einer EO-, semiperfluor- und Kohlenwasserstoffkette, dar (Abb. 1-5). Beim Mischen des Polyphils **P1** mit Wasser konnte die Ausbildung einer lyotropen hexagonal kolumnaren Mesophase beobachtet werden, wobei die drei verschiedenen Ketten (R_H , R_F und EO) in verschiedenen Nanodomänen segregieren.^[37]

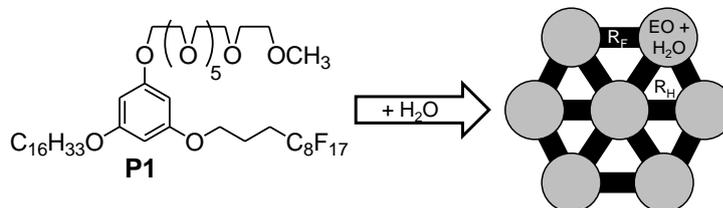


ABBILDUNG 1-5: Lyotropes Mesophasenverhalten des Polyphils **P1** mit insgesamt drei inkompatiblen Ketten.^[37]

Es wird deutlich, dass das Konzept der Inkompatibilität maßgeblich zur gezielten Struktur- bildung beitragen kann. Innerhalb dieser Arbeit wurde dieses Konzept auf stäbchenförmige Verbindungen übertragen, wobei generell eine kovalente Verknüpfung polarer und unpolarer, sowie rigider und flexibler Molekülsegmente vorlag. Zentrale Zielstellung war nun die Untersuchung der Selbstorganisation solcher Verbindungen im flüssigkristallinen Zustand.

1.2 Der flüssigkristalline Zustand

Zwischen dem festen und dem flüssigen Aggregatzustand existieren oft zusätzliche Mesophasen. Zeigen diese sowohl anisotrope Eigenschaften, infolge einer kristallähnlichen Positions- und Orientierungsfernordnung, sowie eine Fluidität und somit eine Verknüpfung von Eigenschaften des festen und des flüssigen Aggregatzustandes, ist die Rede von sog. flüssigkristallinen Phasen (LC-Phasen).^[13] Diese einzigartigen Attribute der spontan selbstorganisierenden, supramolekularen Systeme bieten mannigfaltige Anwendungsmöglichkeiten innerhalb der Materialwissenschaften (Abb. 1-6).^[38]

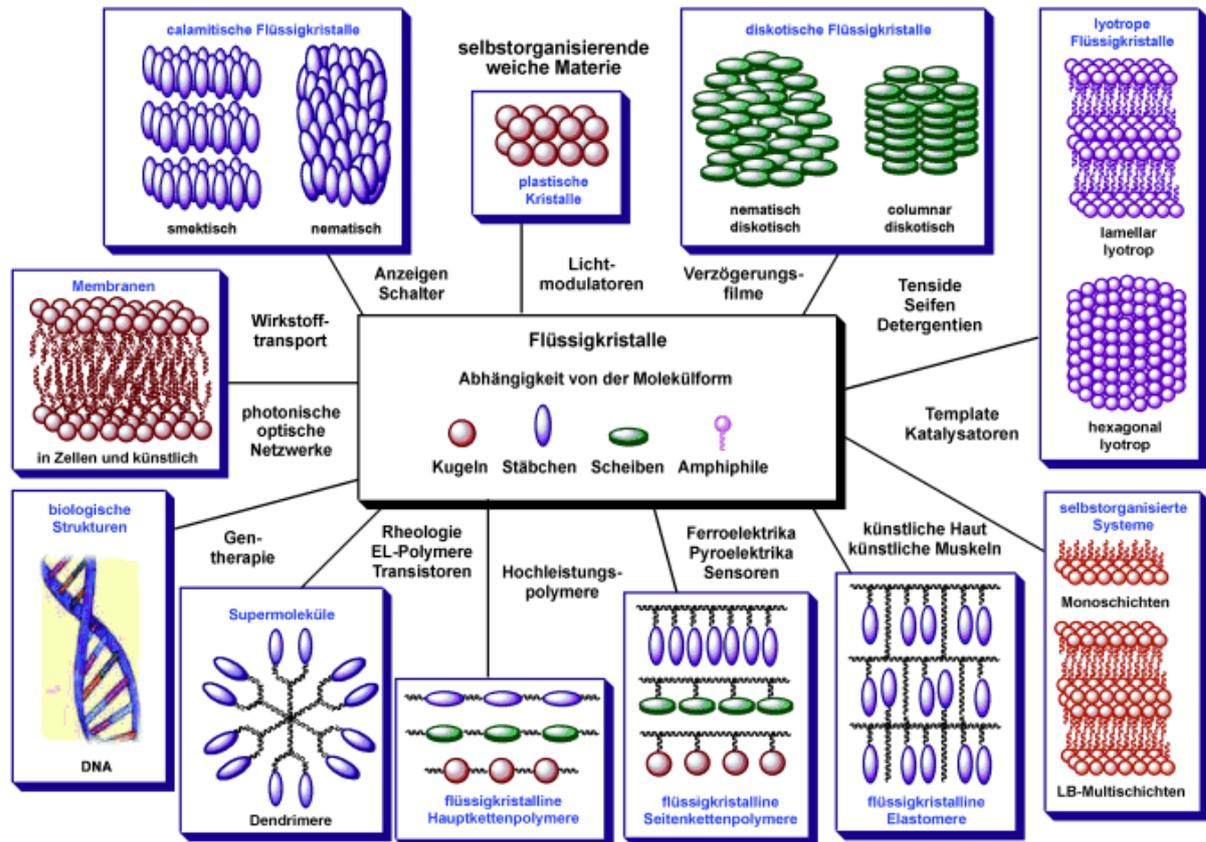


ABBILDUNG 1-6: Die Vielfalt flüssigkristalliner Systeme und deren breites Anwendungsspektrum. Adaptiert aus Ref. [39]. Verwendung mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY and SONS Verlags (Lizenznummer: 4296930596858).

Im Allgemeinen lässt sich die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen auf zwei Konzepte zurückführen – Formanisotropie und Amphiphilie. Die molekulare und geometrische Struktur von mesomorphen Materialien, beschrieben durch die Formanisotropie, kann als anisotrope Ausdehnung des entsprechenden Mesogens in alle drei Raumrichtungen angesehen werden. Die Gestalt des Mesogens zieht dabei verschiedene stabilisierende Dispersionswechselwirkungen und destabilisierende Abstoßungskräfte nach sich (siehe Abschnitt 1.1.1). Formgebend ist in den meisten Fällen eine aromatische Einheit, welche eine parallele Anordnung der Längsachsen der Mesogene begünstigt. Dies führt zu einer Orientierungsfernordnung und zu einer Anordnung der aromatischen Einheiten entlang eines sog. Direktors \hat{n} . Liegt ausschließlich eine Orientierungsfernordnung vor, handelt es sich um nematische Mesophasen (N). Diese Art der Mesophase kann bevorzugt von „nicht-amphiphilen“, stäbchenförmigen (kalamitischen) Verbindungen ausgebildet werden, ist darüberhinaus aber auch für scheibenförmige (diskotische) Moleküle bekannt.^[40] Auch weitere Molekülgeometrien sind hinlänglich ihrer mesomorphen Eigenschaften untersucht worden. So konnten für sanidische^[41] (brettförmige), gebogene^[10] (*bent-core*), ankerförmige^[42] oder auch V-förmige^[43] Mesogene eine Vielzahl flüssigkristalliner Mesophasen detektiert werden, in denen neben der Orientierungsfernordnung zusätzlich eine Positionsfernordnung in ein, zwei oder drei Raumrichtungen vorliegt. Sind diese anisometrischen Mesogene mit hinreichend langen Alkylketten verknüpft, resultiert eine molekulare Amphiphilie.

Im Gegensatz zur Formanisometrie handelt es sich bei dem Konzept der Amphiphilie um eine kovalente Verknüpfung von mindestens zwei chemisch und/oder geometrisch inkompatiblen Segmenten innerhalb eines Moleküls. Mögliche Kombinationen sind polar/apolar, rigide/flexibel oder aromatisch/aliphatisch. Es erfolgt eine Separation der, über unterschiedliche intermolekulare WW interagierenden und somit nicht mischbaren, verschiedenen molekularen Bestandteile in separate Nanodomänen (Abschnitt 1.1.4). Durch die Entmischung auf molekularer Ebene wird eine Positionsfernordnung induziert, wobei die Anordnung der Nanodomänen auf einem periodischen Gitter in ein (smektisch), zwei (kolumnar) oder drei Raumrichtungen (kubisch) erfolgen kann.^[44] Zwischen polaren und unpolaren Domänen werden Grenzflächen ausgebildet, wobei im Allgemeinen gilt, dass jedes System bestrebt ist die Grenzflächen und somit die Grenzflächenenergie zu minimieren.^[45] Dies führt zur Ausbildung von größtmöglichen Domänen. Eine Steuerung der Grenzflächen ist über die jeweiligen Volumenanteile der beiden inkompatiblen Segmente möglich und führt für nahezu gleiche Volumenanteile zur Ausbildung lamellarer Mesophasen (smektische Mesophase – Sm, flache Grenzflächen). Diese zeichnen sich durch eine alternierende Anordnung inkompatibler Schichten aus. Bei einer Krümmung der Grenzflächen, ausgelöst durch die Vergrößerung eines Segmentes, kann die Ausbildung bikontinuierlich kubischer (Cub_{bi}) und kolumnarer (Col) Mesophasen beobachtet werden, welche als Organisationen von Säulen bzw. Netzwerken in einem Kontinuum betrachtet werden können.^[46] Bei einem starken Ungleichgewicht zwischen beiden molekularen Segmenten ist auch der Erhalt von sphäroidisch kubischen Strukturen (Cub) möglich.^[47,48] Literaturbekannte Beispiele stellen in diesem Zusammenhang die von BORISCH et al. etablierten Polyhydroxy-Verbindungen dar (Abb. 1-7).^[45]

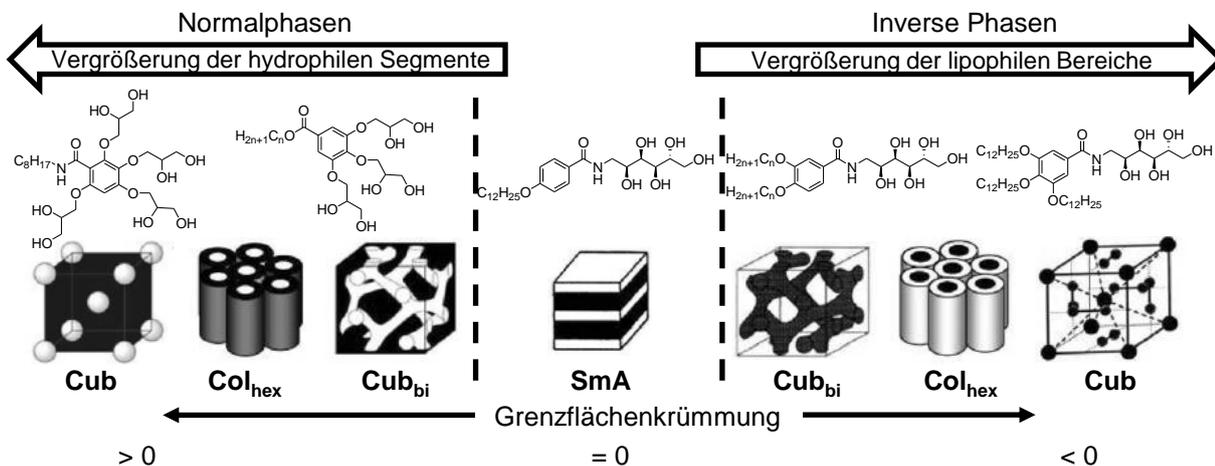


ABBILDUNG 1-7: Das Mesophasenverhalten binärer Amphiphile. Gezeigt anhand der von BORISCH et al. dargestellten Polyhydroxyverbindungen. Entnommen aus Ref. [44] und entsprechend modifiziert. Verwendung mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY and SONS Verlags (Lizenznummer: 4296951434415).

Die Polyhydroxyverbindungen weisen ein polares und ein unpolares Segment auf, wobei je nach Größe der polaren bzw. der unpolaren Anteile das Vorzeichen der Grenzflächenkrümmung beeinflusst werden kann. Für eine Vergrößerung des polaren Anteils können Mesophasen vom „Normaltyp“ (positives Vorzeichen, starke kohäsive WW im Kontinuum) und für eine Vergrößerung des unpolaren Anteils Mesophasen vom „inversen“ Typ (negatives Vorzeichen, große kohäsive WW in den Netzwerken) erhalten werden. Dies gilt

auch für Verbindungen mit rigid/flexibel-Inkompatibilität (*polycatenare* Systeme), sowie Verbindungen mit sowohl Kohlenwasserstoff- als auch Perfluoralkylketten.^[49-51]

Die beschriebene Nanophasenseparation von zwei „unverträglichen“ molekularen Segmenten oder Blöcken ist ein generelles Phänomen und ist nicht auf niedermolekulare amphiphile Systeme beschränkt. So können auch für Makromoleküle, wie Block-Copolymere, mikroskopische Entmischungen beobachtet werden, was in diesem Fall, auf Grund der größeren Domänen, als Mikrophasenseparation bekannt ist.^[52-55] Es gelten jedoch die gleichen Prinzipien der niedermolekularen amphiphilen Verbindungen, wobei auch die beobachtete Phasensequenz analog ist. Im Folgenden sollen jedoch flüssigkristalline Verbindungen weiter im Fokus stehen.

Die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen kann für mesogene Verbindungen prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen können geeignete Verbindungen durch Änderung der Umgebungstemperatur einen Phasenübergang in den flüssigkristallinen Zustand zeigen (thermotrope Verbindungen). Eine andere Möglichkeit ist die Ausbildung von Mesophasen durch den Zusatz eines Lösungsmittels (lyotrope Flüssigkristalle). Die Strukturbildung ist dabei sowohl vom Lösungsmittel selbst, als auch von der Temperatur abhängig. Einfachste Vertreter hierfür sind Phospholipide, welche beim Mischen mit Wasser verschiedene konzentrationsabhängige Aggregate, wie Vesikel und Mizellen, ausbilden und als Modellsysteme für Zellmembranen dienen (Abb. 1-8). Auch Lipide zeigen lyotrope Eigenschaften und bilden bei geeigneter Konzentration sowie passendem Lösungsmittel kolumnare und kubische Phasen.^[56] Verbindungen die sowohl thermotropes, als auch lyotropes Phasenverhalten zeigen, werden als amphotrop bezeichnet.^[57] Alle ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen sind jedoch immer als dynamische Gleichgewichtszustände, welche nur unter den jeweiligen gegebenen Bedingungen stabil sind, anzusehen.

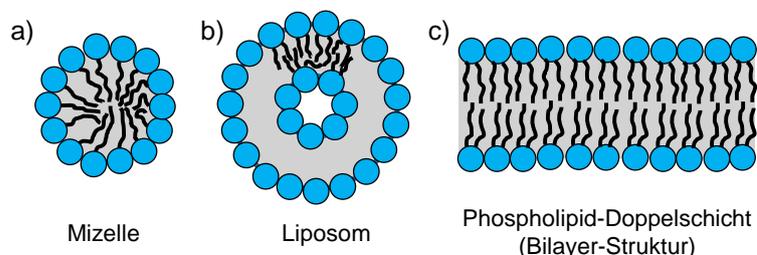


ABBILDUNG 1-8: Ausgewählte lyotrope Phasen von Phospholipiden. In Abhängigkeit der Lösungsmittelkonzentration und der Struktur des Phospholipids erfolgt die Ausbildung von a) Mizellen, b) Liposomen oder c) Doppelschicht-Strukturen.

Um die Konzepte der Amphiphilie und der Formanisometrie zu erweitern, erfolgte die Kombination beider Strukturkonzepte. Dabei wurde die Kombination eines klassischen Amphiphils mit einem stäbchenförmigen Mesogen bevorzugt. Als Resultat konnten lineare Dreiblockmesogene, lateral substituierte Bolapolyphile (BP) und faciale Amphiphile erhalten werden (Abb. 1-9). Alle gebildeten Moleküle beinhalten mindestens drei verschiedene, untereinander inkompatible Strukturelemente, was in einer komplexeren Phasenseparation resultiert und sich somit in der Ausbildung komplexerer Phasenstrukturen widerspiegelt.

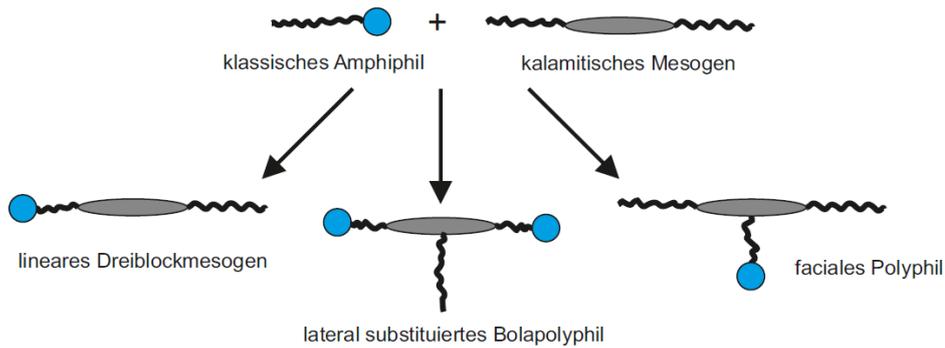


ABBILDUNG 1-9: Drei Kombinationsmöglichkeiten eines klassischen Amphiphils mit einem calamitischem Mesogen.

In dieser Arbeit stehen lateral substituierte Bolapolyphile im Vordergrund, weshalb sich im weiteren Verlauf auf diese fokussiert wird.

1.3 Bolapolyphile Verbindungen

Während Verbindungen mit einer lipophilen Einheit und je einer polaren Gruppe an beiden Enden als sog. bolaamphiphile Systeme bezeichnet werden,^[58] besteht bei bolapolyphilen Molekülen der lipophile Molekülteil aus mindestens zwei inkompatiblen Segmenten. Dies kann z.B. die Inkompatibilität zwischen einem formanisometrischen konjugierten π -System und lateral daran angebrachter lipophiler oder fluorophiler Ketten umfassen. In diesem Zusammenhang wurden Systeme mit stäbchenförmigem, rigidem Grundkörper, polaren Kopfgruppen und lateralen Ketten untersucht.^[9,44]

Dabei ist bekannt, dass die X-förmige Verbindung **P2** mit Bistolan-Grundgerüst und zwei terminal daran angebrachten polaren Carbonsäure-Kopfgruppen (Abb. 1-10a) eine Mesomorphie aus nicht weiter spezifizierten kolumnaren Mesophasen zeigt.^[59] Besonderes Interesse erregten jedoch analoge Verbindungen mit terminalen Glycerol-Kopfgruppen, da diese eine ausgeprägte Mesomorphie aus verschiedensten Mesophasenstrukturen aufweisen.^[60]



ABBILDUNG 1-10: X- bzw. T-förmige Bolapolyphile mit lateralen linearen Alkylketten und terminalen polaren Kopfgruppen. a) X-förmiges Bolapolyphil **P2** mit terminalen Carbonsäuregruppen und c) T-förmiges Bolapolyphil **P3** mit Glycerol-Kopfgruppen.

Interessante Systeme stellen in diesem Zusammenhang die T-förmigen Bolapolyphile **P3**, mit Biphenyl-Grundgerüst, zwei polaren Glycerol-Kopfgruppen und lateraler Alkylkette, dar (Abb. 1-10b).^[60] Diese zeigen in Abhängigkeit der lateralen Alkylkettenlänge eine komplexe Phasensequenz, welche sich ausgehend von lamellaren über kolumnare, bis hin zu kubischen Mesophasen erstreckt (Abb. 1-11). Dies stellt einen interessanten Ansatzpunkt für die systematische Untersuchung der Selbstorganisation bolapolyphiler Systeme dar, weshalb im Folgenden solche Verbindungen detaillierter betrachtet werden.

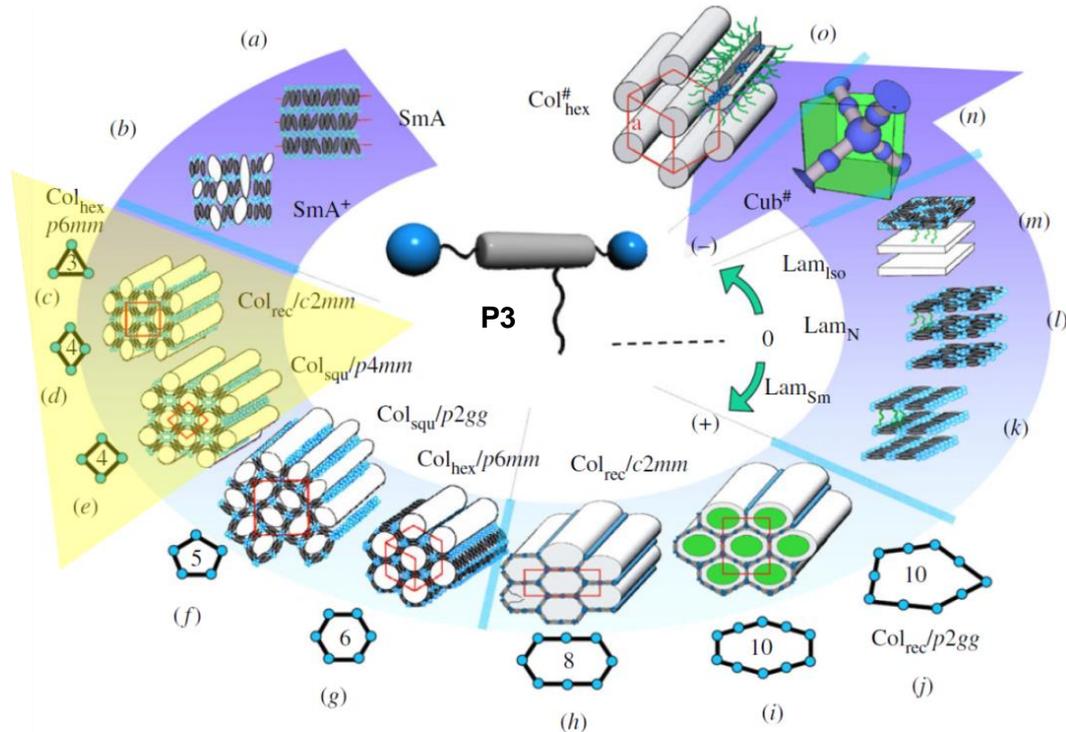


ABBILDUNG 1-11 Kettenlängenabhängiges Mesophasenverhalten T-förmiger Bolapolyphile mit Biphenyl-Grundgerüst. Im Rahmen dieser Arbeit stand vor allem eine detaillierte Untersuchung des Bereichs zwischen Dreieck- und Viereckwabenstruktur im Vordergrund (gelbes Dreieck). Entnommen aus Ref. [60]. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von Herrn Prof. C. TSCHERSKE.

Die Biphenyl-basierten Bolapolyphile **P3** neigen bei kurzen Alkylketten zur Ausbildung nicht geeigneter Schichtstrukturen (SmA), wobei die polaren Kopfgruppen getrennt segregiert von den unpolaren Bestandteilen (Aromaten + Alkylketten) in alternierenden Schichten vorliegen (Abb. 1-11a). Die aromatischen Biphenyl-Einheiten sind dabei bevorzugt parallel zueinander angeordnet und liegen im Durchschnitt senkrecht zur Schichtebene bzw. parallel zur Schichtnormalen.

Ein Anstieg der Alkylkettenlänge führt zu einer verstärkten Segregationstendenz der Alkylketten, da die Inkompatibilität zwischen Aliphatisch und Aromat zunimmt. Es erfolgt die Ausbildung erster unregelmäßiger Domänen, in denen die Alkylketten getrennt von den Aromaten vorliegen, die Schichtstruktur jedoch weitestgehend erhalten bleibt (SmA⁺, Abb. 1-11b).

Bei weiterer Vergrößerung der Kettenlänge findet eine vollständige Segregation der Alkylketten statt, wobei die vorher unregelmäßigen Alkylkettendomänen zu unpolaren Säulen verschmelzen. Dadurch werden die aromatischen Segmente, welche in der SmA-Phase noch parallel zueinander orientiert waren, voneinander separiert. Es resultieren kolumnare Mesophasen (Col), in denen alle drei Kompartimente der Bolapolyphile voneinander entmischt vorliegen. Die kolumnaren Phasen können auch als Zylinderstrukturen, in welchen die rigiden, aromatischen Segmente die Zylinderwände bilden und die unpolaren Säulen der Alkylketten umschließen, beschrieben werden. Die rigiden Segmente liegen dabei senkrecht zur Kolumnenlängsachse vor, weshalb ein Querschnitt durch diese Säulenstruktur zu sog. Wabenstrukturen führt. Stabilisiert wird diese Anordnung durch die ausgedehnten σ -kooperativen Wasserstoffbrückennetzwerke der Glycerol-Kopfgruppen, welche in den polaren Säulen lokalisiert sind und somit die Ecken der jeweiligen Waben bilden. Da es sich um ein zweidimensionales Netzwerk aus Wabenstrukturen handelt, müssen die T-förmigen

Bolapolyphile Rücken an Rücken (*back-to-back*) organisiert sein, um eine entsprechende Füllung benachbarter Waben zu realisieren. Es handelt sich somit um Doppelwandstrukturen. In Abhängigkeit des relativen Platzbedarfs der Alkylketten konnten kolumnare Phasen mit verschiedensten Säulenquerschnitten, wie dreieckige (Col_{hex}), quadratische (Col_{squ}), fünfeckige (Col_{rec}) und hexagonale Wabenstrukturen (Col_{hex}), erzeugt werden (Abb. 1-11c-g).^[61,62]

Eine weitere Verlängerung der Alkylketten resultiert in größeren Waben, bei denen einige oder alle Wände aus endverknüpften Biphenyl-Einheiten bestehen. Daraus resultieren große Zylinderstrukturen aus nicht regulären Fünf- und Sechseckparkettierungen (Abb. 1-11h-j).^[63] Bei weiterer Verlängerung der Alkylketten erfolgt eine Umkehr der Grenzflächenkrümmung. Dies führt beim „Nulldurchgang“ erneut zur Ausbildung lamellarer Strukturen, wobei die Orientierung der aromatischen Segmente, im Vergleich zu den vorher diskutierten SmA-Phasen (Abb. 1-11a), nun interessanterweise senkrecht zur Schichtnormalen bzw. parallel zur Schichtebene ist (Abb. 1-11k-m).^[64]

Für sehr große Kettenlängen erfolgt die Ausbildung kolumnarer und kubischer Phasen, in denen die aromatischen Segmente in bündelartigen Arrangements parallel zur Kolumnenlängsachse angeordnet sind (*rod-bundle* Phasen, Abb. 1-11n-o).^[65–73]

Während eine Verlängerung der Alkylketten im Allgemeinen einen Übergang von dreieckigen zu hexagonalen Waben induziert, zeigt eine Vergrößerung des rigiden aromatischen Gerüsts, vorausgesetzt die Alkylkettenlänge bleibt konstant, den entgegengesetzten Effekt. Für Verbindungen mit lateraler Dodecyl-Kette erfolgt z.B. ein Übergang von hexagonalen (Biphenyle) zu dreieckigen Wabenstrukturen (OPEs), über fünf- (Terphenyle) und vier-eckige (Bistolane) prismatische Zellen (Abb.1-12).^[74–77]

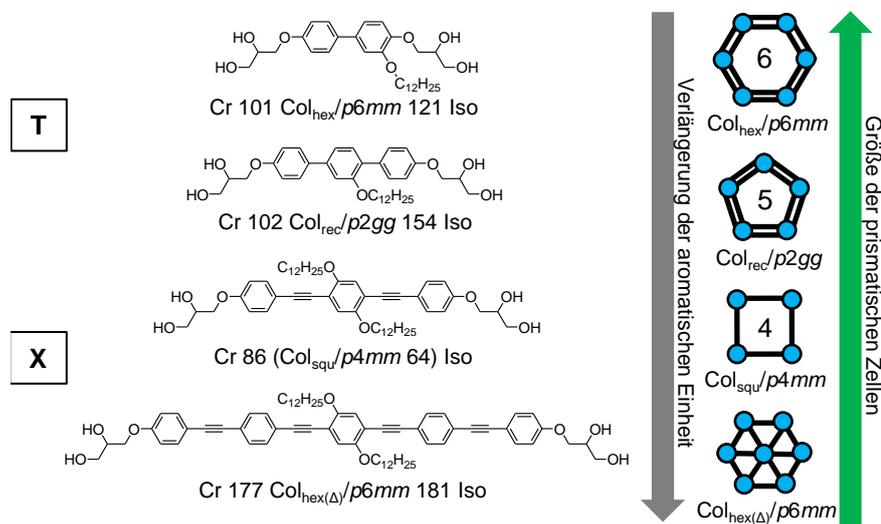


ABBILDUNG 1-12: Einfluss der rigiden Einheit auf die Größe der prismatischen Zellen der Wabenstrukturen. Abkürzungen: $Col_{hex}/p6mm$ – hexagonal kolumnare Phase mit $p6mm$ -Symmetrie und regulären hexagonalen Waben, $Col_{rec}/p2gg$ – rechtwinklig kolumnare Mesophase mit fünfeckigen Waben, $Col_{squ}/p4mm$ – quadratisch kolumnare Mesophase mit quadratischen Waben und $p4mm$ -Symmetrie, $Col_{hex(\Delta)}/p6mm$ – hexagonal kolumnare Mesophase mit $p6mm$ -Symmetrie und Dreieckwabenstruktur. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird $Col_{hex(\Delta)}$ durch Col_{hex} ersetzt.

Die Untersuchung der Selbstorganisation weiterer, längerer rigider Einheiten beschränkte sich vor allem auf die Verwendung X-förmiger Bolapolyphile. Diese zeichnen sich durch die Substitution von Alkylketten auf beiden Seiten des aromatischen Grundgerüsts aus, wodurch

die Doppelwandstrukturen durch Einfachwandstrukturen ersetzt werden. Einfache Wände bedeutet in diesem Fall, dass ausschließlich ein Molekül zwischen zwei Waben lokalisiert und dementsprechend an der Füllung beider Waben beteiligt ist (Abb. 1-13).^[74] Weiterhin bieten X-förmige Bolapolyphile die Möglichkeit zwei gleiche (ternäre Bolapolyphile) oder zwei verschiedene, inkompatible Ketten (R_H , R_F , quaternäre Bolapolyphile) lateral am aromatischen Gerüst anzuknüpfen und somit eine weitere „-philie“ bzw. „-phobie“ in das Molekül einzubringen. Während für gleiche Ketten Strukturen mit identischen Waben erhalten werden, zeigt sich für quaternäre Verbindungen die Ausbildung von Waben verschiedener Geometrie.^[78,79] So konnte für Terphenyl-basierte Bolapolyphile unter anderem die *Kagome*-Parkettierung mit dreieckigen Alkylketten-gefüllten und sechseckigen mit R_F -Ketten gefüllten Waben erhalten werden. Da die verschiedenen Ketten (R_H , R_F) dabei voneinander separiert vorliegen handelt es sich um eine sog. Mehrfarbparkettierung.^[80] Auch Strukturen bestehend aus mehr als zwei unterschiedlich gefüllten Waben sind möglich, falls zusätzlich unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Ketten vorliegen.

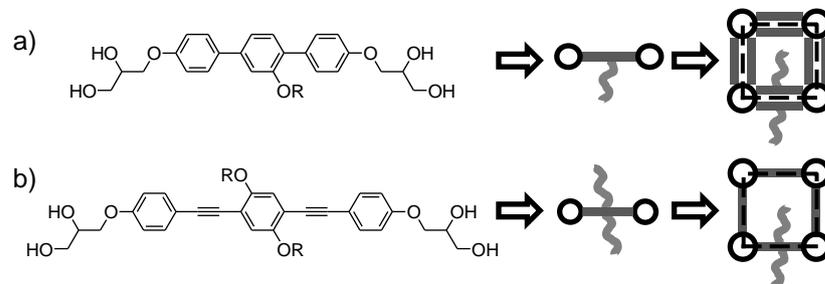


ABBILDUNG 1-13: Effekt der Wanddicke in Abhängigkeit der Molekülgeometrie. Gezeigt sind die Fälle T- und X-förmiger bolapolyphiler Moleküle. a) Doppelwandstrukturen mit *back-to-back* Anordnung T-förmiger Mesogene und b) Einfachwandstrukturen X-förmiger Bolapolyphile.

Innerhalb dieser Arbeit stand die Untersuchung noch längerer X-förmiger Oligo(*p*-phenylenethinyl)-basierter (OPE) Verbindungen im Vordergrund. Das rigide, aromatische System besteht dabei aus fünf Benzenringen, welche über je eine Ethinyl-Einheit miteinander verknüpft sind. Das stäbchenförmige Molekül weist demzufolge eine ausgeprägte π -Konjugation entlang der Längsachse auf. Terminal fand die Anbindung der polaren Kopfgruppen, meistens Glycerol-Einheiten, statt, wohingegen am mittleren Ring zwei Alkylketten auf den entgegengesetzten Seiten des OPE-Gerüsts angebracht wurden (Abb. 1-14).

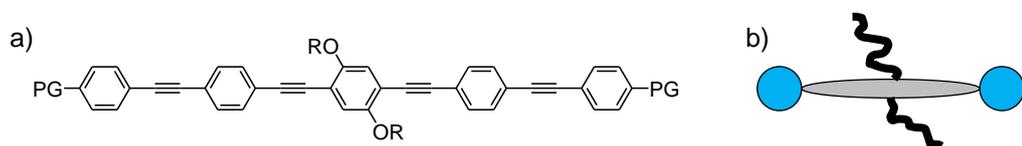


ABBILDUNG 1-14: a) Grundlegende Struktur der untersuchten Oligo(*p*-phenylenethinyl)-Derivate (OPE) mit lateralen Alkylketten verschiedenster Struktur (R) und terminalen polaren Gruppen (PG). b) Vereinfachte Darstellung der π -konjugierten Stäbchen.

Wie in Abb. 1-12 dargelegt, werden durch die Verwendung sehr langer rigider Segmente bevorzugt Dreieck- und Viereck-Parkettierungen ausgebildet, wobei der Fokus dieser Arbeit auf dem Übergangsbereich zwischen beiden Wabenstrukturen liegt. Dieser stellte sich bereits in vorangegangenen Untersuchungen als sehr interessant heraus, da dort komplexe Dreieck-/Viereck-Parkettierungen und auch quasikristalline Strukturen zu erwarten sind.^[81-84]

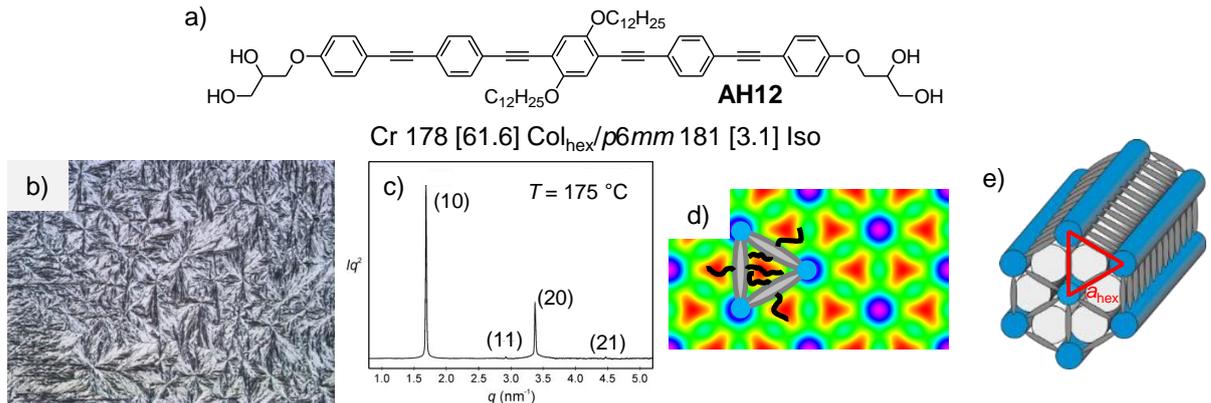


ABBILDUNG 1-16: a) Struktur und Mesophasenverhalten der Verbindung **AH12**. b) Textur der Col_{hex} LC-Phase bei 170 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. c) q -Scan der Kleinwinkelstreuung der Col_{hex} -Phase bei 175 °C. d) Rekonstruierte Elektronendichtekarte und e) dreidimensionales Modell der Dreieckswabenstruktur.

1.4.2 Zielstellung

In Ergänzung zu den bereits geleisteten Vorarbeiten war das Ziel dieser Arbeit die Synthese verschieden variiertes Bolapolyphile und die Einordnung dieser Verbindungen bezüglich deren Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen. Das mesomorphe Verhalten wurde dabei ausschließlich anhand der thermotropen Eigenschaften untersucht.

Ausgehend von Verbindung **AH12** sollte zunächst das Alkylkettendesign variiert werden, wobei sowohl lineare, aber auch verzweigte Ketten verwendet wurden. Eine Variation des mesomorphen Verhaltens sollte nachfolgend klar auf die Alkylkettenlänge oder das Alkylkettenvolumen zurückgeführt werden. Die durchgeführten Strukturvariationen beschränkten sich jedoch nicht ausschließlich auf die lateralen Alkylketten, sondern schlossen auch das aromatische Grundgerüst (Einführung von Fluor-Atomen) und die polaren Segmente (Einführung von EO-Spacern) mit ein (Abb. 1-17). Die Schwerpunkte sind im Folgenden detaillierter erläutert.

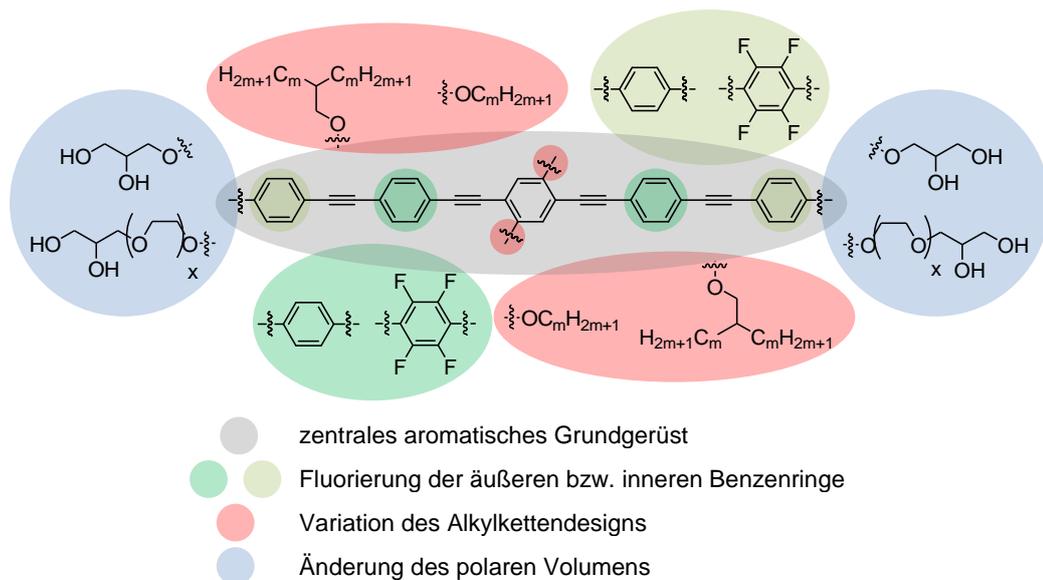


ABBILDUNG 1-17: Allgemeine Darstellung der durchgeführten Strukturvariationen an den OPE-basierten Bolapolyphilen.

1.4.2.1 Einflüsse des Kettenvolumens/der Kettenlänge

Insgesamt sollte der Einfluss des Alkylkettendesigns auf das mesomorphe Verhalten anhand der Verbindungstypen **A** – **E** (siehe Abb. 1-18) untersucht werden. Dabei sollten diese Verbindungen zunächst synthetisiert und anschließend bezüglich ihrer mesomorphen Selbstorganisation analysiert werden.

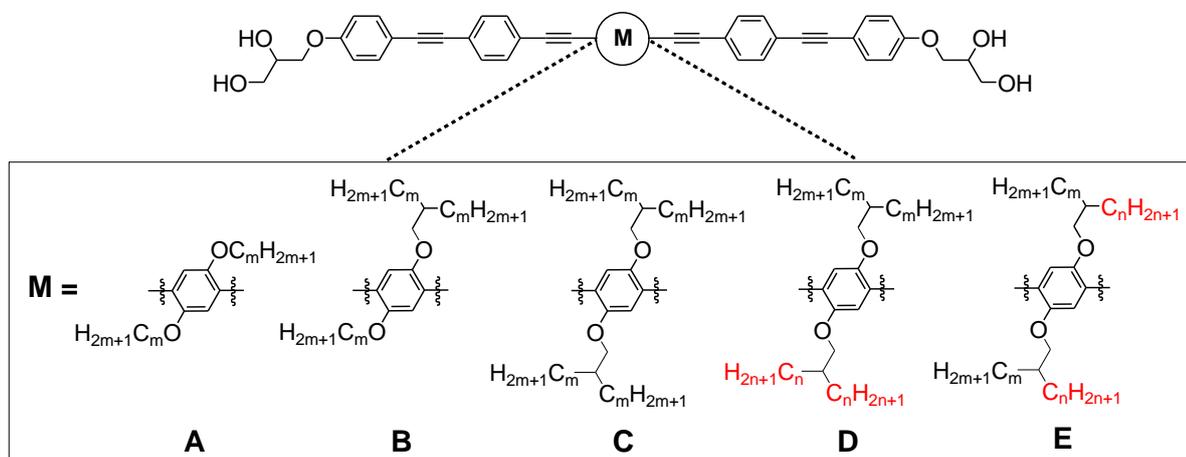


ABBILDUNG 1-18: Einteilung der Zielverbindungen bezüglich der Struktur der lateralen Ketten.

Ein erster Schwerpunkt lag in der Untersuchung des mesomorphen Verhaltens X-förmiger OPE-basierter Bolopolyphile (Verbindungen **A**). Diese Verbindungen weisen lineare n -Alkylketten auf, wobei zunächst ausgehend von Verbindung **AH12** eine Verlängerung bzw. Verkürzung der lateralen Alkylketten vorgenommen werden sollte.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Untersuchung von Verbindungen mit verzweigten Alkylketten (Verbindungen **B** – **E**). Die Fragestellung war dabei, ob eine Inkompatibilität zwischen linearen und verzweigten Ketten vorhanden ist und zur Strukturbildung genutzt werden kann (Verbindungen **B**). Darüber hinaus ermöglicht die Kettenverzweigung eine Kettenverkürzung bei konstantem Volumen. Daraus ergab sich die Frage, ob eine sterische Frustration zwischen dem Zylinderquerschnitt und der Kettenlänge (Kann das Zentrum der Waben gefüllt werden?) zu neuartigen Mesophasenstrukturen führen kann. Prinzipiell wurden für diese Untersuchung drei verschiedene Ansätze verfolgt. Zunächst sollten identische verzweigte Alkylketten, mit gleicher Länge der beiden Zweige, auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundkörpers angebracht werden (Verbindungen **C**, Kapitel 4). Davon ausgehend erfolgte eine Verkürzung bzw. Verlängerung einer verzweigten Kette auf nur einer Seite des Grundgerüsts (Verbindungen **D**, Kapitel 5) bzw. eine Variation der Kettenlänge nur eines Zweiges auf beiden Seiten (Verbindungen **E**, Kapitel 5).

1.4.2.2 Fluorierung des aromatischen Grundgerüsts

Die Einführung von Substituenten am rigiden Kern flüssigkristalliner Verbindungen ist eine gängige Methode um den Phasentyp und die Stabilität von Mesophasen, sowie deren Polarität, zu beeinflussen. Eine sehr bewährte Methode stellt dabei die Substitution von Fluor-Atomen am aromatischen Grundgerüst dar. Die Auswirkungen dieser Variationen sind sehr umfassend für Smekten, Nematene und sog. *Bent-core* Mesogene bekannt.^[10,90,91]

Sehr interessante Beispiele stellen in diesem Zusammenhang die von BRUCE et al. vorgestellten Silber(I)-Stilbazol-Komplexe **Ag-1** und **Ag-2** dar. Dabei handelt es sich um supramolekulare, polycatenare Metallmesogene, bei denen das Dodecylsulfat-Gegenion zusätzlich mit einer lateralen Kette beiträgt (Abb. 1-19a).

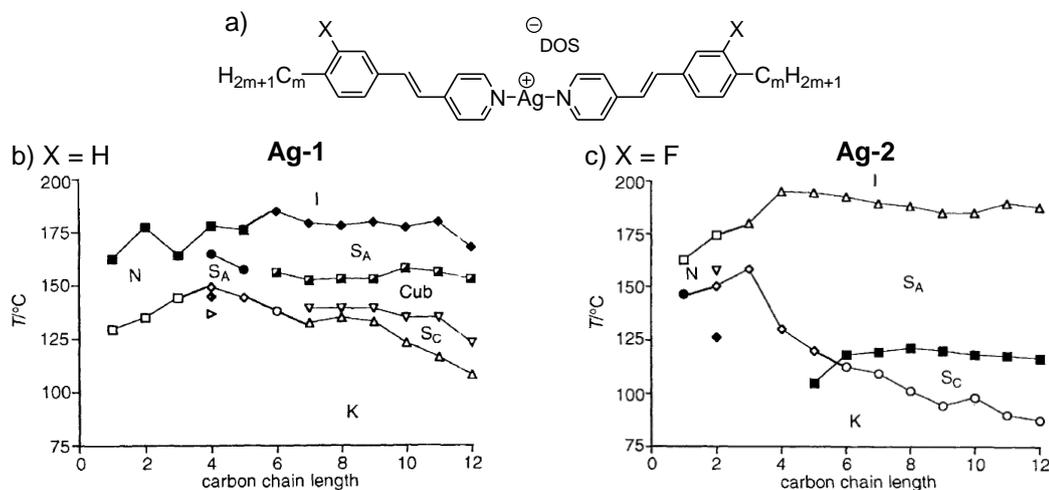


ABBILDUNG 1-19: Mesophasenverhalten der Ag(I)-Stilbazol-Komplexe^[92,93]. a) Allgemeine Struktur der Verb. **Ag-1** und **Ag-2**. b) Kettenlängenabhängiges Mesophasenverhalten der nichtfluorierten Verbindungen **Ag-1** und c) der fluorierten Verbindungen **Ag-2**. Verwendung mit freundlicher Genehmigung der RSC (Lizenznummer: 4296960684029).

Die nichtfluorierten Verbindungen **Ag-1** zeigen in Abhängigkeit der Kettenlänge die Ausbildung nematischer, smektischer und kubischer Mesophasen (Abb. 1-19b), wohingegen die in Position 3 fluorierten Verbindungen **Ag-2** ausschließlich zur Ausbildung von Schichtstrukturen neigen (Abb. 1-19c).^[92,93] Mit der Fluorierung geht hier demzufolge eine Stabilisierung der Schichtstrukturen und Destabilisierung kubischer Phasen einher.

Für bolapolyphile Moleküle ist eine Fluorierung des aromatischen Systems weitestgehend unbekannt. Daher sollte, ausgehend von den in Abb. 1-18 gezeigten Verbindungen, der Einfluss einer solchen Kernfluorierung auf das Mesophasenverhalten untersucht werden. Als Ausgangspunkt diente dabei erneut Verbindung **AH12**, wobei zunächst die Anzahl der Fluor-Atome systematisch erhöht und deren Position (*edge*-, dargestellt in grün, oder *core*-Position, dargestellt in rot, Nomenklatur analog zu HIRD und TOYNE^[94], Abb. 1-20) entsprechend variiert wurde. Zum einen sollte dabei das Mesophasenverhalten bei Fluorierung der beiden äußeren und zum anderen die Auswirkungen bei Fluorierung der beiden inneren Benzenringe untersucht werden. In allen Fällen wurde die Fluorierung symmetrisch auf beiden Molekülseiten vorgenommen, wobei auf eine Fluorierung des Alkylsubstituierten zentralen Benzenrings verzichtet wurde. Verbindungen mit sowohl außen-, als auch innenfluorierten Aromaten wurden anvisiert, konnten jedoch synthetisch nicht mit vertretbarem Aufwand realisiert werden.

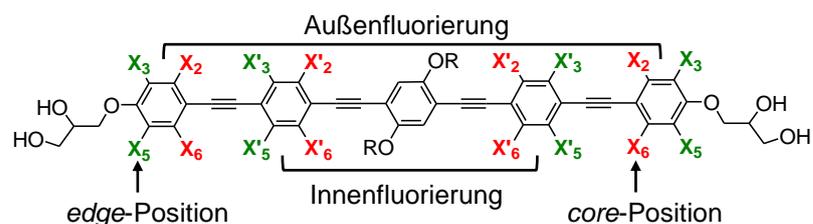


ABBILDUNG 1-20: Allgemeine Struktur der kernfluorierten Verbindungen. X gibt die Position des Substituenten am Aromaten an, wobei zwischen *edge*- (grün) und *core*-Positionen (rot) unterschieden wird.

1.4.2.3 Vergrößerung der polaren Segmente

Eine letzte Möglichkeit der Strukturvariation sah vor, die terminal angebrachten polaren Glycerol-Kopfgruppen durch EO-Spacer zu vergrößern. Diese Untersuchungen wurden bereits für die OPE-basierten Verbindungen mit linearen n -Alkylketten durchgeführt^[86], sodass sich in dieser Arbeit auf die Auswirkungen bei Verbindungen mit verzweigten Ketten beschränkt wurde (Verb. C_x).

1.5 Nomenklatur der untersuchten Bolapolyphile

Die Nomenklatur der synthetisierten OPE-basierten Bolapolyphile ist neben dem Alkylkettendesign (Abb. 1-18), insbesondere von der Alkylkettenlänge, der Größe der polaren Kopfgruppe, sowie dem Substitutionsmuster des aromatischen Segments abhängig. Einen allgemeinen Überblick über die Verbindungsnomenklatur innerhalb dieser Arbeit gibt Abb. 1-21.

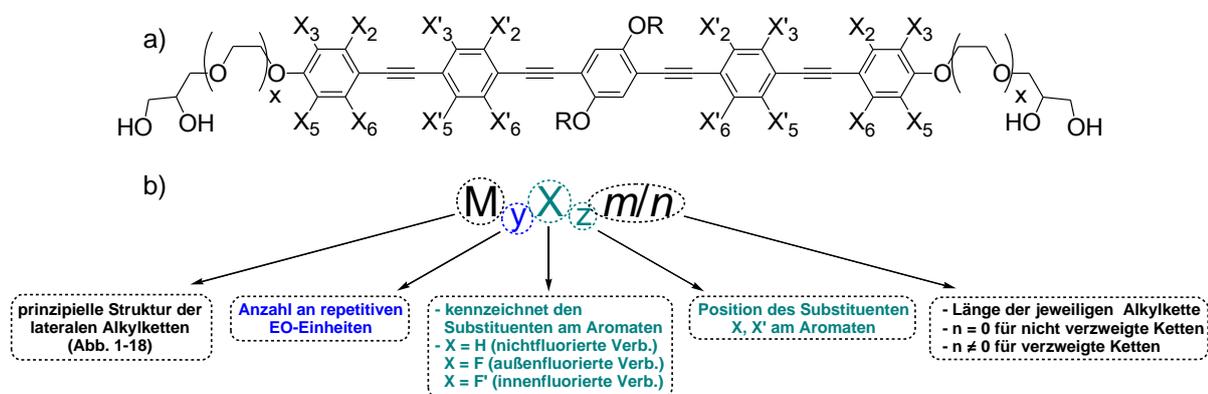


ABBILDUNG 1-21: Nomenklatur der OPE-basierten Bolapolyphile. a) Allgemeine Struktur der synthetisierten Bolapolyphile mit Oligo(*p*-phenylenethinyl)-Grundgerüst, lateralen Alkylketten und terminalen polaren Glycerol-Einheiten. b) Allgemeines Schema zur Nomenklatur der Bolapolyphile.

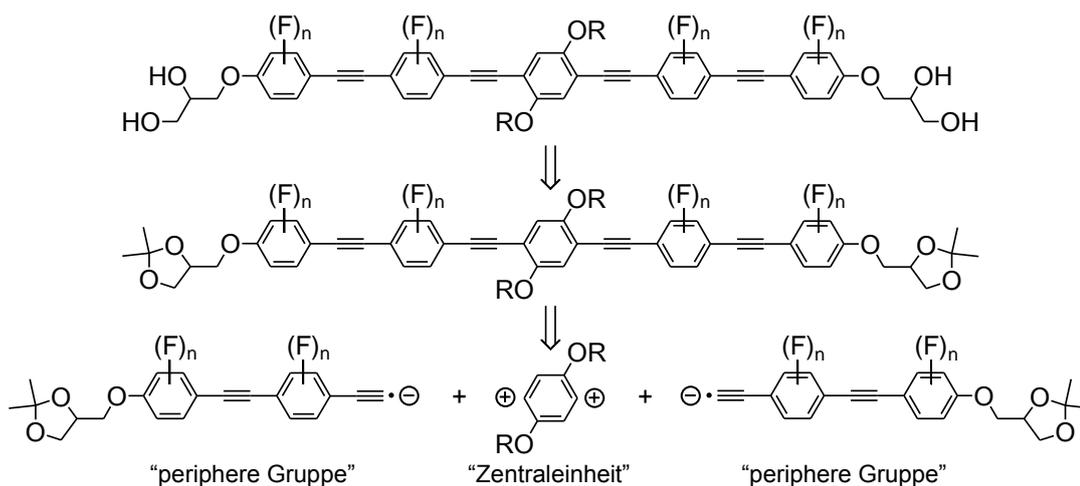
Während die zentrale Einheit **M** den in Abb. 1-18 gezeigten Mustern zugeordnet werden kann, repräsentiert der Index y die Anzahl der repetitiven EO-Einheiten. Für $y = 0$ findet dies keine Anwendung. Je nach Struktur der Benzenringe entspricht **X** dem Substituenten an diesen. Für eine Fluorierung der äußeren Benzenringe ist **X** = F und für die inneren Benzenringe ist **X** = F'. Der Index z gibt jeweils die Position des oder der Fluor-Substituenten am aromatischen Ring an. Bei ausschließlicher Wasserstoff-Substitution der Aromaten ist **X** = H und z findet keine Anwendung. Die Alkylkettenlängen werden allgemein durch m und n gekennzeichnet, wobei m und n der Anzahl der Kohlenstoffe je Alkylkette entsprechen. Bei nichtverzweigten Ketten wird lediglich m verwendet, wohingegen bei verzweigten Ketten die Länge beider Zweige angegeben wird.

2

SYNTHESE

Die effektive Synthese der bolapolyphilen Verbindungen stellte eine wesentliche Aufgabenstellung dieser Arbeit dar. Zunächst wurden aufbauend auf den bereits erfolgreich durchgeführten Synthesen von Dr. Helgard EBERT^[86], weitere OPE-basierte Bolapolyphile dargestellt und die Synthese entsprechend der Zielstellung angepasst und optimiert. Vor allem die Entwicklung und Etablierung einer Synthese der neuartigen kernfluorierten Verbindungen stellte einen wesentlichen Aspekt dieser Arbeit dar.

Alle synthetisierten Bolapolyphile sind strukturell ähnlich aufgebaut und können retrosynthetisch in eine 2,5-dialkylierte und 1,4-dihalogenierte, elektrophile Einheit („Zentraleinheit“) und zwei nucleophile Acetylide („periphere Gruppen“) zerlegt werden (Schema 2-1). Die Acetylide können wiederum über SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen aus entsprechend kleineren Bausteinen aufgebaut werden.

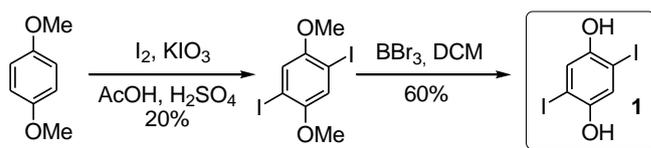


SCHEMA 2-1: Vereinfachte, allgemeine Retrosynthese der OPE-basierten Bolapolyphile.

In diesem Abschnitt steht vor allem die Synthese der noch nicht publizierten Verbindungen im Vordergrund. Auf die Synthese der publizierten Verbindungen und Vorstufen, welche in den Publikationen A – D (siehe Anhang An-1)^[95-98] aufgeführt ist, wird jedoch an geeigneter Stelle verwiesen.

2.1 Synthese der Zentraleinheiten

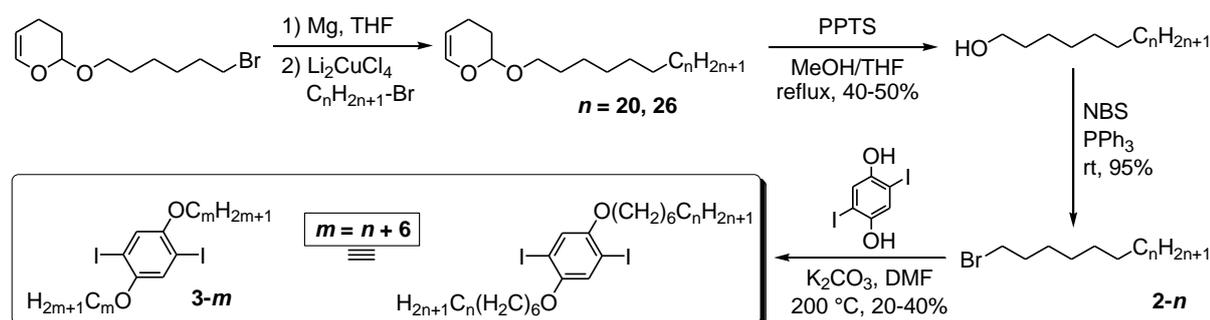
Als zentraler Träger der Alkylketten diente in allen Fällen 2,5-Diiodohydrochinon **1**. Dieses wurde ausgehend von 1,4-Dimethoxybenzen durch eine Iodierung im Essigsäuren und anschließender Entschützung mit Bortribromid erhalten (Schema 2-2).^[99,100]

SCHEMA 2-2: Synthese von 2,5-Diiodohydrochinon **1**.

Danach konnte ausgehend von 2,5-Diiodohydrochinon **1** die Anknüpfung der gewünschten Alkylketten erfolgen. Je nach Design des verwendeten Alkylbromids ergaben sich Zentraleinheiten mit linearen n -Alkylketten (**3- m** , Schema 2-3) und mit verzweigten Alkylketten (**9- m/n** und **13- m/n** , Schema 2-4 und 2-5). Im Folgenden wird auf die Synthese der verschiedenen Zentraleinheiten detaillierter eingegangen, wobei auch die Synthese der verwendeten Alkylketten genauer dargestellt werden soll.

2.1.1 Zentraleinheiten mit linearen n -Alkylketten **3- m**

Für die Synthese der Zentraleinheiten mit linearen Alkylketten **3- m** ($m = 2 - 22$) wurden kommerziell erhältliche 1-Bromalkane verwendet. Details zur Synthese dieser Verbindungen lassen sich in Publikation A und B nachlesen.^[95,96] Längere 1-Bromalkane ($m > 22$) sind kommerziell nicht erhältlich und mussten entsprechend synthetisiert werden. Dies konnte durch eine entsprechende Verlängerung kürzerer n -Alkylbromide erreicht werden. Dabei stellte eine Cupratkupplung den zentralen Syntheseschritt dar (Schema 2-3).

SCHEMA 2-3: Synthese der langkettigen Alkylketten ($m > 22$) und Darstellung der Zentraleinheiten **3- m** .

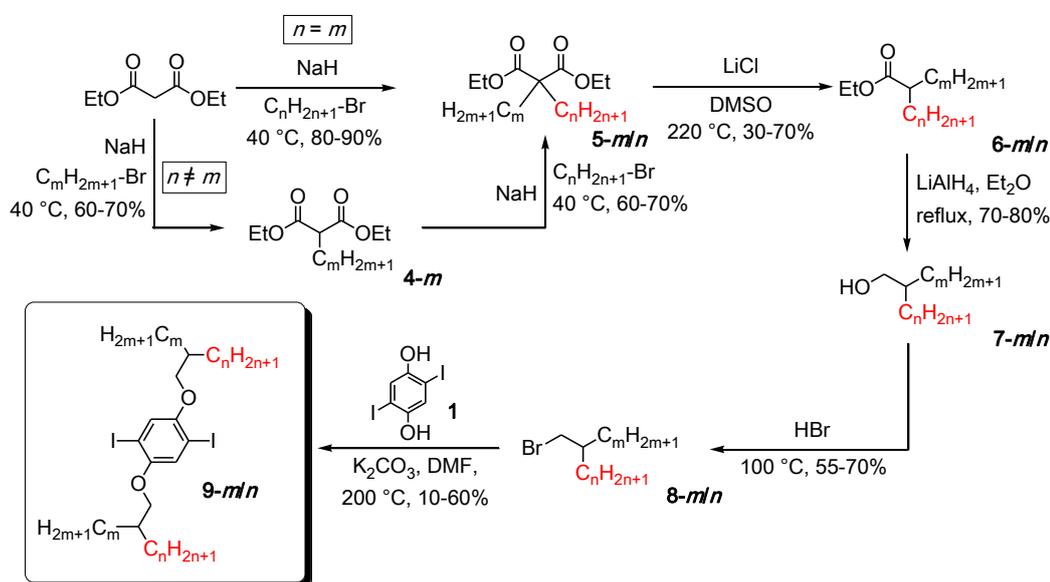
Die Kettenverlängerungsreaktionen wurden mit kommerziell erhältlichem THP-geschütztem 1-Bromhexanol durchgeführt, welches zunächst mit Magnesium zum entsprechenden *Grignard-Reagenz* umgesetzt wurde. Anschließend erfolgte die cupratkatalysierte Verknüpfung mit dem entsprechenden n -Bromalkan. Das resultierende kettenverlängerte THP-Derivat wurde unter sauren Bedingungen entschützt, wobei der entsprechend kettenverlängerte Alkohol erhalten werden konnte.^[101] Eine anschließende Bromierung mit Triphenylphosphin und N-Bromsuccinimid (NBS) lieferte das C_6 -kettenverlängerte 1-Bromalkan **2- n** in quantitativer Ausbeute.^[102] Eine abschließende Veretherung von **2- n** mit 2,5-Diiodohydrochinon **1** ergab die Zentraleinheiten **3- m** .^[103]

2.1.2 Zentraleinheiten mit verzweigten Alkylketten **9- m/n** und **13- m/n**

Die verzweigten Alkylketten weisen eine Verzweigung in 2-Position auf und erlauben somit eine Positionierung der Verzweigung möglichst nah am Aromaten. Da es sich weiterhin um

primäre Alkylhalogenide handelt, konnten diese mit guten Ausbeuten in S_N2 -Reaktionen umgesetzt werden.

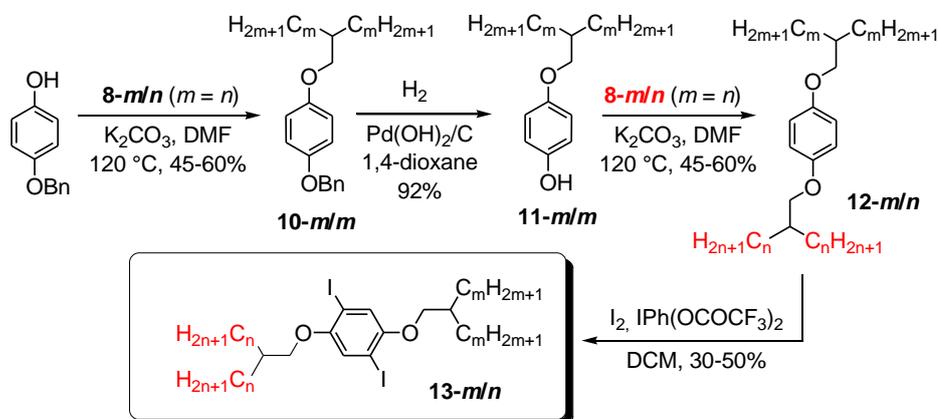
Die Synthese der in Position 2 verzweigten Alkylbromide wurde auf Basis einer Malonestersynthese durchgeführt. Auf Grund der hohen Acidität der α -Protonen des Malonsäurediethylesters konnten diese unter basischen Bedingungen leicht abgespalten werden. Nach Substitution mit den entsprechenden Alkylbromiden konnte so relativ einfach eine Verzweigung der Alkylkette generiert werden.^[104] Das Design der resultierenden verzweigten Alkylkette konnte über die eingesetzten n -Alkylbromide gesteuert werden, wobei zwei verschiedene Ansätze verfolgt wurden. Zum einen erfolgte eine Substitution gleicher Ketten an den Malonsäurediethylester, wodurch Verbindungen mit gleich langen Zweigen ($m = n$) erhalten wurden (Schema 2-4). Zum anderen konnten auch zwei verschiedene Alkylketten an den Malonsäurediethylester geknüpft werden, wodurch Verbindungen mit unterschiedlich langen Zweigen ($m \neq n$) resultierten (Schema 2-4). Im weiteren synthetischen Verlauf stellten Dealkoxycarbonylierungen^[105], Reduktionen^[106] und Bromierungen^[107] Schlüsselschritte für den Erhalt der entsprechenden verzweigten Alkylbromide **8- m/n** dar. Dabei konnten als Zwischenprodukte jeweils die entsprechenden verzweigten Carbonsäureester **6- m/n** und Alkohole **7- m/n** isoliert werden. Nach abschließender Veretherung der verzweigten Bromide **8- m/n** mit 2,5-Diidohydrochinon **1** wurden die zentralen Bausteine **9- m/n** erhalten. Weitere Details zur Synthese der Zentraleinheiten **9- m/n** , welche identische Ketten in 1,4-Position des Benzenringes aufweisen, lassen sich in den Publikationen C und D finden.^[97,98]



SCHEMA 2-4: Synthese der Zentraleinheiten **9- m/n** mit identischen verzweigten Ketten in 1,4-Position des Benzenringes.

Eine Substitution von verschiedenen verzweigten Alkylketten in 1,4-Position des 2,5-Diidohydrochinons **1** erforderte eine Anpassung der Synthese. Dafür wurde ausgehend von 4-Benzyloxyphenol zunächst eine einfache Veretherung mit einem verzweigten Alkylbromid **8- m/n** ($m = n$) durchgeführt. Als Resultat konnten die Verbindungen **10- m/m** erhalten werden. Im Anschluss wurde die Benzylschutzgruppe hydrogenolytisch abgespalten, wodurch die Phenole **11- m/m** erhalten wurden.^[108] Diese konnten nachfolgend in einer weiteren Veretherungsreaktion mit einem weiteren, jedoch vom ersten verschiedenen,

verzweigten Alkylbromid **8-*m/n*** ($m = n$) umgesetzt werden. Das resultierende 1,4-Dialkoxybenzen-Derivat **12-*m/n*** wurde abschließend einer Iodierung mit [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzen unterzogen.^[109] Es resultierte das 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzen-Derivat **13-*m/n***, welches zwei unterschiedlich verzweigte Alkylketten gleicher Zweiglänge in Position 1 und 4 des Benzenringes aufweist (Schema 2-5).



SCHEMA 2-5: Synthese der 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzene **13-*m/n*** mit verschiedenen verzweigten Alkylketten in 1,4-Position des Benzenringes.

2.2 Synthese der nicht- bzw. außenfluorierten Tolan-Derivate

Die Synthese der nicht- bzw. außenfluorierten Tolane (Abb. 2-1 und Abb. 2-2) konnte in Abhängigkeit der terminalen Kopfgruppe über zwei verschiedene Syntheserouten realisiert werden. Zum einen erfolgte eine direkte Einführung der 1,2-Isopropyliden-geschützten Glycerol-Kopfgruppe über eine nucleophile Substitution (Verbindungen **14**). Zum anderen erfolgte zunächst die Einführung einer Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (TiPS) in terminaler Position, wodurch eine Einführung der polaren Kopfgruppe im letzten Reaktionsschritt möglich wurde (Verbindungen **15F_z**).

2.2.1 Tolane mit terminaler Glycerol-Kopfgruppe **14**

Die Synthese der nichtfluorierten und vierfach fluorierten Tolane **14** (Abb. 2-1) erfolgte nach gleichen Reaktionsabläufen und ist detailliert in den Publikationen A und B beschrieben.^[95,96] Schlüsselschritte stellen in beiden Fällen nucleophile Substitutionen^[110], SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen^[111] und verschiedene Desilylierungen dar.

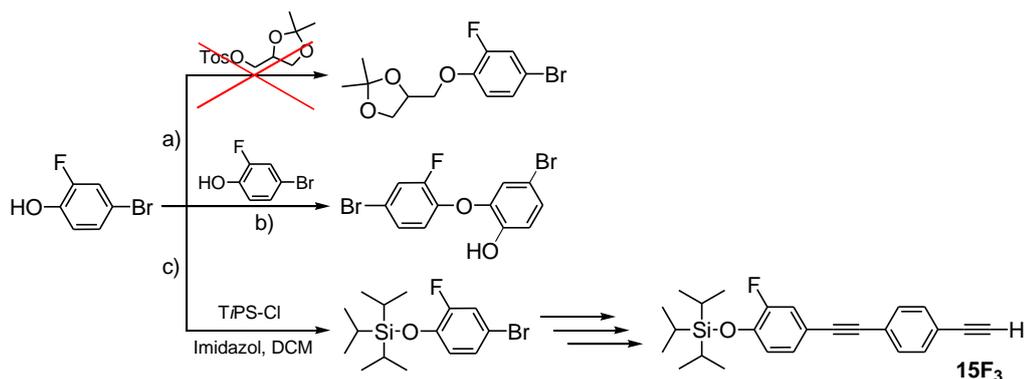


ABBILDUNG 2-1: Ethynyl-substituierte Tolane **14** mit terminaler Glycerol-Kopfgruppe. Dargestellt ist a) das nichtfluorierte Acetylid **14H** und b) das vierfach außenfluorierte Acetylid **14F₂₃₅₆**.

2.2.2 Außenfluorierte Tolan-Derivate mit terminalen TiPS-Schutzgruppen **15**

Durch die Anknüpfung der TiPS-Schutzgruppen in terminaler Position konnten etwaig auftretende Nebenreaktionen der polaren Gruppen minimiert werden. Dies fand vor allem bei der Einführung von verschiedenen Fluorierungsmustern in das aromatische Gerüst Anwendung, da eine direkte Veretherung der verschiedenen Fluorphenole mit 2,3-Isopropyliden-

rac-glycerol-1-tosylat kein Ergebnis lieferte (Schema 2-6, Variante a). Dies konnte auf eine bevorzugte Reaktion der Fluorphenole mit sich selbst, unter Bildung eines Phenoxyphenol-Derivates, zurückgeführt werden (Schema 2-6, Variante b).^[112] Auf eine Isolierung dieser Produkte wurde jedoch verzichtet. Auf Grund dieser Nebenreaktion musste jedoch ein alternativer Syntheseweg gewählt werden. Zunächst wurden dabei die verschiedenen Fluorphenole an der phenolischen OH-Gruppe mit TiPS-Chlorid geschützt (Schema 2-6, Variante c). Anschließend konnte das aromatische Gerüst erneut über eine Kaskade aus SONOGSHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen und Desilylierungsreaktionen aufgebaut werden.



SCHEMA 2-6: Mögliche Reaktionen der Fluorphenole und alternativer Synthesepfad. Bei dem Versuch einer Veretherung der Fluorphenole mit 2,3-Isopropyliden-*rac*-glycerol-1-tosylat wird nicht das a) Glycerol-Derivat gebildet, sondern es findet b) eine Reaktion zweier Fluorphenole zu einem Phenoxyphenyl-Derivat statt.^[112] c) Alternativer Syntheseweg zum Erhalt der außenfluorierten Tolane **15**. Alle Reaktionen sind am Beispiel 4-Brom-2-fluorphenol gezeigt.

Insgesamt konnten die Tolane-Derivate **15** mit den in Abb. 2-2 gezeigten Fluorierungsmustern synthetisiert werden, wobei eine detailliertere Beschreibung der Synthese dieser Verbindungen in Publikation A dargelegt ist.^[95]

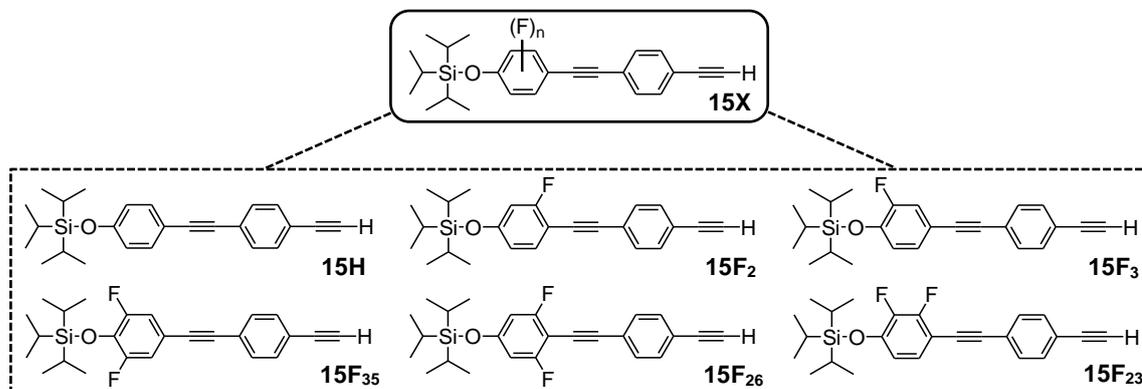
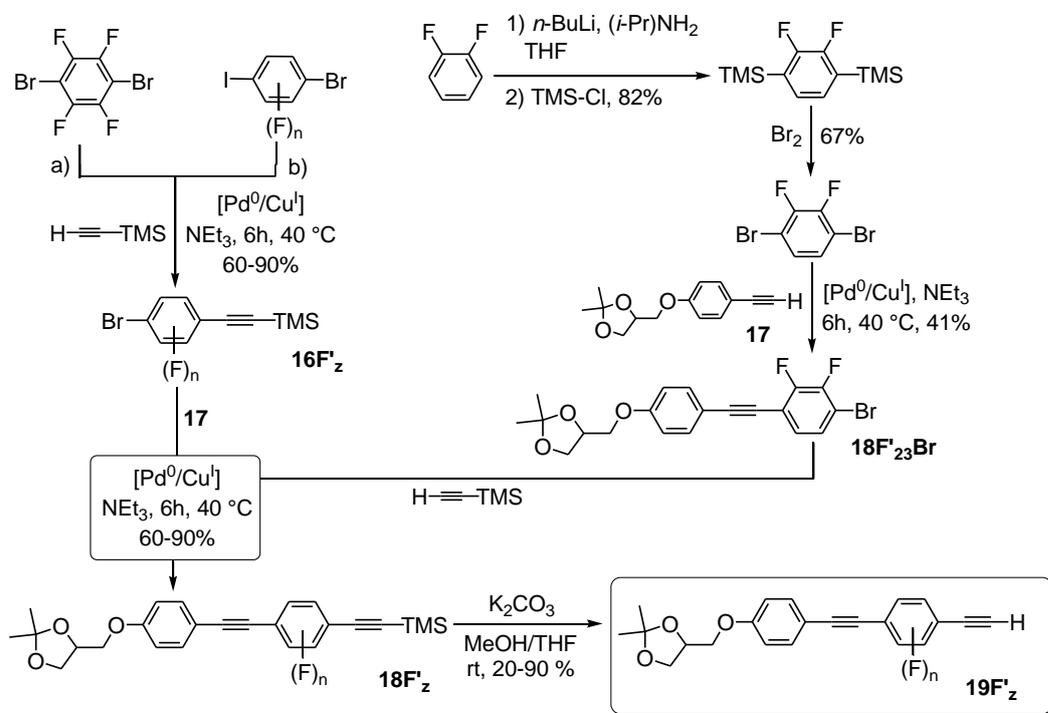


ABBILDUNG 2-2: Die Ethinyl-substituierten Tolane **15X** mit terminaler TiPS-Schutzgruppe und verschiedenen Fluorierungsmustern der äußeren Benzenringe.

2.3 Synthese der innenfluorierten Tolane

Die Synthese der innenfluorierten Ethinyl-substituierten Tolane **19F_z** erfolgte analog zur Synthese der nicht- bzw. außenfluorierten Tolane **14** und **15**. Beim Aufbau des aromatischen Systems wurde jedoch anstelle eines unfluorierten Bausteins ein entsprechend fluorierter (**16F_z**) verwendet. Die Synthese musste jedoch ebenfalls den jeweiligen Fluorierungsmustern angepasst werden, da z.B. der in Position 2,3 difluorierte Baustein nicht kommerziell erworben werden konnte. Dieser musste zunächst ausgehend von 1,2-

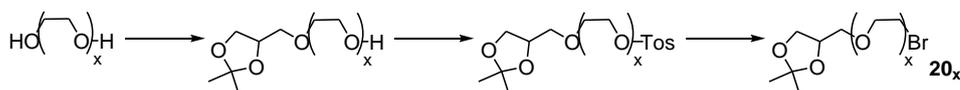
Difluorbenzen durch die Einführung von Brom-Substituenten in 3- und 6-Position synthetisiert werden.^[113] Nach Aufbau des konjugierten Systems (SONOGASHIRA-Kreuzkuppelungsreaktionen und Desilylierungen) konnten die innenfluorierten Tolane **19F_z** erhalten werden (Schema 2-7). Die verwendeten Fluorierungsmuster der inneren Benzenringe sind dabei analog zu denen der außenfluorierten Tolane **15** (vgl. Abb. 2-2).



SCHEMA 2-7: Synthese der innenfluorierten Tolane **19F_z** mit terminaler Glycerol-Kopfgruppe und verschiedenen Fluorierungsmustern.

2.4 Synthese der ausgedehnten polaren Kopfgruppen

Neben den Glycerol-Kopfgruppen war die Verwendung von größeren polaren Kopfgruppen **20_x** ein weiterer wesentlicher Aspekt dieser Arbeit. Dies wurde vor allem durch die Einführung von EO-Spacern zwischen Glycerol-Kopfgruppe und aromatischem Grundgerüst verwirklicht. Der allgemeine Reaktionsablauf ist dabei in Schema 2-8 gezeigt, wobei Veretherungsreaktionen, Tosylierungen^[114] und nucleophile Substitutionen^[115] Schlüsselschritte innerhalb der Synthese darstellten (Details in Publikation C^[97])



SCHEMA 2-8: Allgemeiner Synthesepfad zur Darstellung der ausgedehnten polaren Kopfgruppen **20_x**.

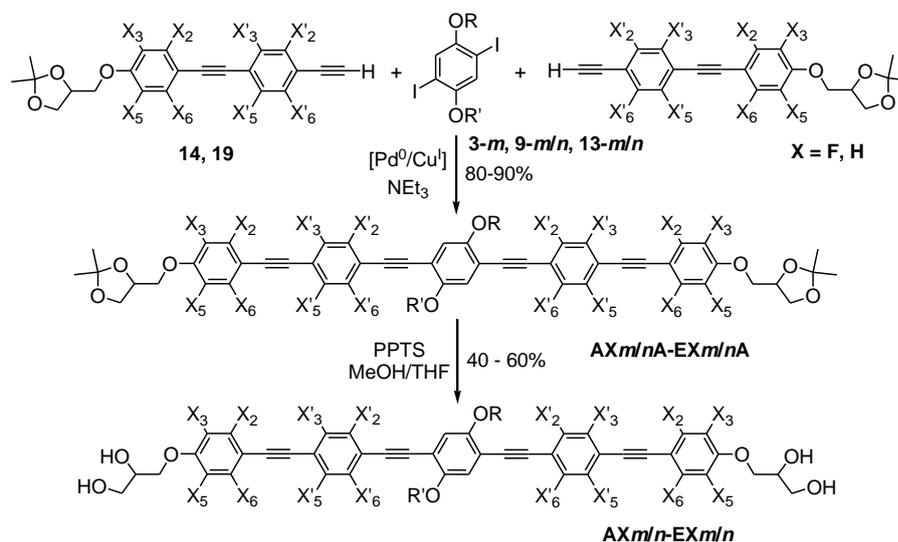
2.5 Synthese der Bolapolyphile A – E

Die finale Synthese der Bolapolyphile **A – E** wurde gemäß der Struktur der verwendeten Tolane auf zwei verschiedenen Wegen realisiert. Diese unterscheiden sich vor allem anhand des Zeitpunktes der Einführung der polaren Kopfgruppe. Zum einen kann eine direkte Verknüpfung der Zentraleinheiten **3-m**, **9-m/n** bzw. **13m/n** mit den 1,2-*O*-Isopropyliden-substituierten Tolanen **14** bzw. **19** vorgenommen werden. Die polaren Glycerol-Kopf-

gruppen, welche bereits an den Tolanen **14** und **19F_z** angebracht sind, können nachträglich nicht variiert bzw. angepasst werden (Direkte Variante, Schema 2-9). Zum anderen kann eine Verknüpfung der Zentraleinheiten **3-m** und **9-m/n** mit den TiPS-geschützten Tolanen **15H** bzw. **15F_z** vorgenommen werden. Dieser Syntheseweg bietet nach abschließender Desilylierung der TiPS-Gruppe die Möglichkeit verschiedenste polare Kopfgruppen an das OPE-Grundgerüst anzubringen (Indirekte Variante, Schema 2-10).

2.5.1 Direkte Synthese der Bolapolyphile

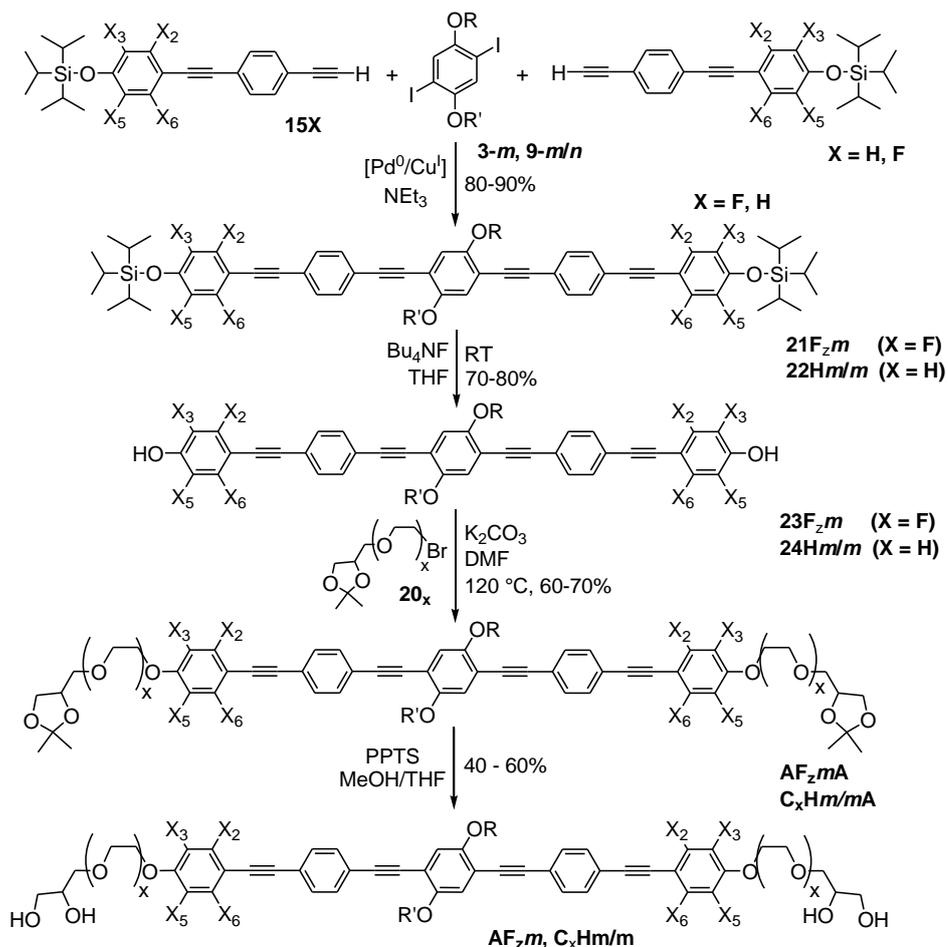
Wie bereits erwähnt erfolgt hierbei eine direkte Verknüpfung der zentralen Einheiten **3-m**, **9-m/n** bzw. **13-m/n** mit zwei Ethinyl-substituierten Tolan-Gerüsten **14** bzw. **19** über eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktion. Die resultierenden Acetonide **AX_{m/n}A** – **EX_{m/n}A** wurden anschließend mit Pyridinium-*p*-toluensulfonat (PPTS) entschützt und die Bolapolyphile **A – E** in lediglich zwei Syntheseschritten erhalten (Schema 2-9).^[116] Als Katalysator wurde PPTS eingesetzt, da eine Entschützung im stark sauren Milieu (*p*-TosOH, MeOH) eine Protonierung der Dreifachbindungen und weitere Folgereaktionen verursachen würde.



SCHEMA 2-9: Direkte Synthesevariante der Bolapolyphile A – E.

2.5.2 Indirekte Synthese der Zielverbindungen

Diese Variante fand ausschließlich bei der Synthese der kopfgruppenmodifizierten Verbindungen **C_xH_{m/m}** und den verschieden außenfluorierten Verbindungen **AF_zm** Anwendung. Analog zur direkten Synthese wurde auch hier zunächst eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktion durchgeführt um die alkylkettenträgende Zentraleinheit **3-m** bzw. **9-m/n** mit den TiPS-geschützten Tolanen **15H** bzw. **15F_z** zu verknüpfen. Anschließend konnten die erhaltenen TiPS-geschützten Verbindungen **21F_zm** (X = F) und **22H_{m/m}** (X = H) mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt werden.^[117] Die erhaltenen Diphenole **23F_zm** (X = F) und **24H_{m/m}** (X = H) wurden in einem folgenden Reaktionsschritt mit dem polaren Baustein **20_x** verethert, wodurch die Acetonide **AF_zmA** und **C_xH_{m/m}A** isoliert werden konnten. Eine abschließende Entschützung mit PPTS lieferte schlussendlich die gewünschten Bolapolyphile **AF_zm** und **C_xH_{m/m}** (Schema 2-10).



SCHEMA 2-10: Indirekte Synthesevariante der Bolapolyphile C_xHm/m mit vergrößerter polarer Kopfgruppe und AF_2m mit verschiedenen Fluorierungsmustern der äußeren Benzenringe.

Die indirekte Synthesevariante beinhaltet zwar deutlich mehr Syntheseschritte als die direkte Variante, jedoch laufen alle Reaktionsschritte in guter Ausbeute ab. Außerdem ist dieser Syntheseweg dringend erforderlich, um eine gezielte Variation der polaren Kopfgruppen vornehmen zu können.

2.6 Abschließende Betrachtungen

Im Zuge dieser Arbeit konnten die Bolapolyphile **A** – **E** (Abb. 1-18), welche sich hauptsächlich anhand der Struktur der lateralen Alkylketten unterscheiden, erfolgreich dargestellt werden. Entscheidende Syntheseschritte stellten dabei Veretherungs-, SONOGASHIRA-Kreuzkupplungs- und Entschützungsreaktionen dar, welche je nach Typ des Bolapolyphils entsprechend angepasst werden mussten (direkte bzw. indirekte Synthesevariante).

Detaillierte Synthesevorschriften und analytische Daten der erhaltenen Bolapolyphile **A** – **E** sind im experimentellen Teil zu finden (siehe Kapitel 7, Abschnitt 7.3). Die analytischen Daten der Vorstufen sind hingegen im Anhang dargelegt. Die Daten der bereits publizierten Verbindungen können in den *Supporting Information* der jeweiligen Publikationen nachgelesen werden.^[95-98]

3

MESOMORPHE EIGENSCHAFTEN X-FÖRMIGER BOLAPOLYPHILE

In diesem Kapitel steht das mesomorphe Verhalten X-förmiger OPE-basierter bolapolyphiler Verbindungen mit zwei linearen n -Alkylketten auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundkörpers im Vordergrund. Ausgehend von der literaturbekannten Verbindung **AH12** (Abb. 1-16)^[86] wurden zunächst fluorierte Analoga synthetisiert, bei denen die beiden äußeren Benzenringe des aromatischen Systems verschiedenste Fluorierungsmuster aufweisen. Die erhaltenen Verbindungen **AF_z12** sind in Veröffentlichung A dokumentiert.^[95] Die Effekte von Kettenverlängerung bzw. -verkürzung auf das mesomorphe Verhalten der nichtfluorierten Verbindungen **AH_m** und der vollständig außenfluorierten Verbindungen **AF₂₃₅₆m** sind in Publikation B zusammengefasst.^[96] Im Anschluss wurde der Effekt einer Fluorierung der beiden inneren Benzenringe untersucht (Verbindungen **AF'_zm**). Dabei stand vor allem die Diskussion der auftretenden Unterschiede im Vergleich zu den nicht- bzw. außenfluorierten Verbindungen im Vordergrund. Zum Abschluss wurden die photophysikalischen Eigenschaften ausgewählter bolapolyphiler Verbindungen bestimmt und deren Potential für photovoltaische Anwendungen kurz diskutiert und abgeschätzt. Diese Ausführungen beziehen sich primär auf die *HOMO/LUMO*-Bandlücken der entsprechenden Verbindungen.

3.1 Fluorierung der äußeren Benzenringe

3.1.1 Schrittweise Fluorierung der äußeren Benzenringe (Veröffentlichung A)

Ausgehend von Verbindung **AH12** wurde eine schrittweise Fluorierung der beiden äußeren Benzenringe, sowohl in *edge*-, als auch in *core*-Position, vorgenommen (*edge*- und *core*-Nomenklatur siehe Abb. 1-20). Die Nomenklatur der Verbindungen aus Veröffentlichung A wurde zur besseren Homogenität, der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur angepasst. Die Publikationsnomenklatur **H** bzw. **F_z** wurde demzufolge zu **AH12** bzw. **AF_z12** geändert. Untersuchungen der Verbindungen **AF_z12** zeigten generell eine, durch die Fluorierung verursachte, Destabilisierung der kolumnaren Phasen, jedoch auch ein von der Position der Fluor-Atome abhängiges Mesophasenverhalten. So konnten für Fluorierungen der *edge*-Positionen bikontinuierlich kubische Mesophasen mit *Ia $\bar{3}d$* -Raumgruppe ($\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$) erhalten werden, wohingegen *core*-fluorierte Verbindungen zur Ausbildung lamellarer Strukturen neigten (Abb. 3-1a). Die $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ -Phasen weisen dabei generell zwei polare Netzwerke auf, welche, nach Vergleich der Elektronendichten verschieden fluoriierter Verbindungen, den polaren Glycerolgruppen zugeordnet werden konnten. Beide Glycerol-Netzwerke sind durch die π -konjugierten OPE-Segmente miteinander verknüpft, woraus eine senkrechte Orientierung dieser senkrecht zur Minimalfläche resultiert. Das Kontinuum wird folglich durch die in Schichten organisierten rigiden OPE-Segmente und den Alkylketten gebildet. Dies repräsentiert einen neuen Typ der *Ia $\bar{3}d$* -Phasen (Abb. 3-1b).

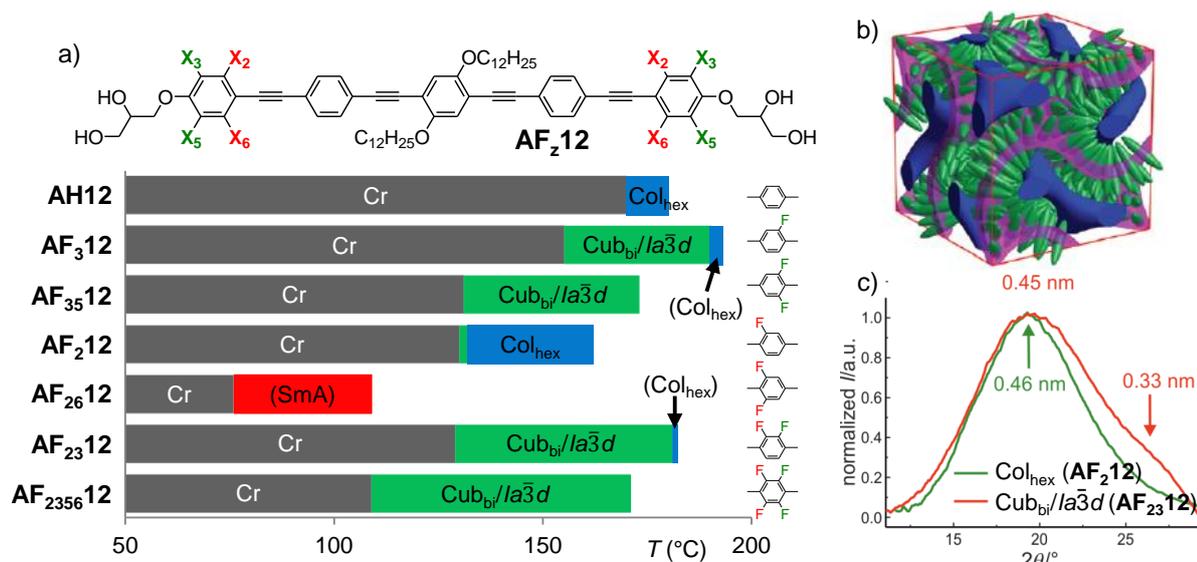


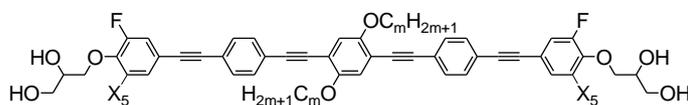
ABBILDUNG 3-1: a) Vergleich des Mesophasenverhaltens der außenfluorierten Verbindungen **AF_z12** und der nichtfluorierten Verbindung **AH12** beim Kühlen. Die exakten Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen lassen sich in Veröffentlichung A nachlesen.^[95] b) Modell des neuartigen Typs der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase mit bikontinuierlicher Struktur. Die aromatischen Segmente (grün) erstrecken sich zwischen den polaren Glycerol-Netzwerken (blau). Die Alkylketten sind auf der Minimalfläche (violett) lokalisiert. c) Vergleich der 2θ-Scans der Weitwinkelstreuungen der Col_{hex} LC-Phase von Verbindung **AF₂12** und der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase von Verbindung **AF₂₃12**. Das zusätzliche Maximum der Weitwinkelstreuung innerhalb der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase von **AF₂₃12** bei $d = 0.33$ nm zeigt verstärkte *face-to-face* π-π-Wechselwirkung (π-stacking) an. Verwendung mit freundlicher Genehmigung vom JOHN WILEY and SONS Verlag (Lizenznummer: 4201240126298).

Durch die Fluorierung der äußeren Benzenringe konnten zusätzlich verstärkte *face-to-face* π-π-Wechselwirkungen zwischen benachbarten aromatischen Systemen induziert werden. Dies machte sich anhand eines zusätzlichen Maximums der diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0.33$ nm bemerkbar, konnte jedoch ausschließlich innerhalb der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d LC-Phase beobachtet werden (Abb. 3-1c). Details zur Aufklärung und Absicherung der Phasenstruktur der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d sowie der Col_{hex} LC-Phase sind in Veröffentlichung A zu finden.^[95]

3.1.1.1 Verbindungen **AF_zm** mit längeren Alkylketten – Ergänzung zu Veröffentlichung A

In Ergänzung zur Veröffentlichung A wurden zwei ausgewählte Verbindungen mit längeren Octadecyl-Ketten synthetisiert (Verbindungen **AF₃18** und **AF₃₅18**). Damit sollte der Einfluss der Kettenlänge auf die Stabilität der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase untersucht werden (Tabelle 3-1).

TABELLE 3-1: Mesophasenverhalten der Verbindungen **AF_zm** mit $z = 3$ bzw. $z = 3,5$ und einer Kettenlänge von $m = 12$ bzw. 18. Angegeben sind jeweils die Umwandlungen beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen wurden den Peaktemperaturen der Umwandlungspeaks bei einer Kühl- bzw. Heizrate von 10 K/min entnommen. Die Umwandlungsenthalpien wurden anhand der Peakflächen bestimmt und sind in eckigen Klammern in kJ·mol⁻¹ angegeben.



Verb.	Nr. in Publ. A ^[95]	<i>m</i>	X ₅	Mesophasensequenz	a/nm^a ($T/^\circ\text{C}$)
AF₃12	F₃	12	H	<i>H</i> : Cr 163 [51.4] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}$ d 192 [8.9] Iso	$a_{\text{cub}} = 9.10^c$ (170)
				<i>K</i> : Iso 189 [4.6] Col _{hex} /p6mm 187 [4.2] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}$ d 153 [50.1] Cr	
AF₃18	-	18	H	<i>H</i> : Cr 141 [81.2] Col _{hex} /p6mm 173 [4.0] Iso	$a_{\text{hex}} = 4.22$ (160)
				<i>K</i> : Iso 170 [4.0] Col _{hex} /p6mm 124 [72.2] Cr	

Verb.	Nr. in Publ. A ^[95]	<i>m</i>	X ₅	Mesophasensequenz	<i>a/nm</i> ^a (T/°C)
AF₃₅12	F₃₅	12	F	H: Cr 142 [39.4] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}d$ 177 [7.6] Iso K: Iso 175 [7.4] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}d$ 128 [40.5] Cr	<i>a</i> _{cub} = 9.06 ^c (160)
AF₃₅18	-	18	F	H: Cr 117 [41.8] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}d$ 126 [1.3] Col _{hex} /p6mm 152 [2.5] Iso K: Iso 150 [2.7] Col _{hex} /p6mm 121 [2.2] Cub _{bi} /Ia $\bar{3}d$ 104 [46.9] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.18 (140) _{-d}

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen bestimmt. ^b Der Gitterparameter konnte auf Grund der Metastabilität der Col_{hex}-Phase nicht bestimmt werden. ^c Der angegebenen Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung erhalten. ^d Die Auflösung des benutzten Labor-Röntgengerätes reichte nicht aus um den Gitterparameter der kubischen Phase exakt zu bestimmen. Mit Hilfe weiterer Untersuchungen (POM, Viskosität) konnte die bikontinuierlich kubische Mesophase jedoch bestätigt werden.

In beiden Fällen zeigt eine Verlängerung der Alkylketten ein Absenken der Klär- und Schmelzpunkte. Des Weiteren konnte für die länger-kettige difluorierte Verbindung **AF₃18** ausschließlich eine Col_{hex} LC-Phase gefunden werden, was im Gegensatz zu Verbindung **AF₃12**, mit kürzeren Dodecyl-Ketten, steht, da diese eine metastabile Col_{hex}-Phase neben einer thermodynamisch stabilen kubischen Mesophase zeigt. Die tetrafluorierte Verbindung **AF₃₅18** zeigt hingegen zusätzlich zur kubischen Ia $\bar{3}d$ -Phase, welche auch für die kürzer-kettige Verbindung **AF₃₅12** auftritt, eine stabile p6mm Phase. Dies zeigt, dass für beide Fälle Dreieckwabenstrukturen begünstigt werden. Dazu können zwei Ursachen beitragen. Zum einen liegt in den Dreieckszylindern der Dreieckwabenstruktur eine vollständige Segregation der längeren Alkylketten von den Aromaten und somit eine getrennte Organisation von Alkylketten und OPE-Segmenten vor, wohingegen diese in der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}d$ Phase auf den Minimalflächen gemischt sind. Die begünstigte Ausbildung der Dreieckwabenstruktur kann daher auf die erhöhte Segregationstendenz der längeren Alkylketten zurückgeführt werden. Zum anderen kann der Übergang Ia $\bar{3}d$ → p6mm auch als Resultat der Vergrößerung des Volumens der lipophilen Molekülteile (Aromaten + Alkylkette) in Bezug zum konstanten Volumen der polaren Glycerolgruppen verstanden werden.^[44] Die verzweigten polaren Netzwerke der Glycerol-Gruppen in den Cub_{bi}/Ia $\bar{3}d$ -Phasen werden durch unverzweigte polare Säulen in der Col_{hex}-Phase ersetzt, was insgesamt einer Vergrößerung der polar/apolar Grenzflächenkrümmung entspricht. Beide beschriebenen Effekte sollten zum beobachteten Gesamteffekt beitragen.

3.1.2 Die Verbindungen AH_m und AF₂₃₅₆m (Veröffentlichung B)

Im Folgenden wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Mesophasenverhalten der Verbindungen **AH_m** und **AF₂₃₅₆m** systematisch analysiert (Publikation B).^[96] Die Nomenklatur der Verbindungen aus Publ. B wurde erneut der in der Arbeit verwendeten Nomenklatur angepasst. Die Verbindungsbezeichnung **H_m** bzw. **F_m** wurde daher zu **AH_m** bzw. **AF₂₃₅₆m** geändert. Das resultierende Mesophasenverhalten beider Verbindungsreihen ist in Abb. 3-2 dargestellt.

In beiden Fällen zeigte sich für kurze Alkylketten (*m* = 4 – 6) die Ausbildung nematischer Mesophasen, welche bei Verlängerung der lateralen Alkylkette durch bikontinuierlich kubische Mesophasen mit Ia $\bar{3}d$ -Raumgruppe ersetzt wurden. Bei den außenfluorierten Verbindungen **AF₂₃₅₆m** trat zusätzlich zwischen nematischer und Cub_{bi}/Ia $\bar{3}d$ LC-Phase eine

smektische A Phase auf. Bei weiterer Kettenverlängerung erhöht sich die Segregations-tendenz der Ketten, was zur Ausbildung von hexagonal kolumnaren Phasen mit Dreieck-wabenstruktur führte.

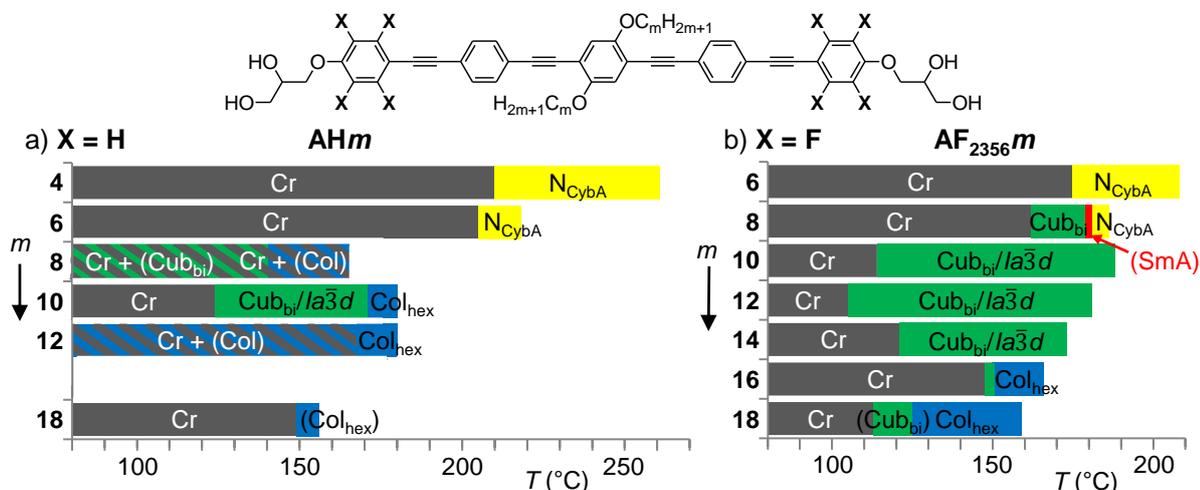


ABBILDUNG 3-2: Mesophasenverhalten der Verbindungen a) **AH_m** und b) **AF₂₃₅₆m** beim Kühlen (Kühlrate: 10K/min). Die schraffierten Bereiche kennzeichnen metastabile Phasen, welche nur bei einer extrem schnellen Kühlrate (> 20 K/min) mittels POM beobachtet werden konnten. Die numerisch exakten Umwandlungstemperaturen lassen sich in Publikation B nachlesen (Tabelle 1 und Tabelle 2 in Publikation B).^[96] Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Alle außenfluorierten Verbindungen **AF₂₃₅₆m** zeigten im Gegensatz zu den nichtfluorierten Verbindungen **AH_m** ein zusätzliches Maximum innerhalb der diffusen Weitwinkelstreuung ($d = 0.35$ nm). Dieser Effekt trat jedoch hauptsächlich innerhalb der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase auf und ist ein Indiz für verstärkte *face-to-face* π - π -WW (π -stacking) in dieser. Durch die vollständige Fluorierung der äußeren Benzenringe erfolgt weiterhin eine Stabilisierung der bikontinuierlich kubischen Mesophase bezüglich Temperatur und Alkylkettenlänge (Abb. 3-2). Die molekulare Anordnung innerhalb der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase entspricht dabei der in Publ. A vorgestellten Organisation, mit senkrecht zu den Minimalflächen in Schichten angeordneten Stäbchen (vgl. Abb. 3-1b).

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die OPE-basierten Bolapolyphile bei zunehmender Kettenlänge m die Mesophasenabfolge $N \rightarrow Sm \rightarrow Cub_{bi}/Ia\bar{3}d \rightarrow$ Dreieckwabenstruktur aufweisen (Abb. 3-3). Durch die Fluorierung der äußeren Benzenringe konnte der neuartige Typ der Cub_{bi}/Ia $\bar{3}$ d-Phase bezüglich Kettenlänge und Temperatur stabilisiert werden.

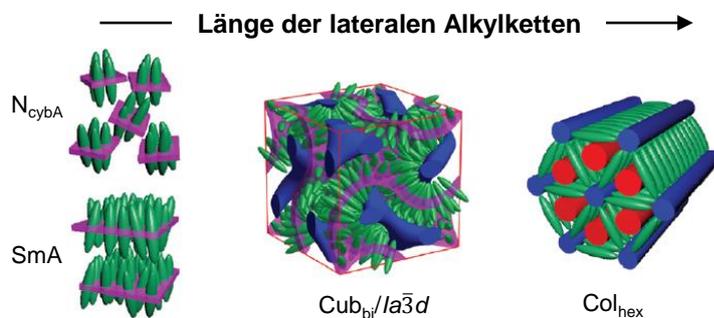
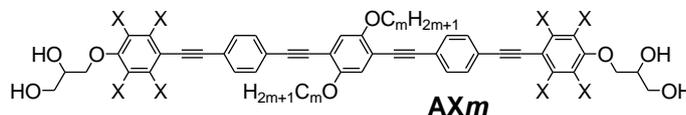


ABBILDUNG 3-3: Allgemeines Organisationsprinzip X-förmiger OPE-basierter bolapolyphiler Moleküle bei Erhöhung der Alkylkettenlänge.^[96] Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

3.1.2.1 Verbindungen **AH_m** und **AF_{2356m}** mit langen Ketten – Ergänzung zu Publikation B

Ausgehend von den Verbindungen **AH_m** und **AF_{2356m}**, welche in Publ. B^[96] dokumentiert sind, lieferte eine weitere Verlängerung der lateralen linearen *n*-Alkylketten ($m \geq 20$) das in Tabelle 3-2 gezeigte Mesophasenverhalten.

TABELLE 3-2: Mesophasenverhalten der Verbindungen **AH_m** und **AF_{2356m}** ($m = 20 - 32$) beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen (in °C) beziehen sich auf die, aus DSC-Messungen erhaltenen, Peaktemperaturen, bei einer Kühl- bzw. Heizrate von 10 K/min. Die Umwandlungsenthalpien sind in eckigen Klammern in kJ·mol⁻¹ angegeben.



Verb.	<i>m</i>	X	Mesophasensequenz	<i>a/nm</i> ^a (<i>T</i> /°C)
AH20 [†]	20	H	<i>H</i> : Cr1 122 [51.4] Cr2 145 [17.0] Iso <i>K</i> : Iso 142 [2.1] Col _{hex} /p6mm 108 [49.7] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.24 (135)
AH22	22	H	<i>H</i> : Cr 127 [35.1] Col _{hex} /p6mm [1.7] 133 Iso <i>K</i> : Iso 132 [1.5] Col _{hex} /p6mm 109 [1.2] Col _{rec} /c2mm 96 [47.1] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.21 (120) <i>a</i> _{rec} = - ^b
AH24	24	H	<i>H</i> : Cr 112 [52.1] Col _{rec} /c2mm [1.5] 124 Iso <i>K</i> : Iso 121 [2.5] Col _{rec} /c2mm 90 [58.4] Cr	<i>a</i> _{rec} = 7.00 (110) ^c <i>b</i> _{rec} = 4.60 (110) ^c
AH26 [†]	26	H	<i>H</i> : Cr 114 [48.1] Col _{rec} /c2mm 121 [2.7] Iso <i>K</i> : Iso 118 [2.7] Col _{rec} /c2mm 89 [59.6] Cr	<i>a</i> _{rec} = 6.78 (110) ^c <i>b</i> _{rec} = 5.01 (110) ^c
AH32 [†]	32	H	<i>H</i> : Cr1 66 [48.1] Cr2 115 [40.2] Iso <i>K</i> : Iso 110 [2.4] Col _{squ} /p4mm 82 [65.8] Cr	<i>a</i> _{squ} = 4.27 (120) ^c
AF₂₃₅₆₂₀	20	F	<i>H</i> : Cr 88 [34.1] Col _{rec} /c2mm 113 [4.1] Col _{hex} /p6mm 151 [2.7] Iso <i>K</i> : Iso 150 [2.7] Col _{hex} /p6mm 112 [5.0] Col _{rec} /c2mm 71 [37.1] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.26 (130) ^c <i>a</i> _{rec} = 7.47 (100) ^c <i>b</i> _{rec} = 3.56 (100) ^c
AF₂₃₅₆₂₂	22	F	<i>H</i> : Cr 106 [89.1] Col _{rec} /c2mm 121 [0.6] Col _{hex} /p6mm 145 [2.1] Iso <i>K</i> : Iso 143 [2.4] Col _{hex} /p6mm 120 [0.6] Col _{rec} /c2mm 64 [73.6] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.23 (125) ^c <i>a</i> _{rec} = 7.15 (117) ^c <i>b</i> _{rec} = 4.35 (117) ^c
AF₂₃₅₆₂₄ [†]	24	F	<i>H</i> : Cr 89 [76.4] Col _{rec} /c2mm 134 [14.3] Iso <i>K</i> : Iso 129 ^d [-] Col _{rec} /c2mm 63 [80.5] Cr	<i>a</i> _{rec} = 6.98 (128) ^c <i>b</i> _{rec} = 4.60 (128) ^c

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen aus dem Isotropen gemessen. ^b Der Gitterparameter konnte auf Grund der raschen Rekristallisation der Probe nicht bestimmt werden. ^c Die angegebenen Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung bestimmt. ^d Umwandlungstemperatur wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops (POM) bestimmt, da im DSC-Thermogramm kein Umwandlungsspeak auftrat. [†] Verbindungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Matthias WAGNER dargestellt.

Für die nichtfluorierten Verbindungen **AH_m** konnte neben der Col_{hex} LC-Phase, ab einer Kettenlänge von $m = 22$ eine zusätzliche TT-Phase detektiert werden, welche bei weiterer Kettenverlängerung dominierte. Die Diskussion bzw. Analyse dieser Phasen soll jedoch anhand der Verbindungen **AF_{2356m}** durchgeführt werden, da diese nicht zur raschen Rekristallisation neigten. Ab einer Kettenlänge von $m = 32$ (Verbindung **AH32**) konnte zudem die Ausbildung einer weiteren Mesophase beobachtet werden. Diese zeichnet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren durch eine sphärolithische Textur aus. (Abb. 3-4a). Das Kleinwinkeldiffraktogrammⁱ zeigt bei 100 °C scharfe (10), (11) und (20)-BRAGG-Reflexe im

ⁱ Nahezu alle in dieser Arbeit verwendeten Kleinwinkeldiffraktogramme entstammen röntgenographischen Messungen mit Synchrotronstrahlung, da eine exaktere Zuordnung der Phasenstruktur auf Grund der höheren Auflösung des Diffraktogramms möglich war. Des Weiteren waren die Messzeiten gering, weshalb ebenfalls eine Analyse rasch kristallisierender Mesophasen möglich war. Der Nachteil vom Labor-Röntgengerät lag in dem geringen Proben-Detektor-Abstand, wodurch eine geringe Auflösung und daraus folgend eine Überlagerung von Reflexen auftrat.

reziproken d -Wert-Verhältnis $1/d = 1 : 2^{1/2} : 2$ (Abb. 3-4c). Somit können die Reflexe einem quadratischen Gitter mit $p4mm$ -Symmetrie zugeordnet werden ($a_{\text{squ}} = 4.27$ nm, Auswertung der Röntgendaten siehe Abschnitt 7.1.3). Die rekonstruierte Elektronendichtekarte zeigt eine periodische Abfolge hoher, mittlerer und niedriger Elektronendichten, welche nach Zuordnung der π -konjugierten OPE-Stäbchen mit einer quadratischen Wabenstruktur korreliert (Abb. 3-4c). Während die Bereiche hoher Elektronendichte den Glycerol-Kopfgruppen zugeordnet werden können, liegen innerhalb der Bereiche mittlerer Elektronendichte die aromatischen Segmente (OPE-Grundkörper) vor. Die lateralen Alkylketten, welche die geringste Elektronendichte innerhalb der molekularen Struktur aufweisen, füllen das resultierende freie Volumen der ausgebildeten quadratischen Waben. Für die nicht-fluorierten Verbindungen **AHm** kann demzufolge ein Übergang von trigonaler zu quadratischer über eine weitere Zylinderstruktur beobachtet werden (Abb. 3-5a).

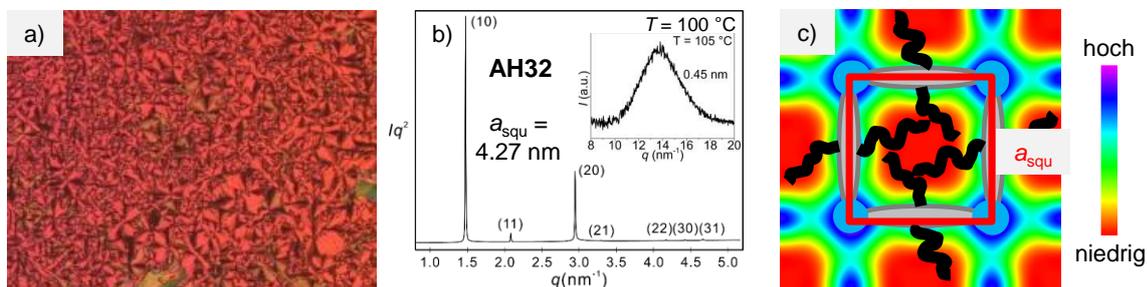


ABBILDUNG 3-4: Die Col_{squ} LC-Phase der Verbindung **AH32** mit quadratischer Wabenstruktur. a) Sphärolithische Textur bei 105 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. b) q -Scan des Kleinwinkel- (100 °C) und des Weitwinkelbereichs (105 °C). c) Rekonstruierte Elektronendichtekarte mit molekularer Organisation und kristallographischer Einheitszelle (rot).

Die Reihe der peripherfluorierten Verbindungen **AF₂₃₅₆m** zeigt analoges Phasenverhalten zu den nichtfluorierten Verbindungen **AHm**. Auf Grund der Fluorierung ergeben sich jedoch generell niedrigere Schmelzpunkte, was die Ausbildung zusätzlicher TT-Phasen begünstigt (Tabelle 3-2 und Abb. 3-5).

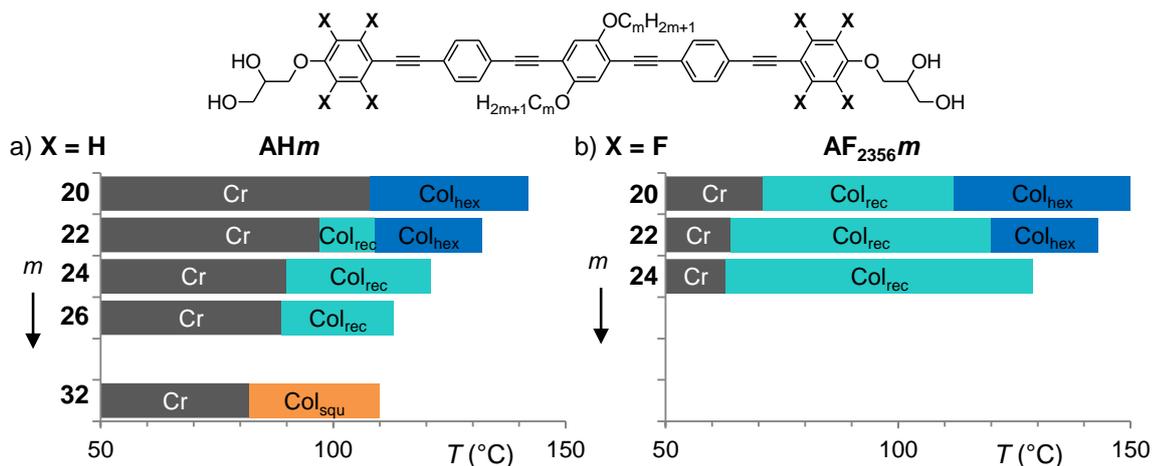


ABBILDUNG 3-5: Mesophasenverhalten der langkettigen X-förmigen Bolapolyphile **A** ($m \geq 20$) am Beispiel der Verbindungen a) **AHm** und b) **AF₂₃₅₆m** beim Kühlen aus dem Isotropen.

So kann bereits für die Verbindung **AF₂₃₅₆20** eine zusätzliche TT-Phase erhalten werden, welche, analog zu den Verb. **AHm**, mit steigender Kettenlänge stabilisiert wird. Ab einer Kettenlänge von $m = 24$ wird zudem keine Col_{hex} HT-Phase mehr ausgebildet und es erfolgt

ausschließlich die Ausbildung der zusätzlichen Mesophase (Abb. 3-5b). Die detaillierte Diskussion der Phasensequenz soll im weiteren Verlauf zunächst anhand der Verbindung **AF₂₃₅₆20** erfolgen.

Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen lässt sich für die Verbindung **AF₂₃₅₆20** bei 113 °C eine Phasenumwandlung feststellen, welche mit einer signifikanten Umwandlungsenthalpie ($\Delta H_{p6mm-c2mm} = 4.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einer starken Verringerung der Doppelbrechung einhergeht (Abb. 3-6a,b,f). Während die HT-Phase die typischen Eigenschaften einer hexagonal kolumnaren Mesophase mit Dreieckwabenstruktur zeigt (Abb. 3-6b-e), weist die TT-Phase ein Röntgendiffraktogramm auf, welches als rechtwinkliges Gitter mit $c2mm$ -Symmetrie ($a_{rec} = 7.47 \text{ nm}$, $b_{rec} = 3.56 \text{ nm}$) indiziert werden kann (Abb. 3-6g). Die Struktur der $\text{Col}_{rec}/c2mm$ -Phase lässt sich anhand der rekonstruierten Elektronendichtekarte, als kolumnare Phase mit rhombisch prismatischen Zellen interpretieren (Abb. 3-6i). Die Wabenstruktur bleibt demzufolge grundsätzlich erhalten, jedoch erfolgt durch die Kettenverlängerung ein Übergang von trigonalen zur viereckigen Zellen. Der WAXS-Bereich zeichnet sich weiterhin durch eine diffuse Streuung aus, was die LC-Eigenschaften der Probe über den Phasenübergang hinaus bestätigt.

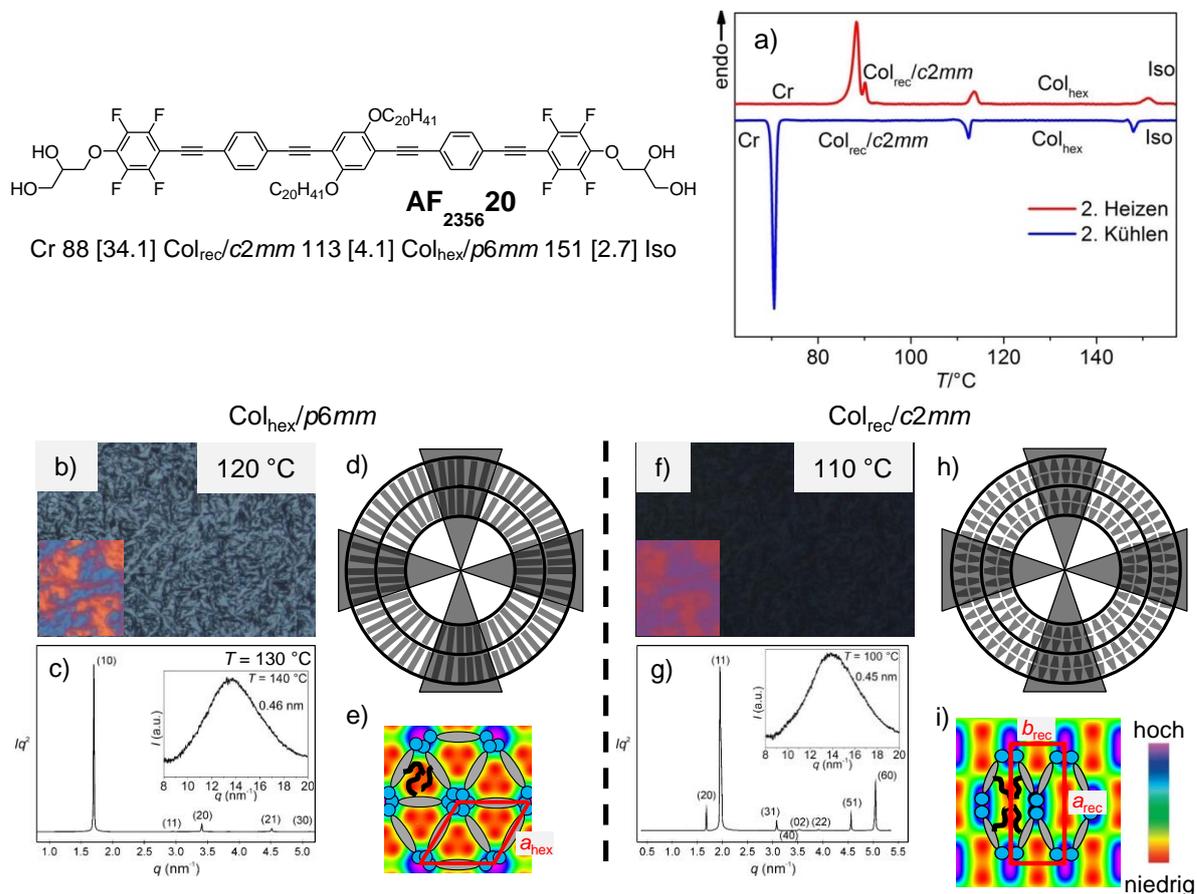


ABBILDUNG 3-6: Charakteristika der Verbindung **AF₂₃₅₆20**. a) DSC beim Heizen und Kühlen mit entsprechender Phasenzuordnung (Rate: 10K/min). b-e) Col_{hex} LC-Phase mit b) sphärolithischer Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 120 °C und negativem Δn . c) q -Scan von SAXS^[118] (130 °C) und WAXS (140 °C). d) zirkuläre Domäne der Dreieckwabenstruktur zwischen gekreuzten Polarisatoren mit parallel zur Substratoberfläche konzentrisch angeordneten Säulen. e) Seitenansicht der Domäne mit entsprechender Elektronendichteverteilung und Dreieckwabenstruktur. f-i) Col_{rec} LC-Phase mit f) sphärolithischer Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 110 °C und ebenfalls negativem Δn . g) q -Scan von SAXS^[118] und WAXS bei 100 °C. h) Zirkuläre Domäne der Col_{rec} -Phase mit senkrecht zur Oberfläche orientierten rhombischen Waben und nahezu senkrechter Orientierung der Moleküle zur Substratoberfläche. i) Seitenansicht der kolumnaren Phase mit entsprechender Elektronendichteverteilung und rhombischen Waben.

Eine exaktere Analyse der Col_{rec} TT-Phase konnte vor allem mit Hilfe der strukturellen Parameter erfolgen. So gibt z.B. die Distanz zwischen verknüpften polaren Säulen (Abb. 3-6i) Aufschluss über die Orientierung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Zylinderwände. Für die Verbindung **AF₂₃₅₆20** ergibt sich gemäß $L_{\text{Mol,eff}} = (a_{\text{rec}}^2 + b_{\text{rec}}^2)^{1/2}/2$ ein Abstand von 4.13 nm, was gut mit der kalkulierten molekularen Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4$ nm) korreliert und in etwa dem Gitterparameter der benachbarten Col_{hex} -Phase ($a_{\text{hex}} = 4.26$ nm) entspricht. Es ist demzufolge von einer nicht bzw. nur leicht geneigten Anordnung der OPE-Segmente innerhalb der Kolumnenwände auszugehen. Dies steht im Einklang mit dem negativen Vorzeichen von Δn (Abb. 3-6f). Um trotz alledem die relativ schwache Doppelbrechung der Col_{rec} -Phase von **AF₂₃₅₆20** zu erklären, muss eine nahezu senkrechte Orientierung der π -konjugierten Stäbchen zur Substratoberfläche vorliegen (Abb. 3-6f,i).

Bei Kettenverlängerung ($m > 20$) lässt sich ein Anstieg der Doppelbrechung der planar orientierten $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase feststellen (Abb. 3-7a). Dies korreliert gut mit den aus röntgenographischen Messungen rekonstruierten Elektronendichtekarten (Abb. 3-7b). Für die länger-kettigen Verbindungen **AF₂₃₅₆22** und **AF₂₃₅₆24** lassen sich, analog zu **AF₂₃₅₆20**, Wabenstrukturen mit rhombisch prismatischen Zellen erhalten, wobei eine weniger spitzwinklige Anordnung der Waben zur Substratoberfläche vorliegt. Daraus resultiert eine weniger stark senkrechte Orientierung der π -konjugierten Stäbchen zur Substratoberfläche, was insgesamt die zunehmende Doppelbrechung bei Kettenverlängerung erklärt.

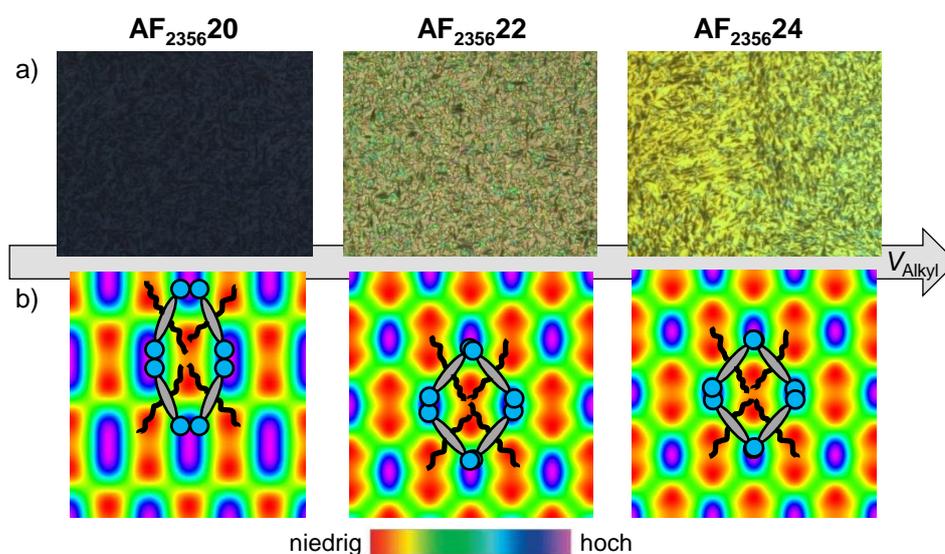
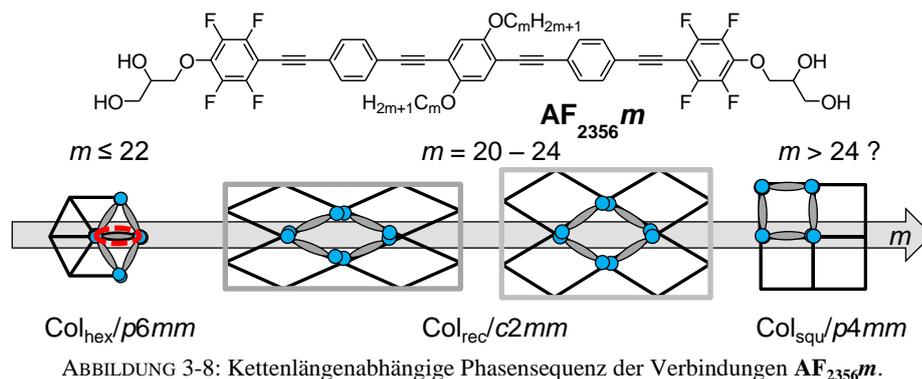


ABBILDUNG 3-7: a) Kettenlängenabhängige Zunahme der Doppelbrechung der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phasen der Verbindungen **AF₂₃₅₆*m*** ($m \geq 20$). b) Die Aufweitung der rhombischen Waben ist hier beispielhaft anhand der Elektronendichtekarten illustriert.

Bei weiterer Kettenverlängerung ($m > 24$), welche jedoch innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde, ist, analog zu den Verbindungen **AH*m***, davon auszugehen, dass sich die rhombischen Zellen einer quadratischen Wabenstruktur annähern (Abb. 3-8). Dies muss jedoch für die Verbindungen **AF₂₃₅₆*m*** in weiterführenden Arbeiten noch überprüft werden.



Die Ausbildung rhombischer Wabenstrukturen ist überraschend, da diese für amphiphile Systeme bisher ausschließlich am Übergang zwischen lamellaren Phasen und Wabenstrukturen gefunden wurden und nicht bei Kettenverlängerung neben Dreieckwabenstrukturen.^[119] Die in Abb. 3-3 gezeigte Phasensequenz OPE-basierter X-förmiger Bolapolyphile muss somit um die rhombische und die quadratische Anordnung erweitert werden.

Der Übergang $Col_{hex} \rightarrow Col_{rec}$ kann maßgeblich auf die Änderung der Fluidität bzw. Mobilität der Alkylketten zurückgeführt werden. Während Alkylketten bei hohen Temperaturen im Allgemeinen eine hohe Beweglichkeit aufweisen, verringert sich diese bei sinkender Temperatur. Grund dafür ist der steigende *all-trans* Anteil der Ketten und in diesem Zusammenhang eine Streckung dieser. Die Streckung der langen Alkylketten ist in den Dreieckszellen erschwert, da innerhalb der Zentren der Dreiecke sterische WW induziert werden. Auf Grund dessen erfolgt ein Verschmelzen von jeweils zwei dreieckigen Zylinderwaben zu einer rhombischen Zelle, wodurch die sterischen WW verringert werden und eine parallele Packung der *all-trans* Segmente der Ketten prinzipiell begünstigt wird.

TABELLE 3-3: Molekulare Parameter der außenfluorierten Verbindungen $AF_{2356}20$, $AF_{2356}22$ und $AF_{2356}24$.

Verb.	Mesophase	T (°C)	a, b (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{Zelle,kr}$	$n_{Zelle,LC}$	$n_{wand,LC}$
$AF_{2356}20$	$p6mm$	130	4.26	7.07	1.81	3.91	3.49	1.16
	$c2mm$	100	7.47 3.56	11.97	1.81	6.61	5.90	1.47
$AF_{2356}22$	$p6mm$	125	4.23	6.97	1.91	3.65	3.26	1.09
	$c2mm$	117	7.15 4.35	13.99	1.91	7.32	6.53	1.63
$AF_{2356}24$	$c2mm$	128	6.98 4.60	14.45	2.01	7.19	6.42	1.60

T – Temperatur. a, b – Gitterparameter der jeweiligen Mesophasen, V_{Zelle} – Zellvolumen der kristallographischen Einheitszellen. Für $p6mm$ -Phasen wird dies nach $V_{Zelle} = (a_{hex}^2/2) \cdot 3^{1/2} \cdot h$ bestimmt. h – Höhe der Elementarzelle, welche aus dem Maximum der Weitwinkelstreuung erhalten werden kann. Für $Col_{rec}/c2mm$ Phasen wird das Zellvolumen nach $V_{Zelle} = a_{rec} \cdot b_{rec} \cdot h$ berechnet. V_{Mol} – molekulares Volumen, bestimmt mit Hilfe der Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI und PERINI.^[120] $n_{Zelle,kr}$ – Moleküle je Einheitszelle im kristallinen Zustand. Berechnet nach $n_{Zelle,kr} = V_{Zelle}/V_{Mol}$. $n_{Zelle,LC}$ – Anzahl der Moleküle je Einheitszelle im flüssigkristallinen Zustand. Kalkuliert gemäß $n_{Zelle,LC} = (n_{Zelle,kr} + n_{Zelle,liq})/2$. $n_{Zelle,liq}$ – Anzahl der Moleküle im flüssigen Zustand, welche sich mit Hilfe der molekularen Packungsparameter^[121] im fluiden, sowie im festen Zustand nach $n_{Zelle,liq} = (n_{Zelle,kr} \cdot 0.55)/0.7$ berechnen lässt. $n_{wand,LC}$ – Anzahl der Moleküle je Kolumnenwand der entsprechenden Wabenstruktur. Für Dreieckstrukturen gilt $n_{wand,LC} = n_{Zelle,LC}/3$, wohingegen für rhombische Zellen $n_{wand,LC} = n_{Zelle,LC}/4$ gilt.

Eine zusätzliche Bestätigung des Verschmelzens zweier Dreieckwaben zur rhombischen Zelle kann anhand der strukturellen Parameter abgeleitet werden. Während die Wanddicken der Col_{hex} LC-Phasen für die Verbindungen $AF_{2356}20$ und $AF_{2356}22$ $n_{wand,LC} \approx 1.1 - 1.2$

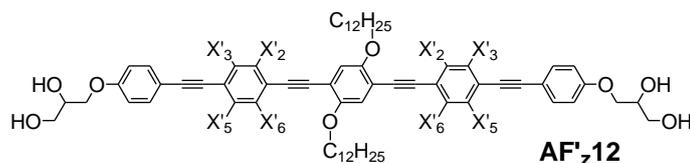
betragen, steigt dieser Wert für die $c2mm$ -Phase auf $n_{\text{wand,LC}} \approx 1.5 - 1.6$ an (Tabelle 3-3). Die zwischen zwei Dreiecken entfernten Moleküle werden also offensichtlich in die verbleibenden Wände eingebaut, was zu einer Verdickung dieser führt und zur Ausfüllung des freien Volumens der rhombischen Wabe beiträgt. Für große Kettenlängen ($m \geq 24$) erfolgt eine Überfrachtung der Dreieckzellen der Dreieckwabenstruktur und in Folge dessen eine Vergrößerung der Zelle und damit einhergehend des Zellvolumens. Die ausgebildeten voluminöseren rhombischen Waben können die langen Alkylketten besser aufnehmen.

Zusammenfassend konnte für die nichtfluorierten Verbindungen **AH m** und den vollständig außenfluorierten Verbindungen **AF $_{2356}m$** analoges Mesophasenverhalten gefunden werden. In beiden Fällen konnte ein kettenlängenabhängiger Übergang einer Dreieck- zu einer Viereckwabenstruktur über eine rhombische Zylinderstruktur beobachtet werden.

3.2 Fluorierung der inneren Benzenringe

In Anlehnung an Publ. A sollte der Einfluss einer Fluorierung der beiden inneren Benzenringe auf das Mesophasenverhalten der OPE-basierten Verbindung **AH12** untersucht werden. Um eine Vergleichbarkeit zu den außenfluorierten Verbindungen **AF $_z$ 12** zu erzielen, wurden gleiche Fluorierungsmuster der Benzenringe verwendet, wobei die Verbindungen ebenfalls nach *edge*- und *core*-Fluorierung eingeordnet wurden. Das Mesophasenverhalten der erhaltenen Verbindungen **AF' $_z$ 12** ist in Tabelle 3-4 im Vergleich zu **AH12** dargestellt.

TABELLE 3-4: Mesogenes Verhalten der Verbindungen **AF' $_z$ 12** beim Heizen (*H*) und Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen beziehen sich auf die, aus DSC-Messungen erhaltenen, Peaktemperaturen (Kühl-/Heizrate: 10 K/min). Die Umwandlungsenthalpien sind in eckigen Klammern in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.



Verb.	X ₂	X ₃	X ₅	X ₆	Mesophasensequenz	$a, b/nm^a$ ($T/^\circ\text{C}$)
AH12 ^{[86],†}	H	H	H	H	<i>H</i> : Cr 178 [61.6] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 181 [3.1] Iso <i>K</i> : Iso 179 [4.0] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 168 [63.6] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.30$ (175) ^{<i>b</i>}
AF'₂12	F	H	H	H	<i>H</i> : Cr 137 [44.9] Col _{obl} / <i>p2</i> 146 [5.7] Col _{hex} / <i>p6mm</i> [3.4] 163 Iso <i>K</i> : Iso 162 [3.3] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 139 [6.7] Col _{obl} / <i>p2</i> 112 [43.1] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.29$ (154) ^{<i>b</i>} $a_{\text{obl}} = 7.72$ (136) ^{<i>b</i>} $b_{\text{obl}} = 4.39$ (136) ^{<i>b</i>} $\gamma_{\text{obl}} = 93.9^\circ$ (136) ^{<i>b</i>}
AF'₃12	H	F	H	H	<i>H</i> : Cr 136 [38.1] Cub _{bi} / <i>Ia3d</i> 143 [2.8] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 191 [4.3] Iso <i>K</i> : Iso [4.3] 188 Col _{hex} / <i>p6mm</i> 135 [2.9] Cub _{bi} / <i>Ia3d</i> 108 [37.9] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.43$ (160) $a_{\text{cub}} = 9.18$ (132)
AF'₂₆12	F	H	H	F	<i>H</i> : Cr 152 [47.6] Col _{obl} / <i>p2</i> 173 [16.8] Iso <i>K</i> : Iso 169 [16.7] Col _{obl} / <i>p2</i>	$a_{\text{obl}} = 5.79$ (160) ^{<i>b</i>} $b_{\text{obl}} = 4.40$ (160) ^{<i>b</i>} $\gamma_{\text{obl}} = 100.0^\circ$ (160) ^{<i>b</i>}
AF'₃₅12	H	F	F	H	<i>H</i> : Cr 126 [54.3] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 201 [5.1] Iso <i>K</i> : Iso 199 [5.2] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 96 [6.3] M1 81 [32.0] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.38$ (160) ^{<i>b</i>}
AF'₂₃12	F	F	H	H	<i>H</i> : Cr 126 [29.9] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 200 [5.8] Iso <i>K</i> : Iso 198 [5.8] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 120 [2.6] Col _{rec} / <i>c2mm</i> 60 [4.9] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.44$ (140) ^{<i>b</i>} $a_{\text{rec}} = 7.71$ (110) ^{<i>b</i>} $b_{\text{rec}} = 3.69$ (110) ^{<i>b</i>}

Verb.	X ₂	X ₃	X ₅	X ₆	Mesophasensequenz	a,b/nm ^a (T/°C)
AF' ₂₃₅₆ 12	F	F	F	F	H: Cr 120 [3.1] Col _{rec} /c2mm 206 ^c [-] Col _{hex} /p6mm 245 [6.2] Iso	a _{hex} = 4.27 (210) ^b
					K: Iso 245 [8.4] Col _{hex} /p6mm 206 ^c [-] Col _{rec} /c2mm 108 [5.7] Cr	a _{rec} = 6.46 (190) ^b b _{rec} = 4.17 (190) ^b

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen bestimmt. ^b Die angegebenen Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung ermittelt. ^c Die Umwandlungstemperatur wurde mit Hilfe des POM bestimmt, da im DSC-Thermogramm kein Umwandlungspeak auftrat. † Verbindung wurde erstmalig von Dr. Helgard EBERT synthetisiert, jedoch im Verlauf der Arbeit jedoch erneut synthetisiert und entsprechend charakterisiert.

Im Vergleich zu den außenfluorierten Verbindungen **AF_z12** zeigt sich für die innenfluorierten Verbindungen **AF'_z12** eine deutliche Vergrößerung des LC-Temperaturbereichs und Stabilisierung der LC-Eigenschaften. Dies lässt sich vor allem auf eine, durch die Fluorierung der inneren Benzenringe verursachte, Erniedrigung der Schmelzpunkte und Erhöhung der Klärpunkte zurückführen. Dabei zeigt die vollständig innenfluorierte Verbindung **AF'₂₃₅₆12** den größten Effekt, da gegenüber der analogen außenfluorierten Verbindung **AF₂₃₅₆12** eine Erhöhung des Klärpunkts um 64 °C erfolgt. Weiterhin fällt auf, dass sich das Mesophasenverhalten der innenfluorierten Verbindungen **AF'_z12** im Vergleich zu den außenfluorierten Verbindungen **AF_z12** vollständig ändert. Die kubischen Phasen werden zumeist verdrängt und überwiegend durch kolumnare Phasen ersetzt (Abb. 3-9). Zudem zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens in Bezug auf die Position des bzw. der Fluor-Substituenten. Alle Verbindungen, mit Ausnahme von **AF'₂₆**, zeigen jedoch hexagonal kolumnare Phasen, welche direkt nach dem Abkühlen aus dem isotropen Zustand als HT-Phase auftreten und beim Kühlen zu einem weiteren Phasenübergang neigen. Die ausgebildeten TT-Phasen unterscheiden sich in Geometrie und Architektur von den Col_{hex} HT-Phasen und sollen im Folgenden differenziert voneinander betrachtet werden.

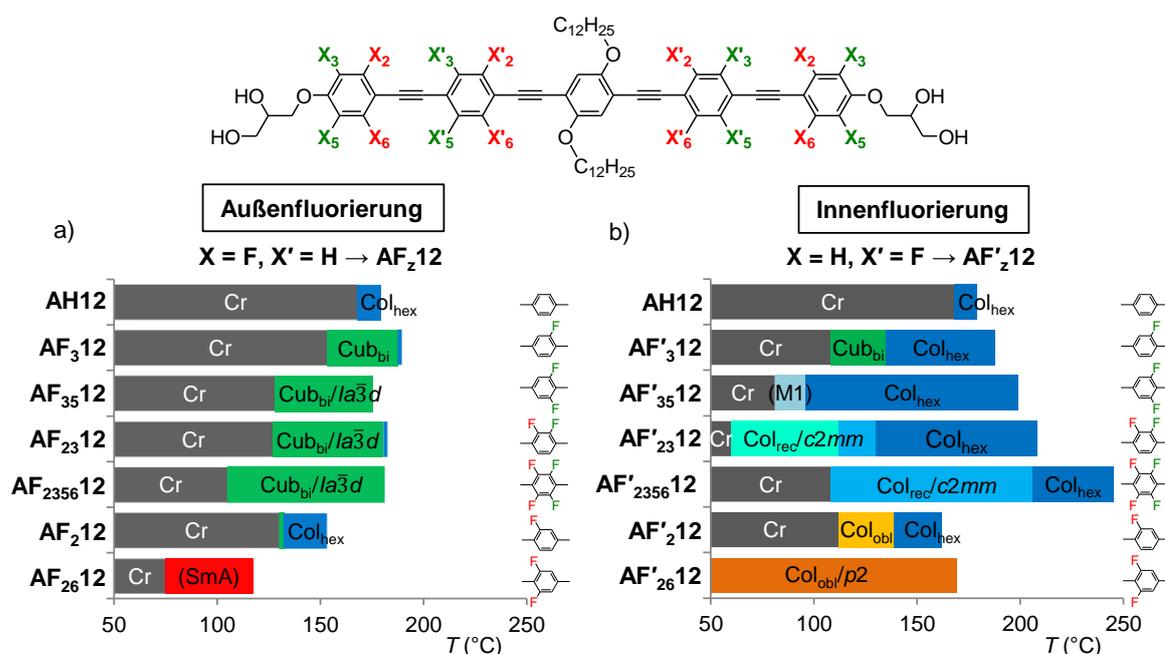


ABBILDUNG 3-9: Temperaturabhängiges Mesophasenverhalten der Verbindungen a) **AF_z12** und b) **AF'_z12** beim Kühlen aus dem Isotropen. Der Farbwechsel innerhalb der Col_{rec}/c2mm-Phase zeigt die Inversion von Δn an.

3.2.1 Edge-Substitution der inneren Benzenringe – Verbindungen AF'₃12 und AF'₃₅12

Die difluorierte Verbindung **AF'₃12** zeigt beim Kühlen zwischen 188 °C und 108 °C mesogenes Verhalten, wobei bei 135 °C ein Phasenübergang beobachtet werden kann. Ausgehend von einer stark doppelbrechenden Textur der Col_{hex} LC-Phase mit Dreieckswabenstruktur kann hier ein Verlust der Doppelbrechung und somit die Ausbildung einer optisch isotropen TT-Phase beobachtet werden (Abb. 3-10a). Die TT-Phase weist dabei in röntgenographischen Untersuchungen ein Diffraktogramm auf, welches einem kubischen Gitter mit $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe ($a_{\text{cub}} = 9.18 \text{ nm}$) zugeordnet werden kann. Es handelt sich analog zu den außenfluorierten Verbindungen **AF_z12** um eine bikontinuierlich kubische Mesophase mit $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe und senkrecht zu den Minimalflächen in Schichten organisierten π -Systemen.

Die Einführung eines weiteren Fluor-Atoms in der Peripherie ergibt die tetrafluorierte Verbindung **AF'₃₅12**. Diese weist einen höheren Klärpunkt als **AF'₃12** auf, was einer Stabilisierung der Col_{hex} LC-Phase entspricht und auch mit einer Verbreiterung des LC-Bereichs einhergeht (vgl. Tabelle 3-4 bzw. Abb. 3-9). Beim Kühlen erfolgt bei 96 °C ein Phasenübergang zu einer weiteren doppelbrechenden Textur (Abb. 3-10b), für welche die röntgenographische Resultate auf Grund der rasch einsetzenden Kristallisation bisher nicht interpretiert werden konnten. Aus diesem Grund wird diese Phase mit M1 gekennzeichnet.

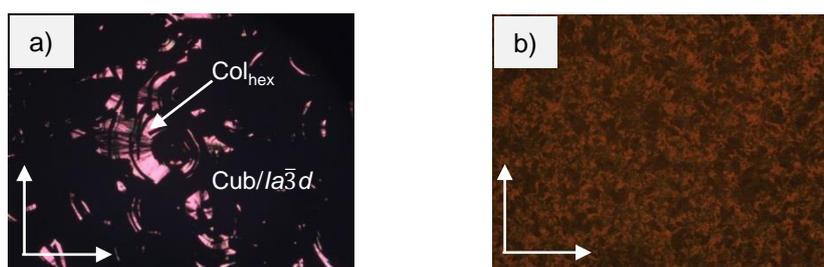


ABBILDUNG 3-10: Texturen der beiden *edge*-fluorierten Verbindungen **AF'₃12** und **AF'₃₅12**. a) Übergang von Col_{hex} zu Cub_h/ $Ia\bar{3}d$ von **AF'₃12** bei 130 °C. b) Textur der M1-Phase von **AF'₃₅12** bei 90 °C.

3.2.2 Edge- und Core-Substitution der inneren Benzenringe – AF'₂₃12 und AF'₂₃₅₆12

Eine gemeinsame Fluorierung der *core*- und *edge*-Position führt zu den Verbindungen **AF'₂₃12** und **AF'₂₃₅₆12**. Für die Verbindung **AF'₂₃12** kann eine hexagonal kolumnare HT-Phase mit Dreieckswabenstruktur gefunden werden, welche beim Kühlen einen Phasenübergang zu einer monotropen TT-Phase zeigt. Der Phasenübergang ist dabei mit einer signifikanten Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_{p6mm-c2mm} = 2.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verknüpft und sollte dementsprechend mit einer strukturellen Änderung der Phasengeometrie einhergehen. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen für die Col_{hex} HT-Phase eine stark doppelbrechende Textur mit homöotropen Bereichen und negativem Δn (Abb. 3-11c). Am Phasenübergang ($T = 120 \text{ °C}$) nimmt die Doppelbrechung schlagartig ab, wobei das negative Vorzeichen von Δn zunächst erhalten bleibt, jedoch beim weiteren Kühlen bei 102 °C invertiert (Abb. 3-11d-e). Zusätzlich weisen die homöotropen Bereiche nach dem Phasenübergang eine starke Doppelbrechung auf (Abb. 3-11c,d), was in Kombination mit der stark doppelbrechenden sphärolithischen Textur auf koexistierende Orientierungen der Kolumnen schließen lässt (Kolumnen parallel zum Substrat für die stark doppelbrechenden

Bereiche, Kolumnen senkrecht zum Substrat für die homöotropen Bereiche). All dies können Indizien für eine einsetzende Neigung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Kolumnenwände gegenüber der Kolumnenlängsachse sein. Die weiteren Ausführungen beschränken sich daher auf die TT-Phase.

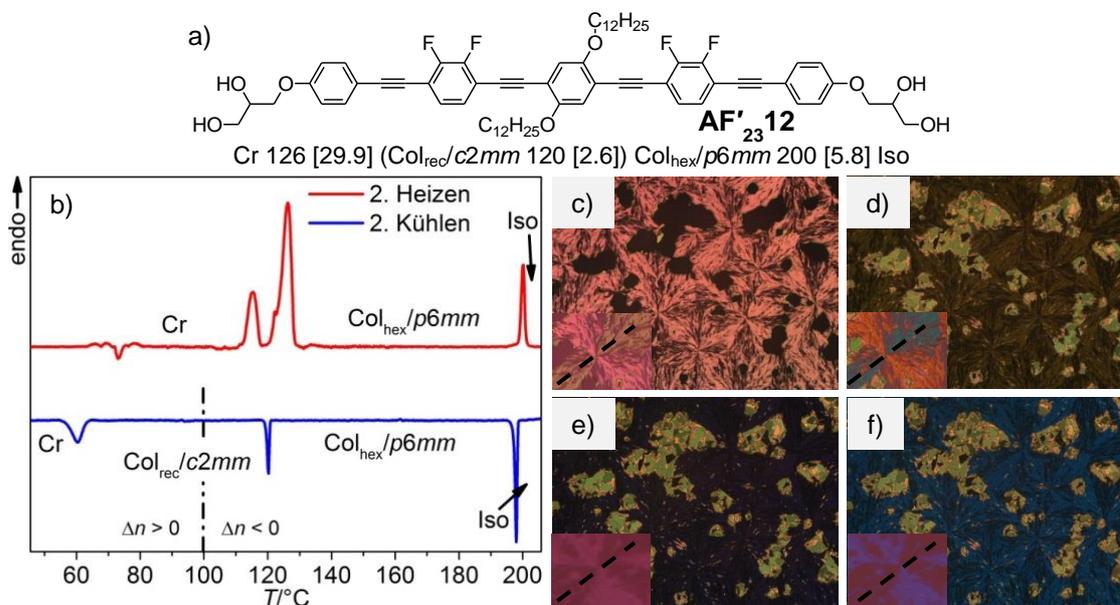


ABBILDUNG 3-11: a) Mesophasenverhalten der Verbindung $AF'_{23}12$. Monotrope Phasen sind in runden Klammern angegeben. b) DSC Kurve beim Heizen und Kühlen (Rate: 10 K/min). Innerhalb der $Col_{rec}/c2mm$ LC-Phase findet beim Kühlen eine Inversion von Δn bei 102 °C statt. c-f) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren der c) Col_{hex} -Phase bei 180 °C mit negativem Δn und der d-f) Col_{rec} -Phase d) bei 110 °C mit negativem Δn , e) bei 102 °C mit $\Delta n = 0$ und f) bei 85 °C mit positivem Δn . Eingezeichnet ist jeweils die Hauptachse der λ -Verzögerungsplatte (schwarze gestrichelte Linie).

Das Diffraktogramm der TT-Phase kann als rechtwinkliges Gitter mit $c2mm$ -Symmetrie ($a_{rec} = 7.71$ nm, $b_{rec} = 3.69$ nm) indiziert werden (Abb. 3-12d). Die Rekonstruktion der Elektronendichtekarte zeigt analog zur Col_{hex} HT-Phase die Ausbildung einer Dreieckswabenstruktur, welche jedoch eine Stauchung der Kolumnenwände in b^* -Richtung aufweist (Abb. 3-12f). Daraus resultiert eine Verzerrung der vormals regulären Dreieckswabenstruktur, was zur Reduktion der $p6mm$ - zur $c2mm$ -Symmetrie führt. Die Stauchung der Kolumnenwände in b^* -Richtung führt zu einer Verkürzung der Distanz zwischen gegenüberliegenden polaren Säulen. Dies ist vermutlich auf eine einsetzende Neigung der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Kolumnenlängsachse ausschließlich in den Kolumnenwänden in b^* -Richtung zurückzuführen. Eine Bestätigung dafür kann mit Hilfe der Gitterparameter der Col_{rec} LC-Phase erhalten werden, da z.B. $b_{rec} = 3.69$ nm wesentlich kleiner als die kalkulierte molekulare Länge ($L_{Mol} = 4.0 - 4.4$ nm) ist (Abb. 3-12f, rote Linien). Die Länge des diagonalen Abstandes zweier polarer Säulen in a^*, b^* -Richtung (Abb. 3-12f, gelbe Linien) beträgt hingegen 4.27 nm und korreliert gut mit der kalkulierten molekularen Länge L_{Mol} . In Kombination mit der abnehmenden Doppelbrechung am Phasenübergang kann somit eine Neigung der π -konjugierten Stäbchen ausschließlich innerhalb der Kolumnenwände in b^* -Richtung prinzipiell bestätigt werden. Trotz der Neigung der Moleküle zeigen sich innerhalb der Weitwinkelstreuung der Col_{rec} -Phase weiterhin diffuse Reflexe mit einem Maximum bei $d = 0.47$ nm und $d = 0.38$ nm. Insbesondere das zusätzliche Maximum bei $d = 0.38$ nm weist auf verstärkte *face-to-face* π - π -WW hin (Abb. 3-12e). Es können jedoch auch für die recht komplexe Col_{rec} TT-Phase weiterhin flüssigkristalline Eigenschaften bestätigt werden.

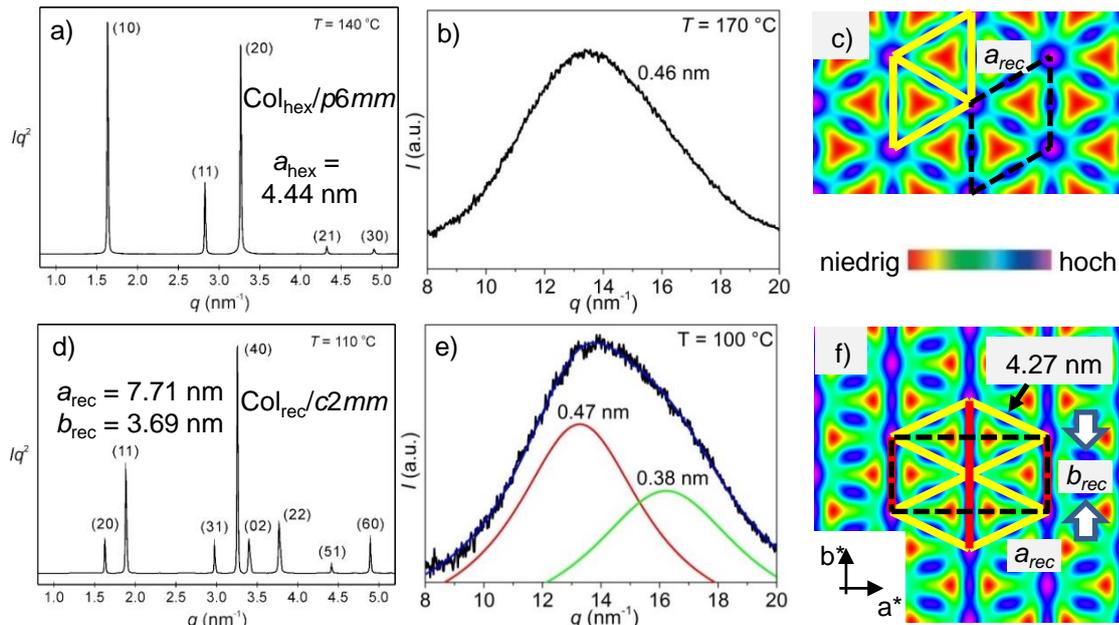


ABBILDUNG 3-12: Vergleich der röntgenographischen Ergebnisse der Col_{hex} und der Col_{rec} LC-Phase der Verbindung **AF'2312**. a-c) Ergebnisse der Col_{hex} LC-Phase mit q -Scan von a) SAXS bei 140 °C^[118] und b) WAXS bei 170 °C. c) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Col_{hex} -Phase bei 140 °C. d-f) Ergebnisse der Col_{rec} -Phase mit q -Scan von d) SAXS bei 110 °C^[118] und e) WAXS bei 100 °C. f) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Col_{rec} -Phase mit verzerrten Dreieckswaben bei 110 °C. Gelbe Linien repräsentieren nicht geneigte Stäbchen, rot entsprechend geneigte Stäbchen, welche zu einer Verkürzung der Spaltenwände führen. Die Elektronendichtekarten bilden jeweils die a^*, b^* -Ebene ab. Die kristallographischen Einheitszellen sind schwarz gestrichelt dargestellt.

Triebkraft für den einsetzenden Tilt ist die Raumauffüllung der Dreieckszelle, welche mit sinkender Temperatur auf Grund der verringerten Mobilität der Kette abnimmt. Zusätzlich bewirkt der zunehmende *all-trans* Anteil eine Streckung der Kette, was ebenfalls zu einer schlechteren Ausfüllung des freien Volumens der prismatischen Zellen führt. Um dies zu kompensieren erfolgt eine Verkleinerung des Zellvolumens durch die Neigung der Moleküle in einer Spaltenwand der Dreieckswabe. Eine kollektive Neigung aller Moleküle hätte, vorausgesetzt der Neigungswinkel wäre gleich, eine wesentlich stärkere Verkleinerung der Dreieckszelle zur Folge. Dadurch würde sich jedoch die Distanz von der Spaltenwand zum Zentrum der Zelle verringern, was sterische WW zwischen den gestreckten C_{12} -Ketten induzieren würde und so insgesamt zu einer Destabilisierung der Dreieckswabenstruktur führen sollte. Des Weiteren würde die *p6mm*-Symmetrie erhalten bleiben, was anhand röntgenographischer Untersuchungen ausgeschlossen werden kann. Inwiefern die verstärkten π - π -WW die relativ starke Neigung in nur einer Wand begünstigen, wird in Abschnitt 4.3.2 abgeschätzt.

Die einsetzende Neigung innerhalb einer Spaltenwand kann auch anhand der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters b_{rec} veranschaulicht werden. Während in der Col_{hex} HT-Phase der korrespondierende Gitterparameter a_{hex} gut die kalkulierte molekulare Länge repräsentiert, findet am Phasenübergang bei 120 °C eine drastische Reduzierung von diesem statt (Abb. 3-13a). Dabei entspricht der Gitterparameter a_{hex} in b^* -Richtung dem Gitterparameter b_{rec} in der Col_{rec} LC-Phase (Abb. 3-12c,f). Die plötzliche Abnahme des Gitterparameters am Phasenübergang kann ausschließlich durch eine einheitliche Neigung der Stäbchen innerhalb der Spaltenwände in b^* -Richtung realisiert werden. Das Verhältnis zwischen nicht geneigten und geneigten Molekülen beträgt somit **2:1**. In Kombination mit

der rekonstruierten Elektronendichtekarte kann das in Abb. 3-13b gezeigte Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase vorgeschlagen werden. Zwischen benachbarten einheitlich getilteten Kolumnenwänden muss eine antikline Tiltkorrelation vorliegen, da die Auslöschungskreuze der sphärolithischen Textur weiterhin parallel zum Analysator bzw. Polarisator orientiert sind (Abb. 3-11c,d).

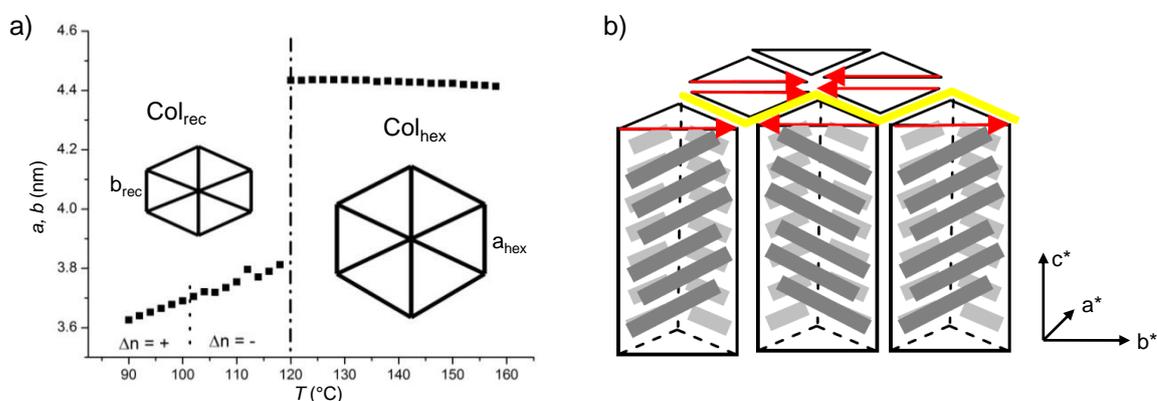


ABBILDUNG 3-13: a) Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters „ b_{rec} “ der Verbindung $\text{AF}'_{23}\mathbf{12}$. b) Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase mit antikliner Tiltkorrelation der Moleküle entlang b^* .

Bei genauerer Betrachtung des Gitterparameters b_{rec} lässt sich ein weiteres kontinuierliches Schrumpfen von diesem innerhalb der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ Phase beobachten (Abb. 3-13a). Die Neigung der π -konjugierten Stäbchen kann somit über die Temperatur gesteuert werden und nimmt bei Temperaturverringern zu. Dies führt für $\text{AF}'_{23}\mathbf{12}$ zu einer Inversion von Δn bei 102 °C. Dies ist recht ungewöhnlich, da für diese Verbindung lediglich die Moleküle innerhalb einer Kolumnenwand der Dreieckswabe eine einheitliche Neigung aufweisen, in den anderen beiden jedoch nicht. Im Mittel sollte daher eigentlich eine optisch negative Mesophase erhalten bleiben. Dies wird jedoch nicht gefunden. Die geneigten Moleküle dominieren also offensichtlich die optischen Eigenschaften der kolumnaren Phase. Daraus folgt, dass der Neigungswinkel der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Normalen zur Kolumnenlängsachse deutlich größer als $\beta = 35.3^\circ$ sein muss (Zusammenhang zwischen Tiltwinkel und Vorzeichen von Δn siehe Abschnitt 7.1.2). Dies könnte durch eine Aufweitung der polaren Glycerolsäulen entlang b^* verursacht sein. Eine entsprechende Streckung der Bereiche höchster Elektronendichte ist zumindest in der Elektronendichteverteilung der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase erkennbar (Abb. 3-12f). Dadurch wird der Anteil der polaren Säulen im Vergleich zu den Aromaten größer und eine stärkere Neigung der Stäbchen ist möglich. Eine exakte Ermittlung des Neigungswinkels lässt sich in diesem Fall jedoch nicht durchführen.

Eine vollständige Fluorierung der beiden inneren Benzenringe führt zu Verbindung $\text{AF}'_{2356}\mathbf{12}$. Diese zeigt, analog zur vorher diskutierten Verbindung $\text{AF}'_{23}\mathbf{12}$, die Ausbildung einer Col_{hex} HT-Phase und einer zusätzlichen TT-Phase.

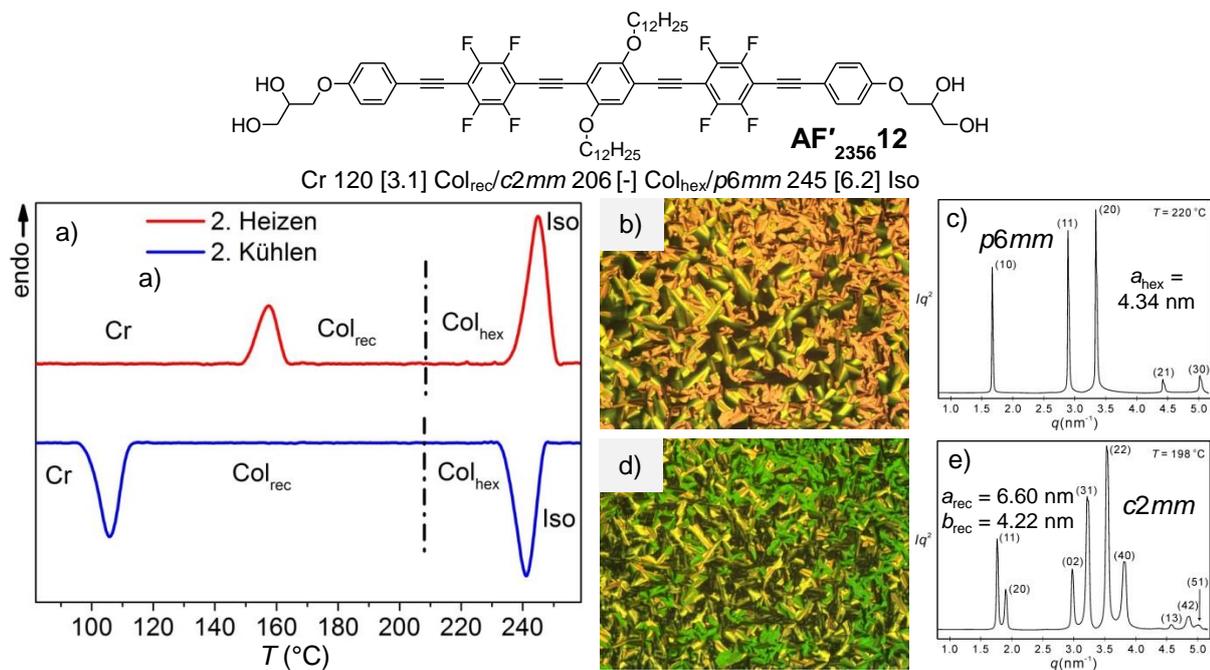


ABBILDUNG 3-14: Mesophasenverhalten der Verbindung **AF'235612**. a) DSC-Kurven beim Heizen und Kühlen mit gekennzeichnetem Phasenübergang und Phasenzuordnung. b) POM-Textur der Col_{hex}-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 220 °C und c) q -Scan des Kleinwinkelbereichs bei 230 °C^[118]. d) Textur der Col_{rec}-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 200 °C mit e) q -Scan des Kleinwinkelbereichs bei 190 °C^[118].

In differentialkalorimetrischen Untersuchungen der Verbindung **AF'235612** zeigt sich beim Kühlen die Ausbildung eines LC-Bereichs zwischen 245 °C und 108 °C. Der Klärpunkt bei 245 °C ist im Vergleich zu den anderen innenfluorierten Verbindungen um etwa 50 °C erhöht, was einer deutlichen Stabilisierung des LC-Bereichs entspricht (Abb. 3-9). Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt sich zwischen 245 °C und 208 °C eine stark doppelbrechende Textur mit homöotropen Bereichen und parallel zum Analysator bzw. Polarisator orientierten Auslöschungen (Abb. 3-14b). Bei weiterem Kühlen kann unterhalb von 208 °C eine Abnahme von Δn beobachtet werden, wobei das negative Vorzeichen von Δn erhalten bleibt. Zusätzlich setzt erneut eine Doppelbrechung in den vormals homöotropen Bereichen ein (Abb. 3-14d). Dieser offensichtliche Phasenübergang ist jedoch im DSC nicht mit einer Umwandlungsenthalpie verknüpft (Abb. 3-14a).

Röntgenographische Untersuchungen zeigen ein Diffraktogramm der HT-Phase, welches als hexagonales Gitter mit $p6mm$ -Symmetrie ($a_{\text{hex}} = 4.34$ nm) indiziert werden kann (Abb. 3-14c). Es handelt sich dabei erneut um eine Dreieckswabenstruktur. Das Diffraktogramm der TT-Phase lässt sich analog zu Verbindung **AF'2312**, als rechtwinkliges Gitter mit $c2mm$ -Symmetrie ($a_{\text{rec}} = 6.60$ nm, $b_{\text{rec}} = 4.22$ nm) indizieren (Abb. 3-14e). Eine Rekonstruktion der Elektronendichtekarten beider Kleinwinkeldiffraktogramme ergibt die in Abb. 3-15 gezeigten Dreieckswabenstrukturen. Die Zuordnung der hohen und niedrigen Elektronendichten erfolgt anhand der Elektronendichten der verschiedenen molekularen Bestandteile, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass in diesem Fall die vierfach fluorierten Benzenringe eine höhere Elektronendichte als die Glycerol-Kopfgruppen aufweisen. Für die Col_{rec}/c2mm-Phase der Verbindung **AF'235612** ergibt sich nach Zuordnung der Moleküle ebenfalls eine Dreieckswabenstruktur, wobei die Abstände zwischen zwei polaren Säulen in b^* -Richtung $b_{\text{rec}} = 4.22$ nm (gelbe Linien in Abb. 3-15) und in a^*, b^* -Richtung 3.91 nm (rote Linien in

Abb. 3-15) betragen. In diesem Fall liegt also eine Neigung der OPE-Stäbchen in den Spaltenwänden der a^* , b^* -Richtung vor, wodurch das Verhältnis von nicht geneigten zu geneigten Stäbchen auf **1:2** steigt. Eine Berechnung des Tiltwinkels kann auch in diesem Fall nicht erfolgen. Dieser muss jedoch, auf Grund des im gesamten Temperaturbereich vorliegenden negativen Δn , deutlich kleiner als für Verbindung **AF'2312** sein. Dies kann durch den Beitrag der zusätzlichen Fluor-Atome an der Ausfüllung der Dreieckswaben erklärt werden.

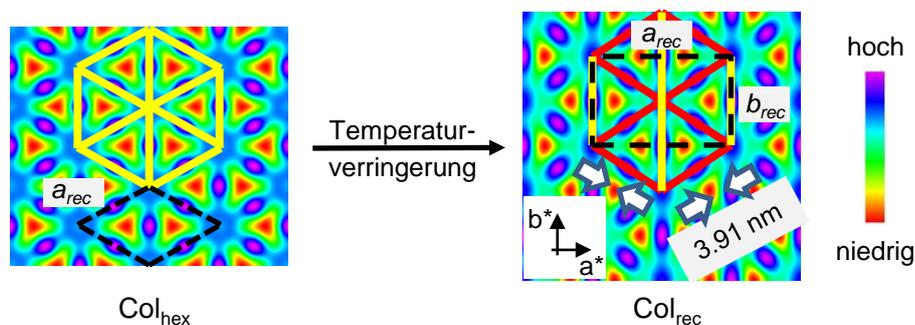


ABBILDUNG 3-15: Temperaturabhängige Verzerrung der Dreieckswabenstruktur der Verbindung **AF'235612** beim Kühlen. Die kristallographischen Einheitszellen sind jeweils schwarz gestrichelt dargestellt.

Innerhalb der verzerrten Dreieckswabenstruktur wird die Tiltkorrelation zwischen benachbarten Wänden als antiklin angenommen, da die Auslöschungen nach dem Phasenübergang $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{rec}}$ weiterhin parallel zum Analysator bzw. Polarisator vorliegen. Als Triebkraft für den einsetzenden Tilt wird auch hier eine nicht adäquate Ausfüllung des freien Volumens der Dreieckszelle durch eine Versteifung der Alkylketten bei sinkender Temperatur vermutet. Weiterhin sollten π - π -WW die geneigte Anordnung stabilisieren (siehe Kap. 4.3.2). Eine Betrachtung der Weitwinkelstreuung zeigt, dass bereits beim Übergang $\text{Iso} \rightarrow \text{Col}_{\text{hex}}$ eine zusätzliche schwache Schulter bei $d = 0.36$ nm ausgebildet wird. Dies lässt erneut auf verstärkte *face-to-face* π - π -WW benachbarter aromatischer Systeme schließen, wobei diese jetzt bereits innerhalb der Col_{hex} -Phase vorliegen (Abb. 3-16a). Am Phasenübergang $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{rec}}$ kann keine signifikante Änderung der Weitwinkelstreuung beobachtet werden, was im Einklang mit der Abwesenheit einer Umwandlungsenthalpie (Abb. 3-14a) steht.

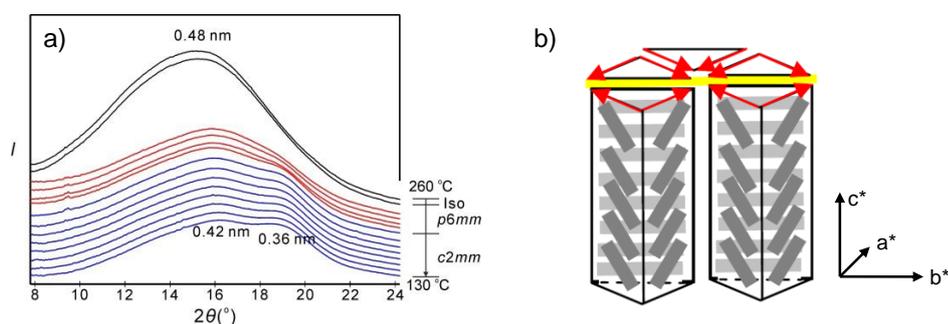


ABBILDUNG 3-16: a) Temperaturabhängigkeit der Weitwinkelstreuung der Verbindung **AF'235612**^[118]. b) Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ Phase mit geneigten π -konjugierten Stäbchen innerhalb zweier Spaltenwände der Dreieckswabenstruktur.

Allgemein kann festgehalten werden, dass durch gleichzeitige *edge*- und *core*-Fluorierung der beiden inneren Benzenringe, verzerrte Varianten der Dreieckszylinderstrukturen erhalten werden konnten. In Abhängigkeit der Anzahl der Fluor-Atome am aromatischen Gerüst, konnte dabei, ausgehend von einer regulären Dreieckswabenstruktur, die Stauchung einer

(Verbindung **AF'2312**) bzw. zweier Kolumnenwände (Verbindung **AF'235612**) der trigonalen Struktur beobachtet werden. Dies konnte im Wesentlichen auf eine einheitliche Neigung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Kolumnenwände zurückgeführt werden, steht jedoch im Widerspruch zum Volumen der einzelnen Moleküle. Es wäre eigentlich zu erwarten, dass die tetrafluorierte Verbindung **AF'2312**, im Vergleich zur oktafluorierten Verbindung **AF'235612**, einen höheren Anteil geneigter OPE-Segmente aufweist, da das molekulare Volumen geringer ist. Dies wird jedoch nicht gefunden, wobei eine Erklärung für diese Beobachtung bis zum jetzigen Zeitpunkt noch aussteht.

3.2.3 Core-Substitution der inneren Benzenringe – Verbindungen **AF'212** und **AF'2612**

Eine Substitution von Fluor-Atomen ausschließlich an den *core*-Positionen der inneren Benzenringe führt zu den Verbindungen **AF'212** und **AF'2612**. Durch die Fluorierung der kernnahen Positionen ergibt sich generell eine Verringerung der Klärpunkte (Abb. 3-9), was vermutlich auf einen sterischen Effekt zwischen der Alkylkette und den sehr kernnahen Fluor-Atomen, ähnlich zu den Verbindungen **AF212** und **AF2612** (siehe Kapitel 3.1.1 bzw. Veröffentlichung A^[95]), zurückzuführen ist.

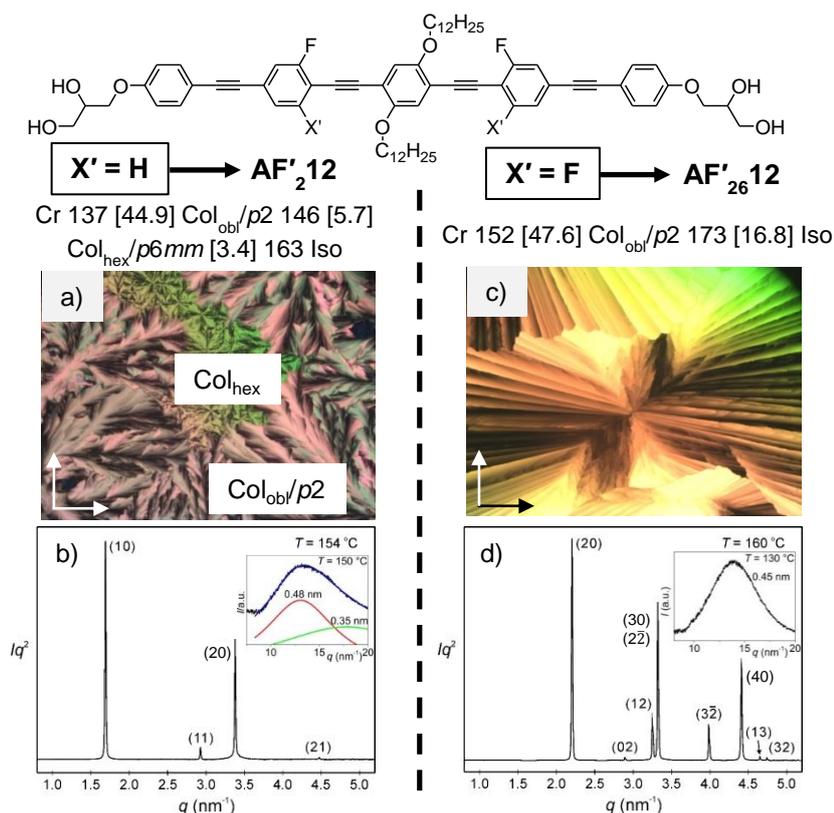


ABBILDUNG 3-17: Eigenschaften der Col_{obl}/p2 Phase der Verbindungen **AF'212** und **AF'2612**. a) Texturänderung am Phasenübergang zwischen Col_{hex}- und Col_{obl}-Phase der Verbindung **AF'212** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 144 °C. b) q -Scan vom SAXS-Bereich der Col_{obl}-Phase von der Verbindung **AF'212** bei 154 °C^[118] und WAXS bei 150 °C. d) POM-Textur der Col_{obl}-Phase von der Verbindung **AF'2612** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 155 °C. e) q -Scan des SAXS-Bereichs der Col_{obl}-Phase von der Verbindung **AF'2612** bei 160 °C^[118] und WAXS bei 130 °C.

Während die Verbindung **AF'212** weiterhin eine Col_{hex} HT-Phase zeigt, kann diese für die Verbindung **AF'2612** nicht mehr beobachtet werden. Zusätzlich zeigt Verbindung **AF'212** eine TT-Phase mit fächerartiger Textur, welche nach röntgenographischen Untersuchungen

als kolumnare Mesophase mit obliquem Gitter und $p2$ -Symmetrie indiziert werden konnte ($a_{obl} = 7.72$ nm, $b_{obl} = 4.39$ nm, $\gamma_{obl} = 93.9^\circ$). Verbindung **AF'2612** zeigt ausschließlich eine $Col_{obl}/p2$ -Phase ($a_{obl} = 5.79$ nm, $b_{obl} = 4.40$ nm, $\gamma_{obl} = 100^\circ$) mit ebenfalls fächerartiger Textur (Abb. 3-17c).

Für beide Verbindungen konnten diffuse Weitwinkelreflexe erhalten werden, sodass von einem flüssigkristallinen Verhalten der beider Phasen auszugehen ist. Überraschend ist jedoch, dass für die $Col_{obl}/p2$ LC-Phase der Verbindung **AF'2612** kein zusätzliches Maximum der diffusen Streuung bei $d = 0.35$ nm beobachtet werden konnte, obwohl dies für Verbindung **AF'212** auftritt (Abb. 3-17b,d). Aus diesem Grund ist die Ausbildung zweier strukturell unterschiedlicher $Col_{obl}/p2$ -Phasen nicht auszuschließen. Eine genaue Strukturanalyse der erhaltenen Mesophasen mit schiefwinkligem Gitter war bis zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht möglich, da den rekonstruierten Elektronendichtekarten keine Struktur zugeordnet werden konnte. An dieser Stelle soll jedoch ein vorläufiger Strukturvorschlag der $Col_{obl}/p2$ -Phasen erarbeitet werden. Es wird angenommen, dass es sich weiterhin um eine kolumnare Phase und insbesondere um Dreieckwabenstrukturen handelt, da die Alkylkettenlänge weiterhin $m = 12$ beträgt.

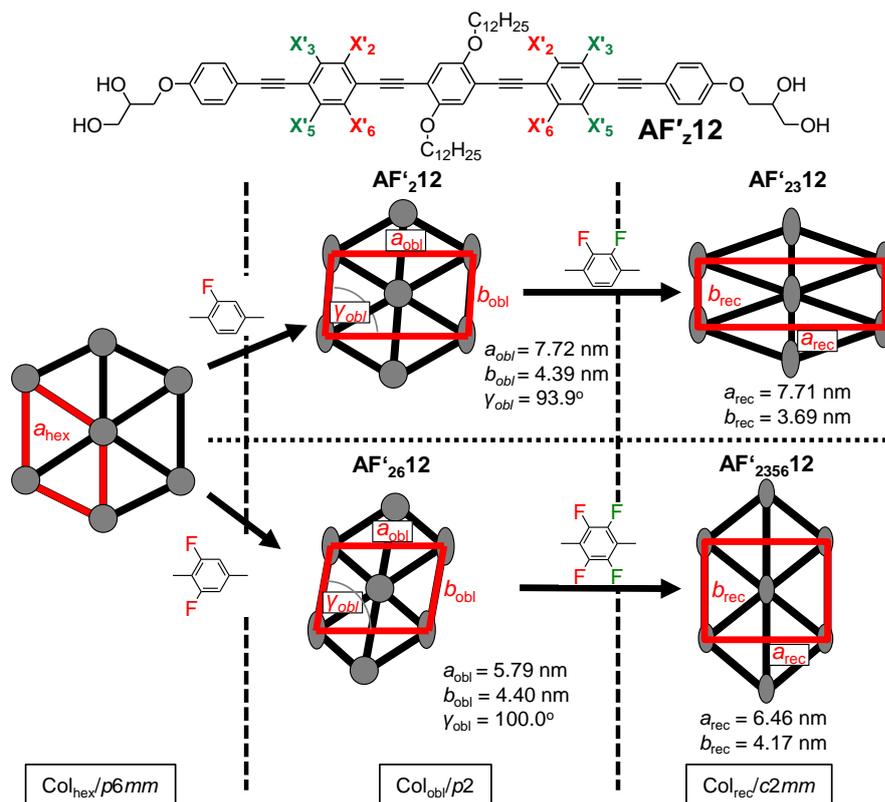


ABBILDUNG 3-18: Mögliche Dreieckwabenstrukturen der innenfluorierten Verbindungen **AF'z12** in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad bzw. -muster.

Ausgehend von den verzerrten Dreieckwabenstrukturen der Col_{rec} -Phasen der Verbindungen **AF'2312** und **AF'235612** muss für den Erhalt einer $p2$ -Symmetrie, eine weitere Verzerrung der Dreieckwaben stattfinden. Daraus würden verschiedene Neigungsgrade der Moleküle in allen drei Wänden der Dreieckwabe resultieren, was durch den zwischen a_{obl} und b_{obl} ausgebildeten Winkel γ_{obl} bestätigt werden kann ($\gamma_{obl} \neq 90^\circ$). Die erhaltenen Gitterparameter in Relation zur Moleküllänge erfordern für beide Fälle, dass die schiefwinkligen Zellen

zusätzliche polare Säulen enthalten. Es muss daher angenommen werden, dass eine unterschiedliche Verzerrung der polaren Domänen auf den Ecken der Einheitszelle und in dessen Zentrum vorliegt. Eine einheitliche elliptische Verzerrung der polaren Säulen konnte bereits in den rechtwinkligen Zellen (siehe Elektronendichtekarten der Col_{rec} LC-Phasen der Verbindungen **AF'**₂₃**12** und **AF'**₂₃₅₆**12**, Abb. 3-12f und 3-15) beobachtet werden. Es würde sich somit, ausgehend von der regulären Dreieckswabenstruktur mit „kreisrunden“ polaren Säulen, um eine schrittweise elliptische Verzerrung der polaren Domänen bei Erhöhung des Fluorierungsgrades handeln. Die $Col_{obl/p2}$ LC-Phasen würden sich demzufolge zwischen der Col_{hex} -Phase, mit regulärer Dreieckswabenstruktur, und Col_{rec} LC-Phase, mit verzerrter Dreieckswabenstruktur, einordnen (Abb. 3-18). Jedoch sind zur eindeutigen Klärung der Phasenstruktur der $Col_{obl/p2}$ LC-Phasen noch weitere Untersuchungen nötig.

3.3 Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen AX12

Die Bestimmung photophysikalischer Eigenschaften stellt einen wesentlichen Beitrag zur Ermittlung des photovoltaischen Potentials von Verbindungen dar. Auch flüssigkristalline Materialien eignen sich auf Grund ihrer definierten Strukturbildung prinzipiell für photovoltaische Anwendungen.^[122] Angesichts der geordneten Mesophasenstrukturen kann eine Ladungsträgermobilität prinzipiell gewährleistet sein. Dies stellt neben der *HOMO/LUMO*-Bandlücke eine wichtige Größe zur Vorhersage des photovoltaischen Potentials dar. Innerhalb dieser Arbeit erfolgt jedoch nur die Bestimmung der Bandlücke, da das Setup zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität nicht zur Verfügung stand.

Die photophysikalischen Eigenschaften der Bolapolyphile wurden anhand der ausgewählten, unterschiedlich fluorierten Verbindungen **AH12**, **AF**₂₃₅₆**12** und **AF'**₂₃₅₆**12** bestimmt. Dabei ist prinzipiell bekannt, dass die *HOMO/LUMO*-Bandlücke durch eine Fluorierung des aromatischen Systems beeinflusst werden kann.^[123] Zur Bestimmung der Bandlücke wurden die OPE-basierten Verbindungen UV/VIS-spektroskopisch untersucht, wobei das unterschiedliche Emissionsverhalten bereits anhand einfacher Handversuche unter Verwendung einer UV-Lampe nachgewiesen werden konnte (Abb. 3-19).

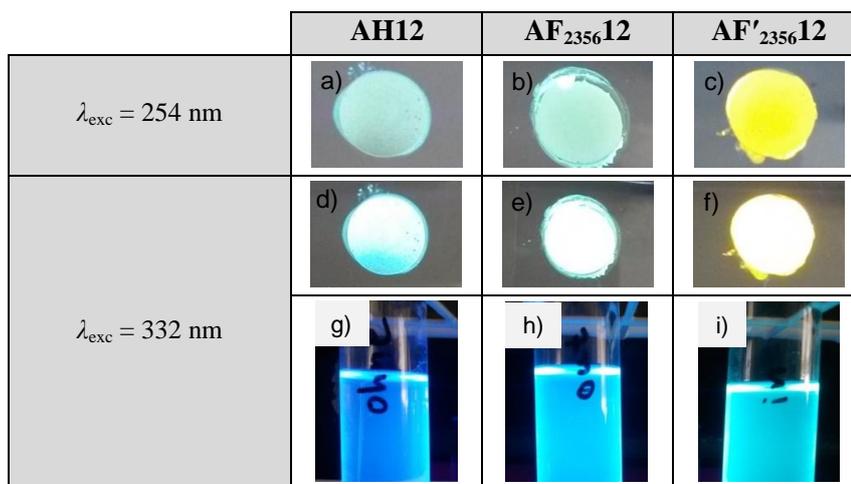


ABBILDUNG 3-19: Optische Eigenschaften der Verbindungen **AH12**, **AF**₂₃₅₆**12** und **AF'**₂₃₅₆**12**. Fluoreszenz der reinen Verbindungen bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge a-c) $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$ und d-f) $\lambda_{exc} = 332 \text{ nm}$. g-i) Fluoreszenz der in THF gelösten Proben bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 332 nm.

Es zeigt sich, dass die innenfluorierte Verbindung **AF'**₂₃₅₆**12** unabhängig von der Anregungswellenlänge eine gelbe Fluoreszenz aufweist, wohingegen die nicht- bzw. außenfluorierten Verbindungen **AH12** und **AF**₂₃₅₆**12** eine blaue Fluoreszenz zeigen. Daraus ergibt sich bereits eine zu höheren Wellenlängen verschobene Emission der innenfluorierten Verbindung **AF'**₂₃₅₆**12**. Diese Aussagen konnten zusätzlich mit Hilfe der Emission gelöster Proben bestätigt werden (Abb. 3-19g-i).

Eine Quantifizierung des Absorptions- und Emissionsverhaltens konnte mit Hilfe von Lösungsabsorptions- und Lösungsemissionsspektren erreicht werden (Abb. 3-20). Es konnte das bereits in Abb. 3-19 ermittelte Verhalten bestätigt werden, wobei zusätzlich anhand des Schnittpunktes des Absorptions- und Emissionsspektrums die *HOMO/LUMO*-Bandlücke abgelesen werden konnte.

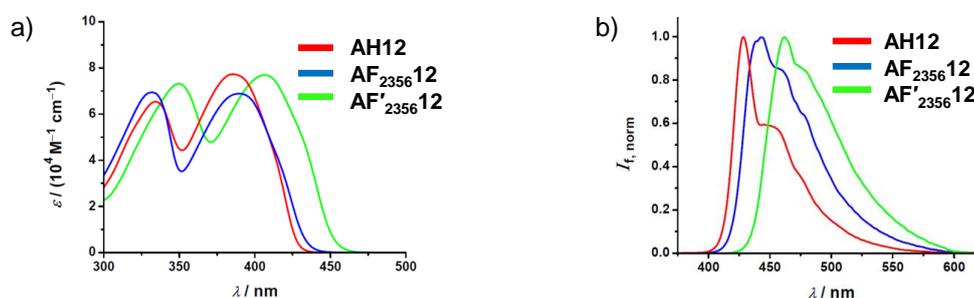


ABBILDUNG 3-20: a) Absorptionsverhalten und b) Emissionsspektren der untersuchten Verbindungen **AH12**, **AF**₂₃₅₆**12** und **AF'**₂₃₅₆**12** in THF. Mit „nach innen rückender“ Fluorierung des OPE-basierten aromatischen Systems erfolgt eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionsmaxima.

Die Absorptionsspektren der diskutierten Verbindungen (Abb. 3-20a) zeigen jeweils zwei stark ausgeprägte Absorptionsmaxima, welche verschiedene elektronische Übergänge repräsentieren. Auf eine exakte Zuordnung soll jedoch verzichtet werden. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen zeigen ebenfalls mehrere Fluoreszenzbanden (Abb. 3-20b). Tabelle 3-5 zeigt eine Zusammenfassung der gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima, sowie ein Vergleich der spektroskopisch bestimmten und der durch DFT-Berechnungen kalkulierten Bandlücken.

TABELLE 3-5: Zusammenfassung der experimentell bestimmten und DFT-kalkulierten *HOMO/LUMO*-Bandlücken der Modellverbindungen **H**, **F**, **F'**, sowie **AH12**, **AF**₂₃₅₆**12**, **AF'**₂₃₅₆**12**.

Experiment			DFT-Kalkulation ⁱⁱ			
Verb.	λ_{\max} (nm)	ΔE (eV)	Verb.	<i>HOMO</i> (eV)	<i>LUMO</i> (eV)	ΔE (eV)
AH12	386	2.97	H	-4.93	-1.88	3.05
AF ₂₃₅₆ 12	389	2.92	F	-5.25	-2.26	2.99
AF' ₂₃₅₆ 12	406	2.80	F'	-5.39	-2.50	2.89

λ_{\max} – Wellenlänge des Absorptionsmaximums, ΔE – Differenz zwischen *HOMO* und *LUMO* (Bandlücke).

Es fällt auf, dass mit nach innen rückender Fluorierung sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsmaximum bathochrom verschoben wird. So zeigt **AF'**₂₃₅₆**12** ein um etwa 20 nm rotverschobenes Absorptionsmaximum im Vergleich zu **AH12** und **AF**₂₃₅₆**12**, welche in etwa gleiche Absorptionsmaxima aufweisen. Verantwortlich dafür ist eine, durch die Fluorierung

ⁱⁱ Die DFT-Kalkulationen wurden ausschließlich anhand der sowohl terminal als auch lateral Methoxy-substituierten Modellverbindungen **H**, **F** und **F'** durchgeführt.

verursachte, starke Erniedrigung des *HOMOs*, sowie des *LUMOs*. Für die Verbindung **AF'**₂₃₅₆**12**, mit Fluorierung der beiden inneren Benzenringe, zeigt sich dabei die stärkste Absenkung und damit verbunden die kleinste Bandlücke, was mit der bathochrom verschobenen Emission im Einklang steht.

Auffällig ist, dass die DFT-kalkulierten Bandlücken generell höhere Werte, als die experimentell gefundenen aufweisen (Tabelle 3-5). Dies kann zum einen auf die, bei der DFT-Kalkulation nicht berücksichtigten, Alkylketten zurückgeführt werden, zum anderen jedoch auch auf die DFT-Berechnungen selbst. Da es sich dabei um modellbehaftete Berechnungen handelt, werden nicht alle Effekte, welche bei der Anregung auftreten, berücksichtigt.^[124] Folglich werden bei der DFT-Kalkulation nur Näherungen der *HOMO/LUMO*-Bandlücken erhalten. Es ist also davon auszugehen, dass der exaktere Wert aus den spektroskopischen Experimenten erhalten werden kann.

Zusammenfassend konnte für alle Verbindungen ein Absorptionsmaximum zwischen 380 nm und 410 nm bestimmt werden. Dies entspricht in etwa der maximalen Intensität des sichtbaren Lichtes und lässt darauf schließen, dass alle Verbindungen prinzipiell für photovoltaische Anwendungen geeignet sind. Auch bilden alle Verbindungen stabile Mesophasen, wobei diese, im Fall der Verbindung **AF'**₂₃₅₆**12**, zusätzlich durch starke π - π -WW stabilisiert sind (Abschnitt 3.2.2). Die Ladungsträgermobilität innerhalb flüssigkristalliner Mesophasen ist in der Literatur grundsätzlich bekannt, muss jedoch für die Wabenstrukturen der diskutierten Verbindungen noch untersucht werden.^[122,125] Für bikontinuierlich kubische Mesophasen, wie diese von Verbindung **AF**₂₃₅₆**12** ausgebildet wird, ist das Potential für den Transport von Ladungsträgern hingegen literaturbekannt.^[126] Dabei scheint die Organisation der π -konjugierten Systeme auf der Minimalfläche besonders geeignet zu sein, da eine verstärkte *face-to-face* π - π -WW vorliegt. Kritisch ist hingegen die Größe der *HOMO/LUMO*-Bandlücken (≈ 3 eV) zu betrachten. Diese erscheint trotz der Erniedrigung durch die Fluorierung recht hoch, da z.B. die in der Photovoltaik eingesetzten Porphyrin-Derivate Bandlücken von 1.5 – 2.0 eV aufweisen.^[122]

Um jedoch schlussendlich das Potential dieser Verbindungen für photovoltaische Anwendungen abschätzen zu können, muss eine Testmessung in einer org. Solarzelle durchgeführt werden. Zusätzliche Nachteile für diesen Verbindungstyp sind jedoch deren aufwändige Synthese und die Ausbildung von stabilen kolumnaren Mesophasen ausschließlich im hohen Temperaturbereich. Demzufolge stellt sich die Frage, ob die Ordnung der π -Systeme auch innerhalb der kristallinen Phasen erhalten bleibt. Dazu sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig.

3.4 Zwischenfazit

Für die Serie der Verbindungen **A** konnten in Abhängigkeit der Kettenlänge, sowie dem Grad und der Position der Fluorierung des aromatischen Systems, verschiedene neuartige LC-Phasen erhalten werden. Eine Untersuchung des Mesophasenverhaltens bezüglich der Alkylkettenlänge ergab einen Übergang von nematischen zu hexagonal kolumnaren Mesophasen mit Dreieckwabenstruktur, über bikontinuierlich kubische Mesophasen mit *Ia* $\bar{3}d$ -Raumgruppe. Die *Cub*_{bi}/*Ia* $\bar{3}d$ -Phase konnte dabei erstmalig für den untersuchten Verbindungstyp beobachtet werden und ist die erste *Ia* $\bar{3}d$ -Phase mit senkrecht zur

Minimalfläche orientierten und in Schichten organisierten π -konjugierten Aromaten. Die korrekte Phasenzuordnung und somit die Bestimmung der Position der inkompatiblen Segmente innerhalb der $Ia\bar{3}d$ -Struktur erfolgte anhand der Untersuchung von verschiedenen stark fluorierten Verbindungen (Publ. A).^[95] Generell konnte durch die Fluorierung der äußeren Benzenringe die bikontinuierlich kubische Mesophase über einen großen Kettenlängenbereich stabilisiert werden (Publ. B).^[96] Für große Kettenlängen zeigte sich zudem im Übergangsbereich zwischen Dreieckwabenstrukturen und quadratischen Wabenstrukturen die Ausbildung einer ebenfalls neuartigen rechtwinklig kolumnaren Phase mit $c2mm$ -Symmetrie und rhombischen Zellen (Abb. 3-21).

Eine Fluorierung der inneren beiden Benzenringe führte zu einer Begünstigung von Dreieckwabenstrukturen und einer Unterdrückung der $Cub_{bi}/Ia\bar{3}d$ -Phase. Es konnten verschieden verzerrte Dreieckwabenstrukturen mit recht- ($c2mm$ -Symmetrie) und schiefwinkligem Gitter ($p2$ -Symmetrie) erhalten werden, wobei in Abhängigkeit vom Fluorierungsmuster eine Neigung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb einer, zwei oder allen drei Kolumnenwänden vorlag. Im Vergleich zu den außenfluorierten Verbindungen konnte für die innenfluorierten Verbindungen demzufolge eine deutliche Stabilisierung und Beeinflussung kolumnarer Strukturen erzielt werden.

Alle fluorierten Verbindungen wiesen ein zusätzliches Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0.36$ nm auf. Dies zeigt die Stabilisierung der gebildeten Mesophasenstrukturen durch verstärkte *face-to-face* π - π -WW und könnte zu einer erhöhten Ladungsträgermobilität dieser Mesophasen führen. In Kombination mit den relativ hohen *HOMO/LUMO*-Bandlücken ist die Verwendung solcher Systeme als Materialien für photovoltaische Applikationen jedoch kritisch zu sehen.

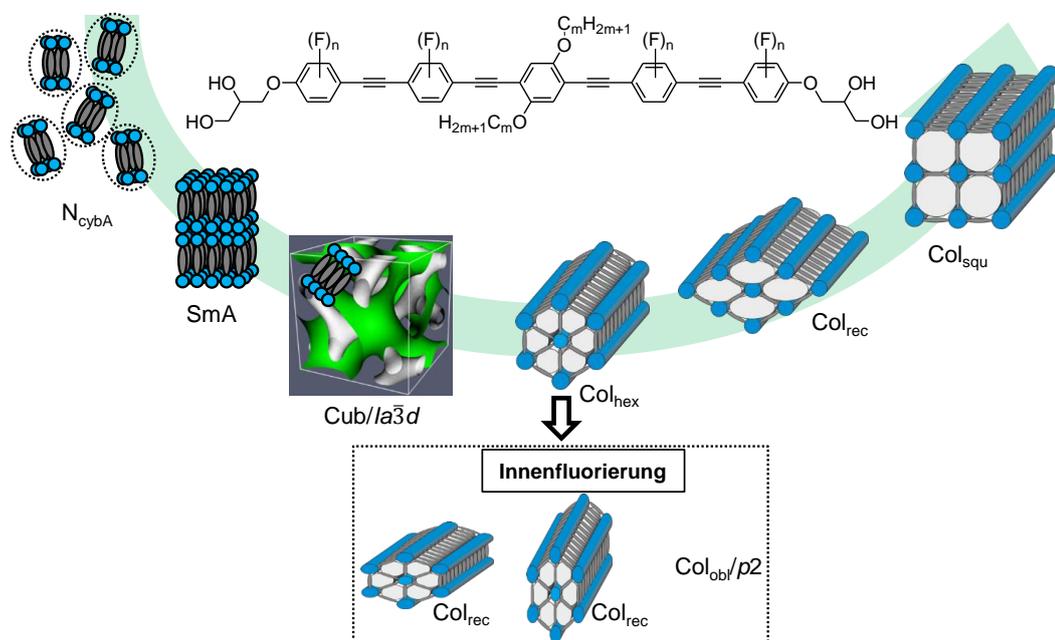


ABBILDUNG 3-21: Zusammenfassendes Schema des Mesophasenverhaltens der X-förmigen OPE-basierten Bolapolyphile **A**. In Abhängigkeit der Alkylkette m (Verlängerung von links nach rechts) erfolgt ein Übergang von nematischen, über smektische und kubische, zu kolumnaren Mesophasen. Die Morphologie der Wabenstrukturen ist dabei abhängig von der Alkylkettenlänge und reicht von Dreieckwabenstrukturen, über rhombische Zellen, hin zu quadratischen Waben. Ausgehend von regulären Dreieckwabenstrukturen konnten durch eine Fluorierung der beiden inneren Benzenringe (Verbindungen **AF'z12**) zudem verschieden verzerrte Varianten dieser erhalten werden. Wesentliche Merkmale waren dabei Neigungen der Mesogene innerhalb einer Kolumnenwand bzw. zwei Kolumnenwänden.

4

MESOMORPHE EIGENSCHAFTEN STERNFÖRMIGER BOLAPOLYPHILE

Im Gegensatz zum vorhergehenden Kapitel beschäftigt sich dieses mit dem Mesophasenverhalten OPE-basierter π -konjugierter Stäbchen mit zwei, im Vergleich zu den vorher diskutierten linearen n -Alkylketten, voluminösen verzweigten Alkylketten. Dabei weisen alle Zweige der jeweiligen verzweigten Kette gleiche Kettenlängen auf, wodurch sich die Gestalt der Verbindungen zu nahezu sternförmig ändert. Durch die Verwendung größerer Kettenvolumina wird der Fokus auf den Übergang von Dreieckwabenstrukturen zu Strukturen mit größeren prismatischen Zellen verschoben. Im speziellen interessiert dabei der Übergang zwischen kolumnaren Mesophasen mit trigonalem und quadratischem Zylinderquerschnitt. Dieser stellte sich bereits in Vorarbeiten als sehr interessant heraus, da dort eine Reihe von verschiedenen interessanten Mesophasenstrukturen beobachtet werden konnten. Vor Allem für amphiphile Systeme ergaben sich dabei verschiedene Parkettierungen aus Dreieck- und Quadratwaben und für Block-Copolymere quasikristalline Strukturen.^[127-131]

Der Dreieck-Viereck-Übergang soll zunächst anhand der Verbindungen vom Typ **B**, mit einer linearen n -Alkylkette und einer verzweigten Alkylkette auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundgerüsts, und vom Typ **C**, mit zwei identischen verzweigten Ketten gleicher Länge der Zweige, untersucht werden. Das Mesophasenverhalten der Verbindungen vom Typ **C** wurde primär in Abhängigkeit der Kettenlänge ($m = 4 - 22$) untersucht (Publ. C und D).^[97,98] Zusätzlich wurde, analog zu den vorangegangenen Untersuchungen der Verbindungen **A**, eine Fluorierung der beiden äußeren (Verb. **CF**₂₃₅₆**m/m**) und der beiden inneren Benzenringe (Verb. **CF'**₂₃₅₆**m/m**) vorgenommen. Dabei wurde sich ausschließlich auf eine komplette Fluorierung der äußeren bzw. inneren Benzenringe beschränkt, da sich hierfür in den vorangegangenen Untersuchungen (Publ. A^[95] und B^[96], Abschnitt 3.1) der größte Effekt zeigte. Zuletzt wurden die terminal angebrachten polaren Kopfgruppen durch die Insertion zusätzlicher EO-Einheiten zwischen den Glycerol-Kopfgruppen und dem aromatischen System variiert (Verb. **C_xHm/m**).

Bevor jedoch die Verbindungen **C** behandelt werden, wird zunächst auf den Einfluss der Alkylkettenvergrößerung durch schrittweise Verzweigung der Alkylketten eingegangen.

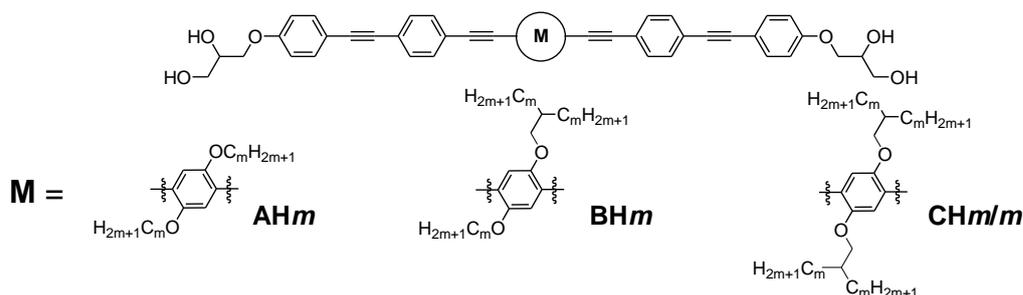
4.1. Schrittweise Einführung von verzweigten Alkylketten

Eine Erhöhung des Volumens der flexiblen Alkylkette erfolgte zunächst durch schrittweisen Austausch der linearen n -Alkylketten der Verbindungen **AHm** gegen verzweigte Ketten. Die verzweigten Ketten wiesen dabei gleiche Längen der entsprechenden Zweige auf. Zunächst wurden die Verbindungen **BHm**, mit einer verzweigten und einer linearen n -Alkylkette, erhalten. Im Anschluss erfolgte ein vollständiger Austausch der linearen n -Alkylketten gegen verzweigte (Verb. **CHm/m**).

Die stufenweise Erhöhung des Alkylkettenvolumens durch die Einführung von verzweigten Alkylketten wurde beispielhaft an den in Kapitel 3 beschriebenen X-förmigen Bolapoly-

philen **AH12** und **AH18** durchgeführt.^[86] In beiden Fällen wurde ausgehend von einer Dreieckswabenstruktur eine Erhöhung des Kettenvolumens vorgenommen, wobei das in Tabelle 4-1 gezeigte Mesophasenverhalten resultierte. Dabei ist zu beachten, dass die Länge der Alkylketten durch die eingeführte Verzweigung leicht ansteigt, da auf Grund der durchgeführten Malonestersynthese (Abschnitt 2.1.2) zusätzlich zwei Kohlenstoffatome zur Gesamtkettenlänge beitragen. Durch die Verzweigung der Alkylketten steigt jedoch im Wesentlichen das Alkylkettenvolumen, weshalb eine Veränderung des Mesophasenverhaltens darauf zurückzuführen ist.

TABELLE 4-1: Umwandlungstemperaturen (in °C) und -enthalpien [in kJ·mol⁻¹] der Verbindungen **AH_m**, **BH_m** und **CH_m/m** beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*) (Heiz-/Kühlrate: 10 K·min⁻¹). Bei den Umwandlungstemperaturen handelt es sich um die Peaktemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen bestimmt.



Verb.	Mesophasenverhalten	a/nm^a ($T/^\circ C$)
AH12	<i>H</i> : Cr 178 [65.1] Col _{hex} /p6mm [3.9] 181 Iso <i>K</i> : Iso 180 [4.0] Col _{hex} /p6mm 168 [63.6] Cr	$a_{hex} = 4.30$ (175) ^c
BH12	<i>H</i> : Cr 95 [24.9] Col _{hex} /p6mm 186 [9.1] Iso <i>K</i> : Iso 184 [9.1] Col _{hex} /p6mm 47 [1.9] Col _{hex} ^T /p6mm 36 [11.6] Cr	$a_{hex} = 4.20$ (100) $a_{hex}^T = -^b$
CH12/12 ^[97]	<i>H</i> : Cr 97 [70.1] Col _{hex} /p6mm 175 [11.9] Iso <i>K</i> : Iso 173 [12.4] Col _{hex} /p6mm 23 [18.9] Cr	$a_{hex} = 4.18$ (170) $a_{hex} = 4.43$ (130) ^c
AH18	<i>H</i> : Cr 158 [69.4] Iso <i>K</i> : Iso 156 [3.1] Col _{hex} /p6mm 149 [65.4] Cr	$a_{hex} = 4.28$ (155)
BH18	<i>H</i> : Cr 109 [53.5] M2 136 [4.1] Iso <i>K</i> : Iso 133 [4.1] M2 53 [41.7] Iso	$-^b$
CH18/18 ^[98]	<i>H</i> : Cr 105 [76.4] Col _{squ} ^T /p4mm 108 [2.7] Col _{squ} /p4mm 134 [10.5] Iso <i>K</i> : Iso 131 [10.4] Col _{squ} /p4mm 106 [1.9] Col _{squ} ^T /p4mm 78 [68.6] Cr	$a_{squ} = 4.05$ (120) ^c $a_{squ}^T = 3.83$ (100) ^c

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen bestimmt. ^b Bedingt durch die schnelle Kristallisation der Probe konnte kein Gitterparameter ermittelt werden. ^c Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung bestimmt.

Zunächst steht die Diskussion der Verbindungen mit Dodecyl-Ketten im Vordergrund. Dabei kann generell festgehalten werden, dass sich mit steigendem Kettenvolumen der Klärpunkt (Übergang LC-Iso) der Verbindungen **AH12**, **BH12** und **CH12/12** nur unwesentlich ändert, die Schmelzpunkte jedoch stark abgesenkt werden. Dies resultiert in einer Vergrößerung des LC-Bereichs (12 K für **AH12** vs. 150 K für **CH12/12**) und für die Verbindung **BH12** in der Ausbildung einer zusätzlichen monotropen TT-Phase. Diese wird an späterer Stelle vorgestellt und diskutiert (siehe Abschnitt 4.2.3).

Für alle drei Verbindungen können in polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zwischen gekreuzten Polarisatoren, sphärolithische Texturen mit negativem Δn beobachtet werden (Abb. 4-1a,d,g). Zusätzlich weisen die Verbindungen Röntgendiffraktogramme auf, welche einem hexagonalen Gitter mit *p6mm*-Symmetrie zugeordnet werden können.

Ausschlaggebend dafür ist das typische reziproke Abstandsverhältnis der erhaltenen (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflexe von $1/d = 1 : 3^{1/2} : 2 : 7^{1/2}$ (Abb. 4-1b,e,h). Der kalkulierte Gitterparameter entspricht in allen drei Fällen der molekularen Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4 \text{ nm}$), weshalb von einer Dreieckswabenstruktur der kolumnaren Phasen ausgegangen werden kann. Auf Grund des negativen Vorzeichens von Δn kann im Mittel auf eine senkrechte Orientierung der Moleküllängsachse gegenüber der Spaltenlängsachse geschlossen werden (Erklärung siehe Methodenteil, Abschnitt 7.1.2). Eine Rekonstruktion der Elektronendichtekarten bestätigt die Dreieckswabenstruktur und zeigt, dass mit steigendem Alkylkettenvolumen der Bereich erhöhter Elektronendichte in den Wänden zwischen den polaren Säulen stärker hervortritt (Abb. 4-1c,f,i). Dies ist auf eine bessere Segregation der aromatischen Segmente von den Alkylketten zurückzuführen und deutet auch auf eine Verringerung der Wanddicken hin (Tabelle 4-2). Trotz dieser Beobachtungen konnte für alle Verbindungen das Maximum der diffusen Weitwinkelreflexe bei $d = 0.45 - 0.46 \text{ nm}$ beobachtet werden, was die flüssigkristallinen Eigenschaften der Mesophasen anzeigt (Abb. 4-1b,e,h).

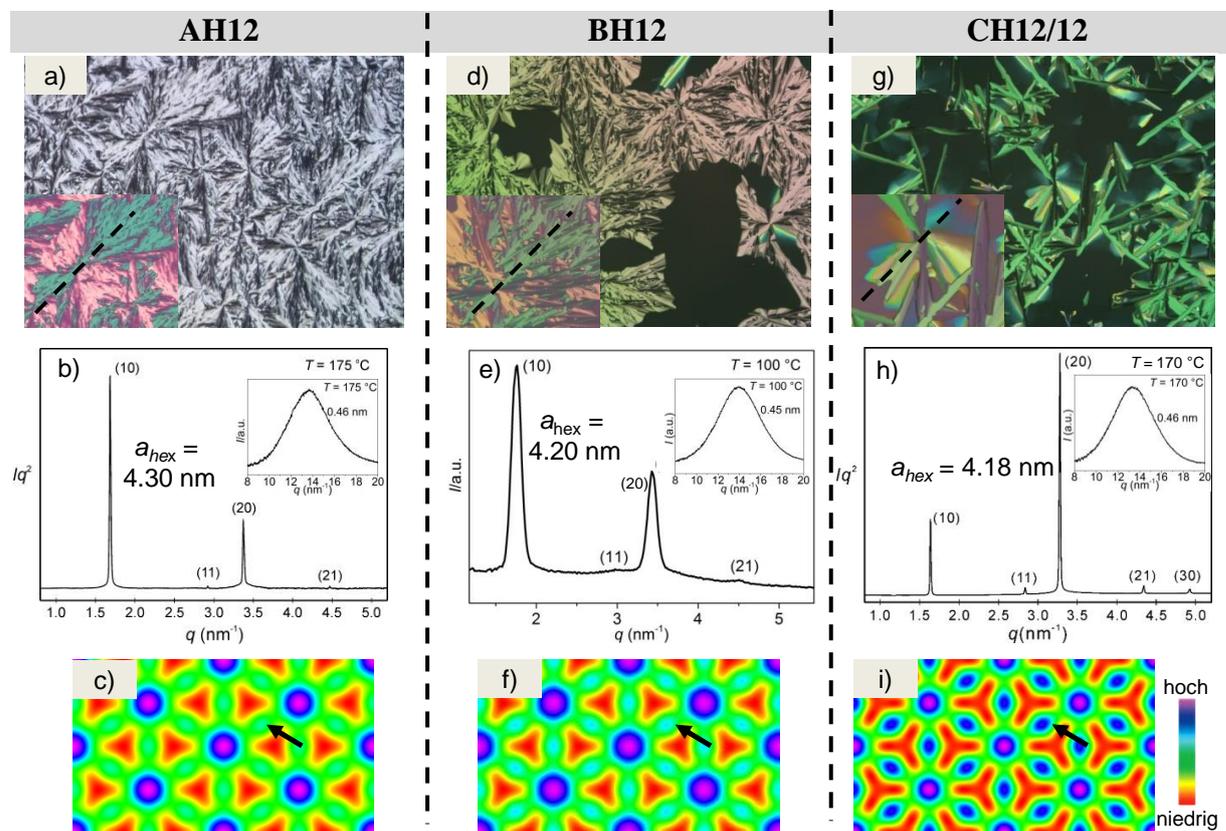


ABBILDUNG 4-1: Vergleich der Texturen, Röntgendiffraktogramme^[118] und Elektronendichtekarten der Col_{hex} LC-Phasen der Verbindungen a-c) **AH12**, d-f) **BH12** und g-i) **CH12/12**. Der schwarze Pfeil innerhalb der jeweiligen Elektronendichtekarte kennzeichnet die stärker hervortretende Elektronendichte zwischen den polaren Bereichen bei Vergrößerung des Kettenvolumens. Das Diffraktogramm in e), sowie die WAXS-Kurven wurden mit Hilfe des Labor-Röntgengerätes erzeugt.

TABELLE 4-2: Strukturelle Parameter der Col_{hex} LC-Phasen mit Dreieckswabenstruktur von **AH12**, **BH12** und **CH12/12**.

Verb.	a_{hex} (nm)	V_{Zelle} (nm^3)	V_{Mol} (nm^3)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
AH12	4.30	7.21	1.46	4.94	4.41	1.47
BH12	4.20	6.87	1.80	3.82	3.41	1.14
CH12/12	4.18	7.11	2.15	3.31	2.96	0.99

Tabellenunterschrift analog zu Tabelle 3-3.

Auffällig ist weiterhin, dass durch die schrittweise Verzweigung der Alkylketten der hexagonale Gitterparameter (a_{hex}) der Dreieckwabenstruktur schrumpft. So beträgt dieser für Verb. **AH12** $a_{\text{hex}} = 4.30$ nm und sinkt für Verb. **CH12/12** auf $a_{\text{hex}} = 4.18$ nm. Dies ist auf eine, durch die verzweigten Alkylketten induzierte, behinderte Aromatenstaffelung zurückzuführen. Aus diesem Grund wird eine direkte Stapelung der aromatischen Systeme übereinander bevorzugt. Daraus folgt auch die Ausbildung dünnerer Wände bei steigendem Kettenvolumen ($n_{\text{wall}} = 1.47$ für **AH12** vs. $n_{\text{wall}} = 1.00$ für **CH12/12**, Tabelle 4-2). Die erhöhte Segregationstendenz der Alkylketten führt demnach zu einem verringerten Durchmesser der polaren Säulen und somit insgesamt zur Verkleinerung der Dreieckwabe. Die Wandstärke der Wabenstrukturen wirkt sich offensichtlich auch auf die Umwandlungsenthalpie $\Delta H_{\text{Iso-hex}}$ aus, da die „dickwandige“ Col_{hex} -Phase von **AH12** eine kleinere Umwandlungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Iso-hex}} = 3.9$ kJ·mol⁻¹), als die „dünnwandige“ von **CH12/12** ($\Delta H_{\text{Iso-hex}} = 11.9$ kJ·mol⁻¹) aufweist.

Allgemein konnte für die Verbindungen mit Dodecyl-Kette durch die Einführung von verzweigten Ketten, eine Verringerung der Wanddicke der Dreieckwabenstrukturen erreicht werden. Es konnte jedoch kein Übergang zu größeren Wabenstrukturen beobachtet werden, weshalb analoge Untersuchungen ausgehend von Verbindung **AH18**, mit längeren linearen Octadecyl-Ketten, durchgeführt wurden.

Analog zu den vorherigen Betrachtungen lieferte der schrittweise Austausch der linearen n -Alkylketten von **AH18** durch verzweigte Ketten die Verbindungen **BH18** bzw. **CH18/18**. Auch in diesem Fall zeigt eine Erhöhung des Kettenvolumens eine Verbreiterung des LC-Bereichs auf Grund sinkender Schmelzpunkte (Tabelle 4-1). Allerdings erfolgt für die Verbindungen **BH18** und **CH18/18**, im Vergleich zu **AH18**, auch eine deutliche Destabilisierung der LC-Eigenschaften auf Grund einer Reduzierung der Klärpunkte um etwa 20 °C. Eine Analyse des Phasenverhaltens zeigt für **AH18** ausschließlich monotropes Mesophasenverhalten, wohingegen die Verbindungen **BH18** und **CH18/18** enantiotrope Mesophasen aufweisen. Die zusätzlich ausgebildete TT-Phase der Verbindung **CH18/18** soll Gegenstand späterer Diskussionen sein (Abschnitt 4.2.2).

Bereits anhand polarisationsmikroskopischer Untersuchungen kann die Ausbildung verschiedener Mesophasen festgestellt werden. Während für **AH18** zwischen gekreuzten Polarisatoren eine sphärolithische Textur beobachtet werden kann, zeigt **BH18** eine mosaikartige Textur hoher Viskosität (Abb. 4-2a). **CH18/18** zeigt erneut eine sphärolithische Textur mit negativem Δn , analog zu **AH18** (Abb. 4-2d). Dies lässt erste Rückschlüsse auf einen vorliegenden Phasenübergang zu, was mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen bestätigt werden kann. Dabei ist bereits aus Publ. B bekannt, dass Verbindung **AH18** eine hexagonal kolumnare Mesophase mit Dreieckwabenstruktur ausbildet.^[96] Für **BH18**, mit einer verzweigten und einer linearen Alkylkette auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundkörpers, lässt sich ein Kleinwinkeldiffraktogramm mit einer Schar von BRAGG-Reflexen erhalten (Abb. 4-2b). Eine Indizierung dieses Diffraktogramms konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht vorgenommen werden, weshalb die ausgebildete Mesophase im weiteren Verlauf als M2 bezeichnet wird. Ein Strukturvorschlag wird jedoch an späterer Stelle vorgestellt (Abschnitt 5.1.2). Das Röntgendiffraktogramm der Verbindung **CH18/18** zeigt im Kleinwinkelbereich die BRAGG-Reflexe (10), (11), (20) und (21) im reziproken Abstandsverhältnis $1/d = 1 : 2^{1/2} : 2 : 5^{1/2}$ (Abb. 4-2e). Diese können einem quadratischen

Gitter mit $p4mm$ -Symmetrie ($a_{\text{squ}} = 4.05 \text{ nm}$ bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$) zugeordnet werden. Eine Rekonstruktion der Elektronendichtekarte ergab nach Zuordnung der Moleküle eine Wabenstruktur mit quadratischen Zellen (Abb. 4-2g). Trotz der verschiedenen Phasenstrukturen der Verbindungen **AH18**, **BH18** und **CH18/18** lassen sich in allen Fällen diffuse Weitwinkelstreuungen mit einem Maximum bei $d = 0.46 \text{ nm}$ erhalten, wodurch flüssigkristallines Verhalten der Verbindungen bestätigt werden kann (Abb. 4-2c,f).

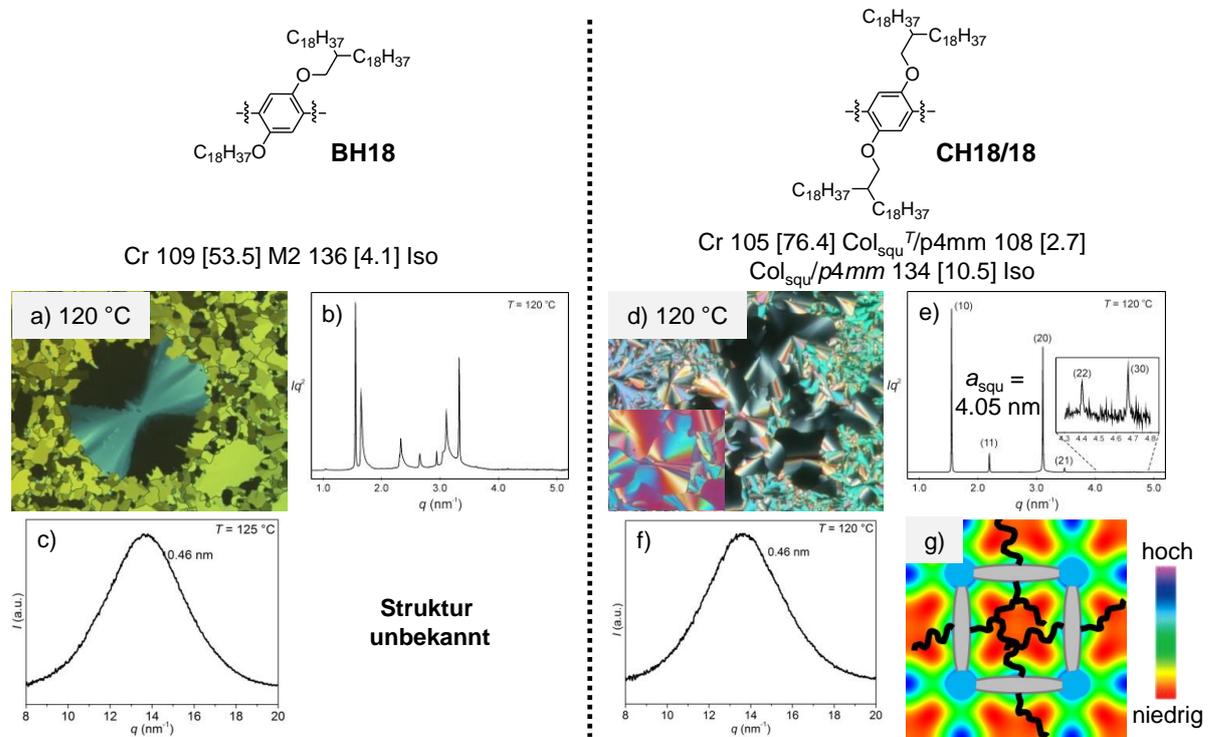


ABBILDUNG 4-2: Mesophasenverhalten der Verbindungen a-c) **BH18** und d-g) **CH18/18**. a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren von **BH18** bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$. b) q -Scan der Kleinwinkelstreuung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[118] und c) WAXS bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$. d) POM-Textur von **CH18/18** bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit negativem Δn . e) q -Scans von SAXS^[118] und f) WAXS bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$. g) Elektronendichtekarte der Col_{squ} LC-Phase mit quadratischer Wabenstruktur bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch die Verwendung der längeren, voluminöseren Octadecyl-Ketten konnte ein Phasenübergang von einer Dreieckswabenstruktur (**AH18**), über eine strukturell unbekannte Mesophase M2 (**BH18**), zu einer quadratisch kolumnaren Mesophase mit quadratischen Waben (**CH18/18**) induziert werden. Verursacht wird dieser durch eine Vergrößerung des Kettenvolumens bei schrittweisem Austausch der linearen Alkylketten gegen verzweigte. Dabei bewirkte bereits die Einführung einer verzweigten Kette einen Übergang der Dreieckswabenstruktur zur M2-Phase. Dies ist auf eine „Überfrachtung“ der Dreieckswaben durch die Octadecyl-Ketten zurückzuführen. Bei Verwendung von zwei voluminösen verzweigten Ketten (Verbindung **CH18/18**) kann das Kettenvolumen durch die quadratisch prismatischen Zellen adäquat aufgenommen werden. Es liegt demzufolge ein Phasenübergang zwischen verschiedenen kolumnaren Phasen unter Vergrößerung der prismatischen Zellen vor. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde eine homologe Reihe der Verbindungen **CH m /m**, mit verzweigten Alkylketten gleicher Länge der Zweige m , synthetisiert. Dadurch konnte eine detailliertere Untersuchung des Mesophasenverhaltens bei Kettenverlängerung und Volumenerhöhung in kleineren Schritten durchgeführt werden (Publ. C und D).^[97,98]

4.2 Verbindungen mit zwei identisch verzweigten lateralen Alkylketten

Für die Verbindungen **CH_m/m**, mit zwei verzweigten Ketten gleicher Kettenlänge m , wurde das Mesophasenverhalten im Kettenlängenbereich von $m = 4$ bis $m = 22$ untersucht. Die Ergebnisse dazu sind separat in zwei verschiedenen Veröffentlichungen dargestellt. Publ. C befasst sich mit den HT-Phasen der Verbindungen **CH_m/m** im Kettenlängenbereich von $m = 4 - 14$. Dabei liegt der Fokus vor allem auf kettenlängenabhängigen Variationen der Col_{hex} LC-Phase.^[97] Die höheren Homologen ($m = 18 - 22$) sind in Publ. D dargelegt, wobei dort die Diskussion der Col_{squ} LC-Phasen im Vordergrund stand.^[98] Ein weiterer Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich zudem mit den TT-Phasen der kürzeren Homologen ($m = 6 - 10$). Das gesamte Mesophasenverhalten der Verbindungen **CH_m/m** zeigt Abb. 4-3.

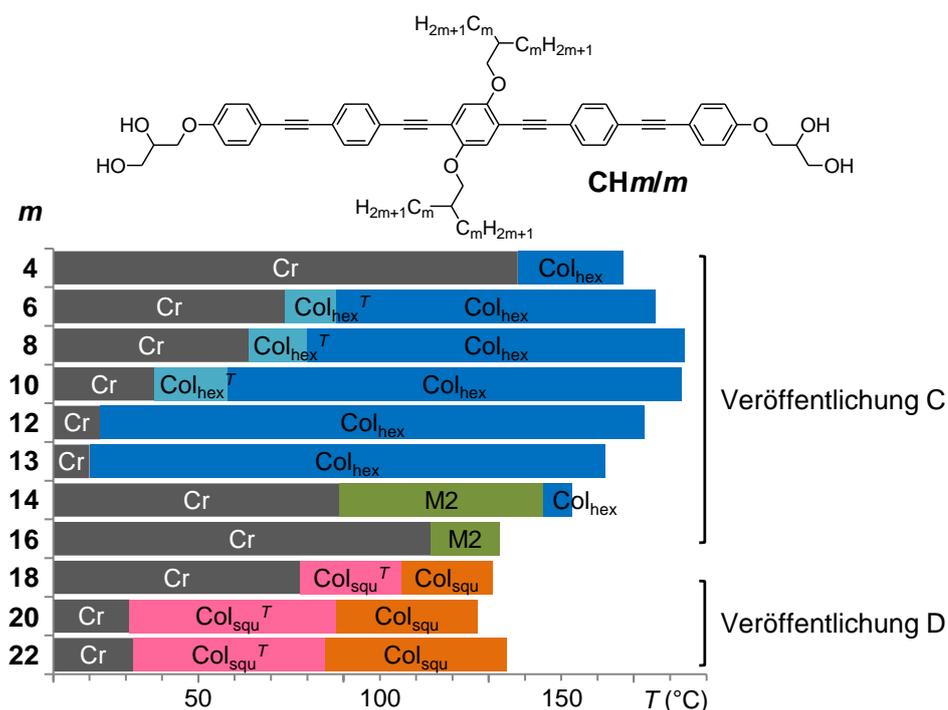


ABBILDUNG 4-3: Das temperaturabhängige Mesophasenverhalten der Verbindungen **CH_m/m** beim Kühlen aus dem Isotropen. Tabellen mit exakten numerischen Daten lassen sich in den Veröffentlichungen C und D finden.^[97,98]

Zunächst soll detaillierter auf die Col_{hex} HT-Phasen der kurzkettigen Verbindungen ($m = 4 - 14$) eingegangen werden. Die Ergebnisse dazu sind in Publikation C dargelegt und im Folgenden kurz zusammengefasst.^[97]

4.2.1 Die Col_{hex} LC-Phase der Verbindungen **CH_m/m** mit $m = 4 - 14$ (Publikation C)

Die Verbindungen **CH_m/m** zeigen im Kettenlängenbereich von $m = 4$ bis $m = 14$ die Ausbildung hexagonal kolumnarer HT-Phasen mit Dreieckswabenstruktur. Die Nomenklatur der Verbindungen wurde für diese Arbeit erneut entsprechend angepasst, wobei die in Publikation C verwendete, allgemeine Nomenklatur **C_m/m** zu **CH_m/m** geändert wurde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass selbst die Verbindung **CH₄/4**, welche das kleinste Kettenvolumen und die kürzesten Ketten aufweist, eine Col_{hex} LC-Phase ausbildet, obwohl die Verbindung **AH₆** mit zwei linearen Ketten, aber gleicher Kettenlänge, ausschließlich eine nematische Mesophase zeigt. Allerdings zeigt die Verbindung **AH₁₀**,

welche gleiches Kettenvolumen aufweist, jedoch eine deutlich längere Kette besitzt, eine bikontinuierlich kubische Phase neben einer Dreieckswabenstruktur. Die Ausbildung der Dreieckswabenstruktur ist demzufolge nicht primär von der Kettenlänge, sondern auch vom Kettenvolumen abhängig.

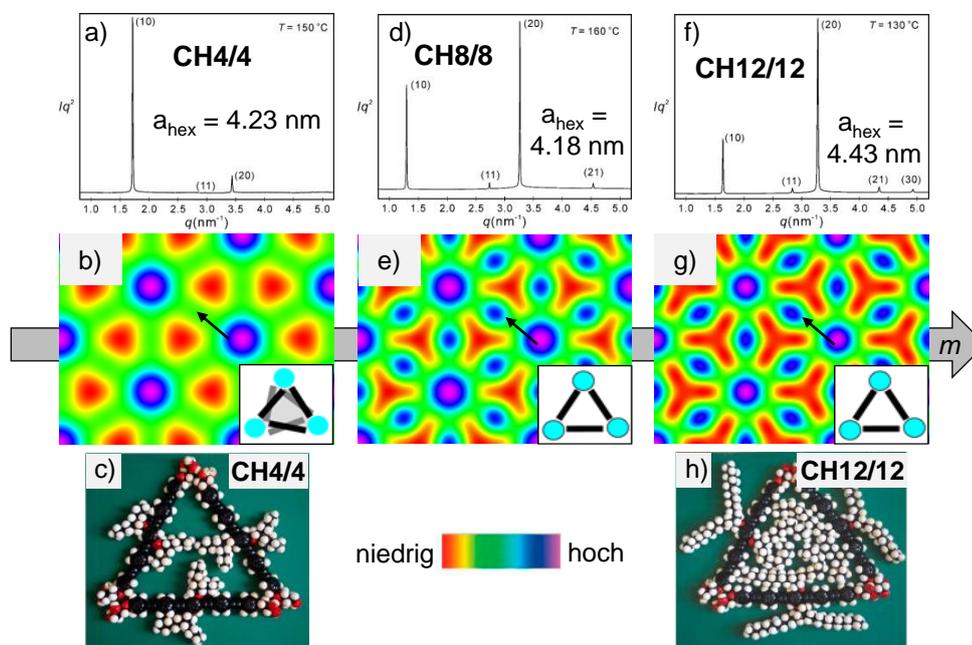


ABBILDUNG 4-4: Erhöhung der Segregationstendenz der Verbindungen CH_m/m bei steigender Kettenlänge m . a-c) Verbindung $\text{CH}_4/4$, d+e) Verbindung $\text{CH}_8/8$ und f-h) Verbindung $\text{CH}_{12}/12$. a,d,f) Kleinwinkeldiffraktogramme mit den dazugehörigen Elektronendichtekarten (b,e,g). c+h) Zunahme der Füllung des freien Volumens innerhalb der Dreieckswabenstruktur bei Kettenverlängerung, illustriert mit Hilfe von CPK-Modellen.

Die verschiedenen Dreieckswabenstrukturen unterscheiden sich im Wesentlichen anhand der Anzahl der Moleküle innerhalb der Kolumnenwände. Da z.B. für die kurz-kettige Verbindung $\text{CH}_4/4$ das freie Volumen der Dreieckswabe nicht adäquat ausgefüllt werden kann, erfolgt eine Auffüllung des restlichen freien Volumens durch zusätzliche Moleküle (Abb. 4-4c). Diese konzentrieren sich insbesondere um die Zylinderwände und führen so effektiv zu einer vergrößerten Zahl der Moleküle in deren Querschnitt ($n_{\text{Wall,LC}} \approx 1.6$). Eine Kettenverlängerung erlaubt eine bessere Raumauffüllung und resultiert in der Ausbildung der eigentlich bevorzugten Wände aus Einzelmolekülen (Abb. 4-4h). Die Mischung von Aromaten und Alkylketten wird durch die Erhöhung des Kettenvolumens und der entsprechenden Kettenlänge behindert, was anhand des zunehmenden Elektronendichtekontrasts (schwarze Pfeile Abb. 4-4b,e,g) zwischen den polaren Säulen deutlich wird. Gleichzeitig spiegelt dies auch die erhöhte Segregationstendenz der Ketten wider.

Für Verbindungen mit $m \geq 14$ lässt sich ein Phasenübergang zu einer strukturell unbekanntem Mesophase M2 beobachten. Die Ausfüllung der Dreieckswaben muss demzufolge zu groß sein und zu einer „Überfrachtung“ dieser führen.

Neben einem kettenlängenabhängigen kann auch temperaturabhängiger Phasenübergang beobachtet werden. So neigen die Verbindungen $\text{CH}_6/6$, $\text{CH}_8/8$ und $\text{CH}_{10}/10$ zusätzlich zur Ausbildung weiterer TT-Phasen, welche Dreieckszylinderstrukturen mit Neigung der π -konjugierten Stäbchen in allen drei Wänden repräsentieren. Diese Phasenstrukturen sollen in

Abschnitt 4.2.3 näher erläutert werden. Folgend erfolgt jedoch zunächst die Diskussion der höheren Homologen ($m \geq 18$) der Verbindungsreihe **CH m / m** .

4.2.2 Die Col_{squ} LC-Phasen der Verbindungen **CH m / m** (Publikation D)

Die Ergebnisse der quadratisch kolumnaren Mesophasen der längerkettigen Verbindungen **CH m / m** ($m \geq 18$) sind in Publikation D^[98] dargelegt und sollen an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Die Bezeichnung der Verbindungen (m/n in Publikation D) wurde je nach Struktur der Alkylkette zu **CH m / n** bzw. **EH m / n** geändert. Der Unterschied zwischen beiden liegt im Verzweigungspunkt der Kette. Während die Verbindungen **CH m / m** einen Verzweigungspunkt in Kettenmitte aufweisen, wodurch gleich lange Zweige resultieren, liegt dieser bei den Verbindungen **EH m / n** verschoben und es ergeben sich entsprechend ungleich lange Zweige. Eine vergleichende Darstellung des Mesophasenverhaltens aller in der Veröffentlichung D enthaltenen Verbindungen zeigt Abb. 4-5.

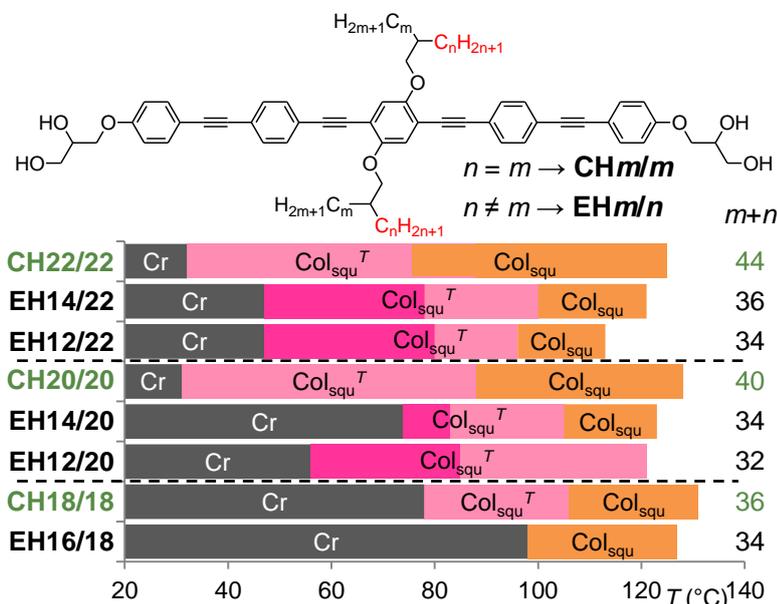


ABBILDUNG 4-5: Temperaturabhängiges Mesophasenverhalten ausgewählter Verbindungen **CH m / m** und **EH m / n** beim Kühlen aus dem Isotropen. Alle Verbindungen weisen quadratisch kolumnare Mesophasen und deren getiltetes Analogon auf. Ein helles Magenta repräsentiert ein negatives Δn , wohingegen ein dunkleres Magenta ein positives Δn anzeigt. Das Gesamtkettenvolumen ($\sum m + n$) ist in der letzten Spalte dargestellt. Numerische Daten der Phasenumwandlungstemperaturen sind in Veröffentlichung D zu finden.^[98] Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Zunächst kann festgehalten werden, dass alle Verbindungen Col_{squ} LC-Phasen mit quadratischer Wabenstruktur und $p4mm$ -Symmetrie ausbilden. Mit Ausnahme von **EH16/18** können diese dabei prinzipiell in Col_{squ} HT-Phasen und Col_{squ}^T TT-Phasen unterteilt werden, wobei der Phasenübergang mit einer Umwandlungsenthalpie verknüpft ist. Bei der Col_{squ}^T LC-Phase handelt es sich um eine geneigte Variante der Col_{squ} HT-Phase mit einheitlicher Neigung aller π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Kolumnenwände. Um dabei die $p4mm$ -Symmetrie am Phasenübergang aufrecht zu erhalten, muss ein kollektiver Tilt aller Moleküle mit gleichen Neigungswinkeln vorliegen. Dies führt zusätzlich zu kleineren Gitterparametern a_{squ}^T (Abb. 4-6a). Ursächlich für den einsetzenden Tilt ist die ungenügende Ausfüllung des freien Volumens der quadratisch prismatischen Zelle durch die Alkylketten. Eine Bestätigung dafür liefert die Unterdrückung des Tilts bei steigendem Kettenvolumen (Abb.

4-5). Da ausschließlich Wände aus Einzelmolekülen gebildet werden, muss eine intrinsische Kopplung der Tiltkorrelation benachbarter Wände vorliegen. Diese kann entweder zu einheitlich synklin (racemisch helikal) oder einheitlich antiklin (achiral) bestimmt werden, wobei eine Unterscheidung beider Varianten bisher nicht möglich war, da beide kommensurable Packungen ermöglichen (Abb. 4-6b,c). Welche der beiden Strukturen tatsächlich vorliegt, konnte noch nicht abschließend geklärt werden

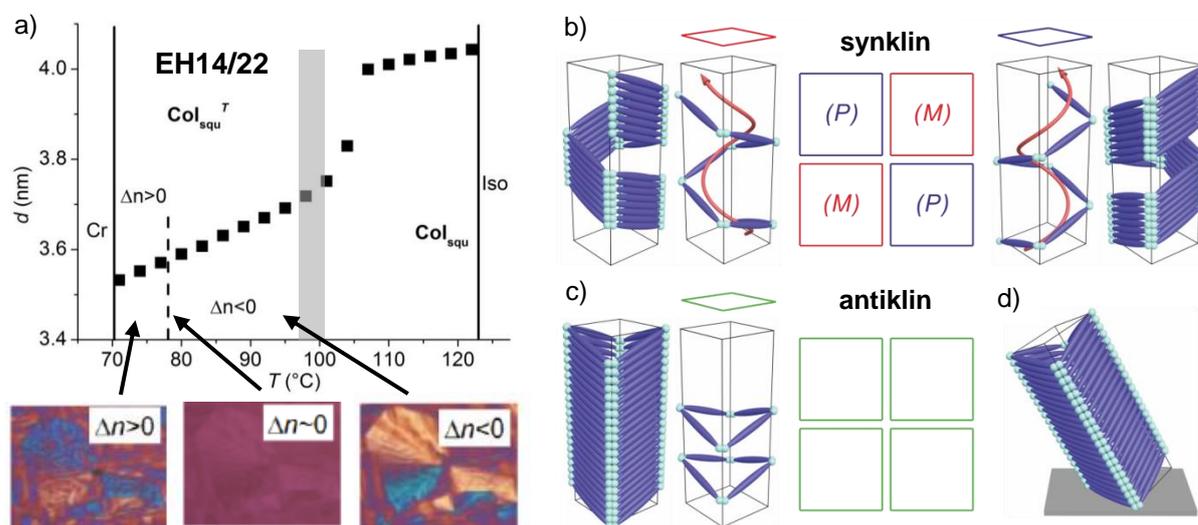


ABBILDUNG 4-6: a) Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a_{squ} , was zur Inversion von Δn bei Temperaturverringerung führt. b-d) Modell der $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ -Phase mit geneigter Anordnung der Moleküle in den Kolonnenwänden. b) Synklone Anordnung der Moleküle in benachbarten Wänden, was insgesamt zu einer racemischen Struktur verschiedener helikaler Anordnungen führt. c) Antikline Anordnung. d) Neigung der kolonnenaren Struktur mit paralleler Orientierung der Moleküle zur Substratoberfläche. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass durch die Erhöhung des Kettenvolumens eine Quadratwabenstruktur ausgebildet werden kann. Als kritisches Kettenvolumen zeigte sich dabei $m + n = 32$, wobei ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer nicht geneigten und einer geneigten Organisation der Mesogene innerhalb der Kolonnenwände beobachtet werden konnte. Für kleine Kettenvolumen $m + n = 32 - 36$ zeigte sich innerhalb der $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ LC-Phase zusätzlich eine Inversion von Δn beim Kühlen. Dies konnte auf ein Schrumpfen der quadratischen Zelle und somit auf eine starke Temperaturabhängigkeit des quadratischen Gitterparameters zurückgeführt werden (Abb. 4-6a). Mit dem einher geht auch eine starke Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels.

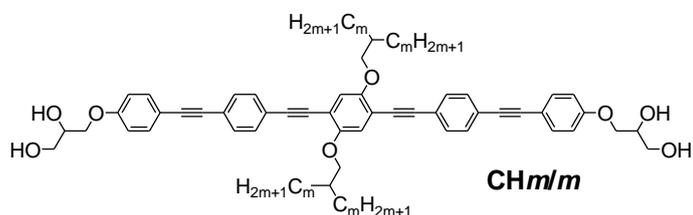
Zusammenfassend konnte eine neuartige Organisationsform quadratisch kolonnenarer Mesophasen gefunden werden, bei welcher die π -konjugierten Stäbchen in allen Kolonnenwänden einer quadratischen Wabenstruktur eine entsprechende Neigung aufweisen. Verbindungen mit kleinerem Kettenvolumen zeigten dabei die größten Tiltwinkel, wobei eine Steuerung des Neigungswinkels β (Winkel gegenüber der Normalen zur Kolonnenachse) mit Hilfe des Alkylkettenvolumens und der Temperatur möglich war. Als Resultat ergab sich für die Verbindungen mit kleinerem Kettenvolumen eine temperaturabhängige Inversion von Δn innerhalb der $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ LC-Phase. Selbst für Verbindungen mit längeren Kettensegmenten (z.B. Verb. **EH12/20**) ergab sich ein Tilt der Moleküle, was auf die bevorzugte parallele Ausrichtung der längeren Ketten zu den quadratischen Zylindern zurückzuführen ist.

Eine weitere geneigte Organisationsform wabenförmiger Mesophasen konnte für die TT-Phasen der Verbindungen **CH6/6**, **CH8/8** und **CH10/10** beobachtet werden. Auf die Eigenschaften dieser ebenfalls neuartigen Mesophase soll im Folgenden eingegangen werden.

4.2.3 Dreieckswaben mit geneigter molekularer Anordnung – Erweiterung von Publ. D

Auf Grundlage von Publikation D konnte für die Col_{hex} LC-Phasen, der in Publikation C beschriebenen Verbindungen **CH6/6**, **CH8/8** und **CH10/10**, ebenfalls die Existenz von geneigten Organisationen bei tieferen Temperaturen nachgewiesen werden (unbekannte M1-Phase in Publ. C).^[97] Die Diskussion der TT-Phase von Verbindung **CH6/6** soll an dieser Stelle ausgelassen werden, da diese zur raschen Kristallisation neigte und eine Untersuchung somit nicht möglich war. Das mesomorphe Verhalten der Verbindungen **CH8/8** und **CH10/10** soll anschließend mit dem der nächst höher homologen Verbindung **CH12/12** verglichen werden.

TABELLE 4-3: Das Mesophasenverhalten der Verbindungen **CH_m/m** ($m = 6 - 12$) beim Heizen (*H*) sowie beim Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen (in °C) und -enthalpien (in kJ·mol⁻¹) wurden der 2. Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen (Rate: 10 K/min). Bei den Umwandlungstemperaturen handelt es sich um die Peaktemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen erhalten und sind in kJ·mol⁻¹ angegeben.



Verb.	<i>m</i>	Mesophasenverhalten	a/nm^a (T/°C)
CH6/6 ^[97]	6	<i>H</i> : Cr 111 [27.0] Col _{hex} /p6mm 178 [4.5] Iso <i>K</i> : Iso 176 [4.6] Col _{hex} /p6mm 88 [0.7] Col _{hex} ^T /p6mm 74 [5.4] Cr	$a_{hex} = 4.13$ (130) $a_{hex}^T = -^b$
CH8/8 ^[97]	8	<i>H</i> : Cr 77 [21.0] Col _{hex} ^T /p6mm 80 [0.7] Col _{hex} /p6mm 185 [7.7] Iso <i>K</i> : Iso 184 [7.8] Col _{hex} /p6mm 80 [0.7] Col _{hex} ^T /p6mm 64 [16.3] Iso	$a_{hex} = 4.16$ (160) $a_{hex}^T = 3.90$ (70)
CH10/10 ^[97]	10	<i>H</i> : Cr 110 [19.6] Col _{hex} /p6mm 187 [11.0] Iso <i>K</i> : Iso 183 [11.6] Col _{hex} /p6mm 58 [0.8] Col _{hex} ^T /p6mm 38 [12.6] Cr	$a_{hex} = 4.35$ (130) ^c $a_{hex}^T = 3.97$ (40) ^c
CH12/12 ^[97]	12	<i>H</i> : Cr 97 [70.1] Col _{hex} /p6mm 175 [11.9] Iso <i>K</i> : Iso 173 [12.4] Col _{hex} /p6mm 23 [18.9] Cr	$a_{hex} = 4.43$ (130) ^c

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen gemessen. ^b Auf Grund der raschen Rekrystallisation konnte der Gitterparameter nicht bestimmt werden. ^c Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung ermittelt.

Differentialkalorimetrische Untersuchungen der Verbindungen **CH8/8** und **CH10/10** zeigen beim Kühlen die Ausbildung von zwei verschiedenen Mesophasen. Der Phasenübergang ist dabei mit einer Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_{hex1-hex2} = 0.7 - 0.8$ kJ·mol⁻¹ verknüpft und verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zu niedrigeren Temperaturen (Tabelle 4-3). Die Ausbildung der TT-Phase ist demzufolge maßgeblich von der Alkylkettenlänge abhängig und kann mit steigender Kettenlänge bzw. steigendem Kettenvolumen unterdrückt werden. Dies ist ein Indiz für die erneute Ausbildung einer geneigten Organisation der Moleküle innerhalb der kolumnaren Struktur.

Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen beide Verbindungen bei hohen Temperaturen sphärolithische Texturen (Kolumnen parallel zum Substrat) mit negativem Δn und homöotropen Bereiche (Kolumnen senkrecht zum Substrat) (Abb. 4-7b). Beim Kühlen unterhalb des Phasenübergangs zeigt sich die Ausbildung einer Doppelbrechung innerhalb

der vormals homöotropen Bereiche und eine Verringerung der Doppelbrechung der sphärolithischen Textur (Abb. 4.7c). Das negative Vorzeichen von Δn bleibt jedoch über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Diese Beobachtungen sind beispielhaft anhand der Verbindung **CH10/10** gezeigt (Abb. 4-7).

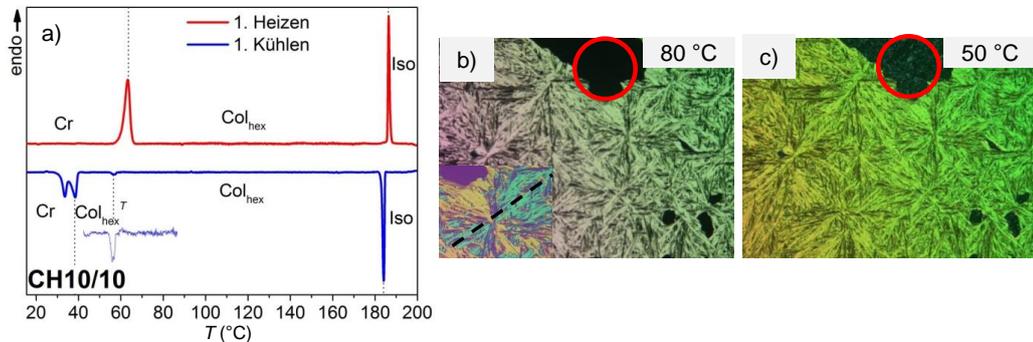


ABBILDUNG 4-7: Mesophasenverhalten der Verbindung **CH10/10**. a) DSC mit 1. Heiz- und 1. Kühlkurve. b) Sphärolithische Textur der Col_{hex} HT-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren, mit homöotropen Bereichen und negativem Δn . c) Sphärolithische Textur der TT-Phase mit verringerter Doppelbrechung und doppelbrechenden, vormals homöotropen, Bereichen (rot eingekreist). Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die langsame Achse der λ -Verzögerungsplatte an.

Durch röntgenographische Untersuchungen kann für die HT-Phase der Verbindungen **CH8/8** und **CH10/10** eine Dreieckswabenstruktur mit $p6mm$ -Symmetrie erhalten werden, welche auch nach dem Phasenübergang erhalten bleibt. Analog zur Col_{squ} LC-Phase der höheren homologen Verbindungen (Publikation D^[98]) zeigt der Gitterparameter a_{hex} eine starke Temperaturabhängigkeit. Dies führt beim Kühlen zu einem plötzlichen Abfall von a_{hex} bei der Phasenübergangstemperatur (grauer Balken in Abb. 4-8a,d). In Kombination mit der verringerten Doppelbrechung kann erneut auf einen einsetzenden einheitlichen Tilt der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Kolumnenwände geschlossen werden.

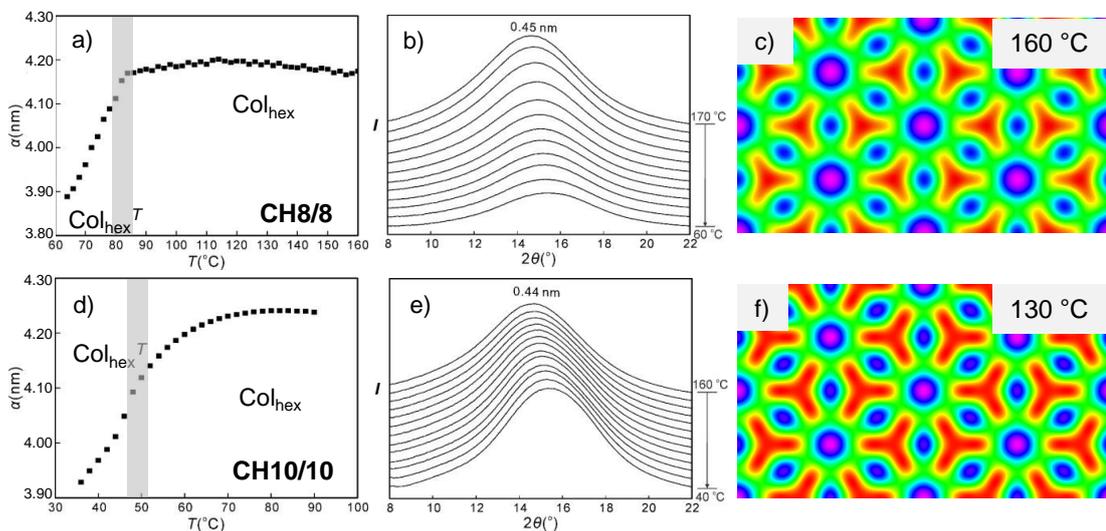


ABBILDUNG 4-8: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der Verbindungen a-c) **CH8/8** und d-f) **CH10/10**. Temperaturabhängigkeit des a) Gitterparameters a_{hex} und b) der Weitwinkelstreuung von **CH8/8**. c) Elektronendichtekarte der Col_{hex} LC-Phase von **CH8/8** bei 160 °C. Analoge Untersuchungen sind auch für Verb. **CH10/10** dargestellt (d-f).^[118]

Die Modellentwicklung der Col_{hex}^T -Phase kann analog zur Col_{squ}^T LC-Phase erfolgen, wobei auch in diesem Fall Einfachwandstrukturen vorliegen (Tabelle 4-4). Demzufolge muss ebenfalls eine intrinsische Kopplung der Neigungsrichtungen der π -konjugierten Stäbchen zwischen benachbarten Kolumnenwänden existieren. Für die Dreieckstruktur lässt sich dabei

ausschließlich eine einheitlich synklin Tiltkorrelation verwirklichen, da eine einheitlich antikline Anordnung keine kommensurable Packung zeigt. Da die $p6mm$ -Symmetrie am Phasenübergang erhalten bleibt resultiert somit eine helikale Anordnung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Dreieckszelle. Makroskopisch liegt jedoch eine racemische Struktur vor, da eine alternierende Anordnung von Dreieckszellen mit positivem (P) und negativem (M) helikalem Drehsinn resultiert (Abb. 4-9). Die einsetzende Doppelbrechung innerhalb der homöotropen Bereiche der $\text{Col}_{\text{hex}}^T$ LC-Phase resultiert erneut aus einer Neigung der Kolumnen, analog zur $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ -Phase (Abb. 4-6d). Dabei liegt eine parallele Orientierung der π -konjugierten Stäbchen am Ende der Zylinder zur Substratoberfläche vor. Die Neigung der Moleküle in den Wänden induziert somit eine Neigung der Zylinderlängsachsen zur Substratoberfläche, was zur Doppelbrechung führt.

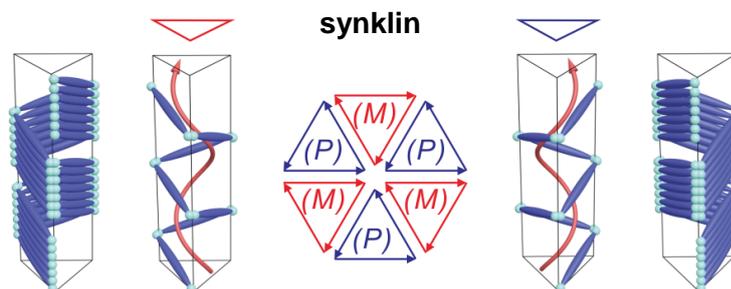


ABBILDUNG 4-9: Modell der $\text{Col}_{\text{hex}}^T$ LC-Phase mit einheitlich synklinler Anordnung der aromatischen Segmente in benachbarten Kolumnenwänden. Auf Grund der helikalen Anordnung sind sowohl positiver (P, links) als auch negativer (M, rechts) Drehsinn möglich, wobei jedoch makroskopisch eine racemische Struktur vorliegt (Mitte).

Der einsetzende Tilt der π -konjugierten Stäbchen in den Kolumnenwänden ist maßgeblich auf die Ausfüllung des freien Zellvolumens durch die lateralen Alkylketten zurückzuführen. Der Übergang $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{hex}}^T$ ist also erneut auf die verringerte Mobilität und die Konformation der Alkylketten zurückzuführen. Mit dem einsetzenden Tilt der Moleküle geht auch hier eine Verkleinerung des Zellvolumens einher, wodurch diese insgesamt wieder adäquat ausgefüllt werden kann. Dies stellt die Triebkraft für die Beobachtungen dar.

Eine Stabilisierung der geneigten Anordnung kann durch zwischenmolekulare WW erreicht werden. Dabei ist allgemein bekannt, dass Donor-substituierte Aromaten *edge-to-face* Anordnungen mit elektronenreichen Segmenten bevorzugen (Abschnitt 1.1.3).^[132] Die OPE-Gerüste der untersuchten Verbindungen **CHm/m** weisen insgesamt fünf elektronenreiche Benzenringe auf, welche über ein elektronenreiches π -System (Ethynyl-Gruppe, Dreifachbindung) miteinander verknüpft sind (Abb. 4-10a,b). Es ist demzufolge möglich, dass ein am Aromat befindliches Wasserstoffatom mit den π -Elektronen eines benachbarten elektronenreichen Benzenrings bzw. einer elektronenreichen Dreifachbindung in Wechselwirkung tritt. Die freie Rotierbarkeit des aromatischen Systems um die Moleküllängsachse bleibt dabei erhalten und ist im Einklang mit dem Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0.45$ nm (Abb. 4-8b,e). Die *edge-to-face* Organisation führt des Weiteren zu einer longitudinalen Verschiebung benachbarter aromatischer Systeme, was im Mittel zu einem relativ fixierten Tiltwinkel in der Größenordnung von 30° führt (Abb. 4-10c). Dies stimmt mit den kalkulierten Tiltwinkeln der Verbindungen **CH8/8** und **CH10/10** überein (Tabelle 4-4). Die ausgebildete *edge-to-face* Packung fördert und stabilisiert somit die, eigentlich durch die mangelnde Raumauffüllung induzierte, Neigung der Aromaten in den Wänden bei

niedrigen Temperaturen. Zusätzlich lässt sich die Anordnung auch durch eine Betrachtung der Wanddicken bestätigen ($n_{\text{Wand,LC}} \approx 1.1 - 1.0$, Tabelle 4-4). Dabei stellt die Ausbildung von Einfachwandstrukturen und somit eine parallele Stapelung der OPE-Systeme übereinander, eine Grundvoraussetzung für die *edge-to-face* WW der aromatischen Systeme dar.

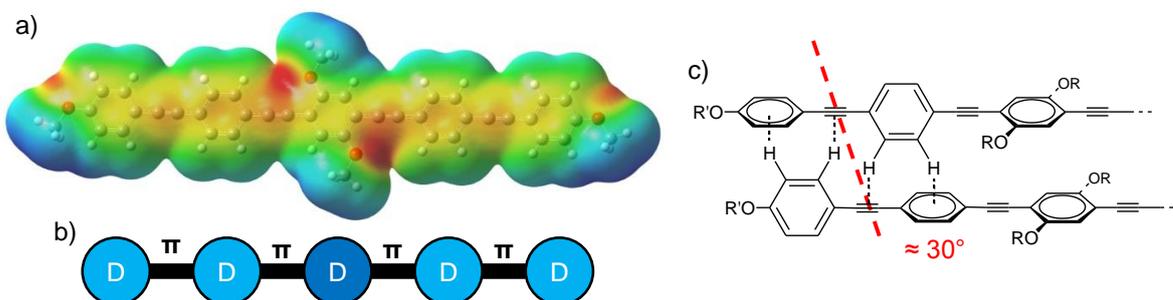


ABBILDUNG 4-10: Elektronische Struktur der nichtfluorinierten OPE-Stäbchen und mögliche Anordnung benachbarter aromatischer Systeme der Verbindungen **CH m / m** . a) DFT-simuliertes elektrostatisches Oberflächenpotential, welches als b) Kombination von Donor- (blau) und π -Funktionalisierungen (schwarz) beschrieben werden kann. c) Mögliche *edge-to-face* WW benachbarter aromatischer Systeme, welche zu einem Neigungswinkel von $\beta \approx 30^\circ$ führt. Die gestrichelte rote Linie zeigt die Auslenkung benachbarter Moleküle an.

TABELLE 4-4: Strukturelle Parameter der Verbindungen **CH m / m** bei verschiedenen Temperaturen.

Verb.	Phase	T ($^\circ\text{C}$)	a_{hex} (nm)	β ($^\circ$)	h, h_{tilt} (nm)	V_{Zelle} (nm^3)	V_{Mol} (nm^3)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
CH8/8	Col_{hex}	160	4.16	-	0.45	6.74	1.75	3.85	3.43	1.14
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	70	3.90	29.0	0.51	6.72		3.84	3.43	1.14
CH10/10	Col_{hex}	130	4.35	-	0.46	7.54	1.95	3.86	3.45	1.15
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	40	3.97	30.8	0.54	7.37		3.78	3.38	1.13
CH12/12	Col_{hex}	130	4.43	-	0.46	7.81	2.15	3.63	3.24	1.08
	Col_{hex}	50	4.53	-	0.44	7.82		3.64	3.25	1.08

Tabellenunterschrift analog Tabelle 3-3. β – Tiltwinkel der Stäbchen in den Kolumnenwänden gegenüber der Normalen zur Kolumnenlängsachse, berechnet nach $\cos \beta = a_{\text{hex}}/L_{\text{Mol,eff}}$. $L_{\text{Mol,eff}}$ – effektive molekulare Länge der OPE-Stäbchen in der Col_{sq} LC-Phase, welche aus der Extrapolation des Gitterparameters von **CH12/12** (4.54 nm, Abb. 4-11a) erhalten wurde.

Während sich die bisherigen Diskussionen lediglich auf den Kleinwinkelbereich beschränkten, soll nun die Temperaturabhängigkeit der Weitwinkelstreuung näher analysiert werden. Für die Verbindung **CH8/8** zeigt sich mit sinkender Temperatur eine Verbreiterung der diffusen Streuung (Abb. 4-8b). Dies ist ungewöhnlich, da eigentlich bei Temperaturabnahme eine Erhöhung des Ordnungsparameters zu erwarten ist, was sich in der Ausbildung einer schärferen diffusen Streuung, wie für Verbindung **CH10/10** (Abb. 4-8e), ausdrücken sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der steigende *all-trans* Anteil der Ketten mit sinkender Temperatur führt bei kurzen Ketten also offenbar zu einer verstärkten Unordnung, während für längere Ketten eine leichtere Parallelausrichtung möglich ist. Dies könnte direkt mit dem Tiltwinkel der OPE-Stäbchen verknüpft sein, da sowohl **CH8/8**, als auch **CH10/10**, gleiche Tiltwinkel von etwa 30° ausbilden, obwohl beide unterschiedliche Kettenvolumina aufweisen. Eventuell können also selbst bei gestreckten Ketten die Zentren der Dreieckswabe durch **CH8/8** nicht erreicht werden. Daraus resultiert offenbar eine erhöhte Unordnung der Alkylketten, was in einer Verbreiterung der diffusen Streuung bei niedrigen Temperaturen resultiert. Für die Verbindung **CH10/10** können durch die Streckung der

Alkylketten die Zentren der Dreieckswaben erreicht werden, so dass am Phasenübergang die Ordnung der Aromaten und der Ketten insgesamt erhöht wird.

Die nächst höher homologe Verbindung **CH12/12** zeigt, im Gegensatz zu **CH8/8** und **CH10/10**, keine $\text{Col}_{\text{hex}}^T$ LC-Phase, sondern ausschließlich eine Col_{hex} LC-Phase mit nicht geneigter Anordnung der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der trigonalen Zylinderstruktur. Das Verhalten des Gitterparameters a_{hex} ist für **CH12/12**, im Vergleich zu **CH8/8** und **CH10/10**, invers, d.h., dass bei Temperaturverringerung ein Anstieg von diesem verzeichnet werden kann (Abb. 4-11a). Dieses Verhalten ist auf eine optimale Füllung der Dreieckswabenstruktur durch die C_{12} -Ketten zurückzuführen. Auch bei Verringerung der Temperatur und der damit verbundenen Konformationsänderung der Ketten zu *all-trans*, können die Dreieckszellen weiterhin vollständig gefüllt werden. Die dichtere Packung der Ketten und die zunehmende Ordnung der Aromaten in den Kolumnenwänden führen dabei zu einem Wachstum des Gitterparameters a_{hex} . Möglicherweise wird die dichtere Packung der Aromaten auch durch einen zunehmenden Anteil der *face-to-face* Anordnung der Aromaten begünstigt, wie aus der Entwicklung einer Schulter innerhalb der Weitwinkelstreuung bei $d = 0.37$ nm bei Temperaturverringerung geschlussfolgert werden kann (Abb. 4-11b). Die zunehmende Ordnung der Alkylketten und Aromaten kann auch anhand der Weitwinkelstreuung von **CH12/12** verdeutlicht werden. So zeigt sich bei Temperaturverringerung die Ausbildung einer schärferen diffusen Streuung.

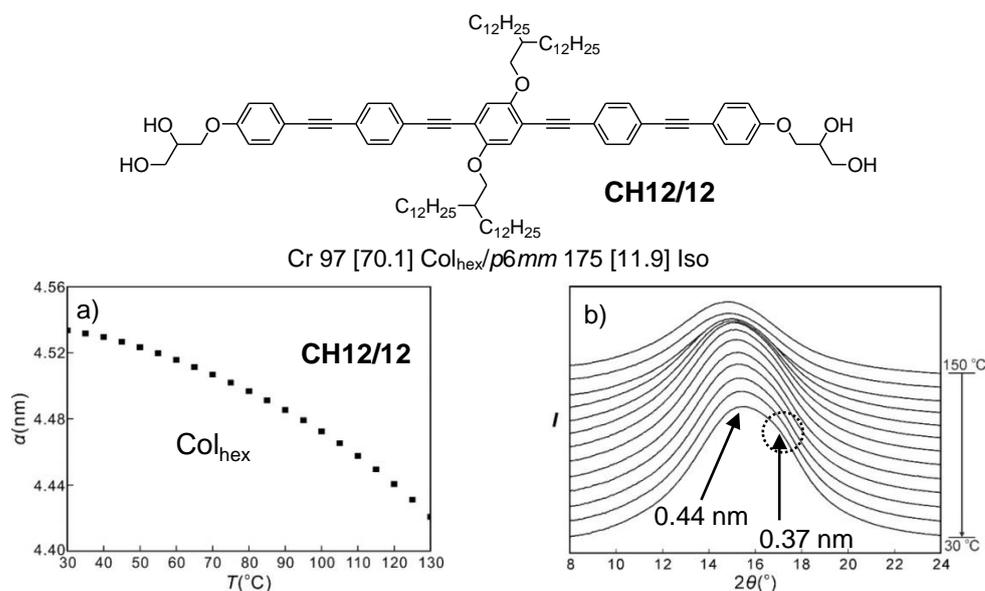


ABBILDUNG 4-11: Temperaturabhängigkeit a) von a_{hex} und b) der Weitwinkelstreuung der Verbindung **CH12/12**.^[118]

Generell zeigt sich also, dass mit steigendem Kettenvolumen und steigender Kettenlänge, die Tendenz zur Ausbildung von Mesophasen mit geneigter Anordnung der OPE-Stäbchen in den Kolumnenwänden der Wabenstrukturen unterdrückt wird (Abb. 4-12). Dies konnte auf zwei Effekte zurückgeführt werden, welche jedoch beide zum Gesamteffekt beitragen. 1) Bei Verwendung kurzer Alkylketten ($m = 6 - 10$) können diese selbst bei vollständiger *all-trans* Konformation die Zentren der Dreieckswaben nicht erreichen. Dies führt zu einer Neigung der Moleküle in den Kolumnenwänden, wodurch das Zellvolumen verringert wird. 2) Für ausreichend lange Alkylketten ($m = 12$) erfolgt durch die Konformationsänderung der Kette eine Aufweitung der Dreieckszelle, da die Füllung der Wabe jederzeit adäquat ist.

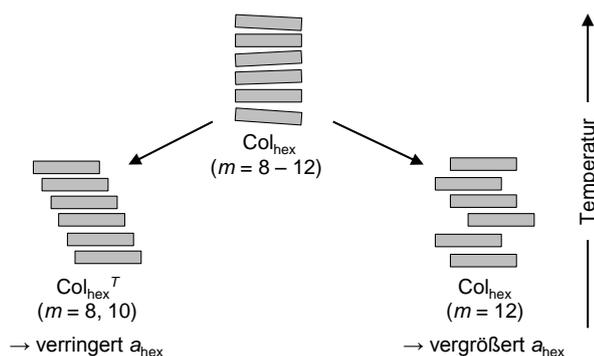


ABBILDUNG 4-12: Tendenz zur Ausbildung von hexagonal kolumnaren Phasen mit geneigter Anordnung, gezeigt am Beispiel der Verbindungen **CHm/m**. Für kurze Kettenlängen ($m = 8, 10$) erfolgt durch den Tilt der Moleküle in den Kolumnenwänden eine Verringerung von a_{hex} , wohingegen für $m = 12$ eine Vergrößerung des Gitterparameters erfolgt.

4.2.4 Zusammenfassung der Verbindungen **CHm/m**

Zusammenfassend konnte für die Verbindungen **CHm/m** ein Übergang zwischen hexagonal kolumnaren Mesophasen mit Dreieckswaben zu quadratisch kolumnaren Phasen mit quadratischen Waben, über eine strukturell unbekannte Mesophase M2 beobachtet werden (Publikation C und D).^[97,98] Dabei zeigte sich mit steigendem Kettenvolumen ein Übergang von dickeren zu dünneren Zylinderwänden, wobei ab einer Molekülanzahl von $n_{\text{Wand,LC}} \approx 1.0$ ein Phasenübergang induziert wurde (Abb. 4-13a).

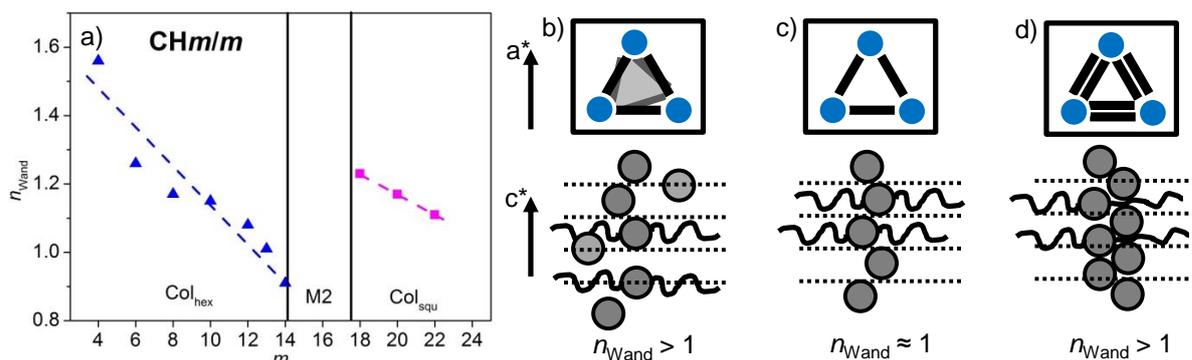


ABBILDUNG 4-13: a) Entwicklung der Wanddicke der Zylinderstrukturen bei steigender Alkylkettenlänge für die Verbindungen **CHm/m**. b-d) Interpretation der Wandstrukturen bei Werten von $n_{\text{Wand}} > 1$ und $n_{\text{Wand}} \approx 1$ mit Blickrichtung parallel (oben) bzw. senkrecht zur Kolumnenlängsachse (unten).

Interessanterweise konnten sowohl für die Col_{hex} , als auch für die Col_{squ} LC-Phasen, noch zusätzliche TT-Phasen gleicher Gestalt der Waben beobachtet werden ($\text{Col}_{\text{hex}}^T$ und $\text{Col}_{\text{squ}}^T$). Diese weisen im Allgemeinen kleinere Gitterparameter auf, was auf eine kollektive und einheitliche Neigung der aromatischen Segmente innerhalb der Kolumnenwände zurückgeführt werden konnte. Die Neigung der Stäbchen gegenüber der Kolumnenlängsachse konnte dabei über die Temperatur und die Kettenlänge gesteuert werden. Dieser neuartige Aspekt der Wabenstrukturen konnte in dieser Arbeit erstmals beschrieben werden.

Bei ausreichender Länge der Alkylketten konnte bei Temperaturverringering auch ein kontinuierlicher Übergang zu einer besser geordneten Phase gefunden werden. Diese zeichnete sich durch einen erhöhten Ordnungsparameter der Aromaten und einen vergrößerten Gitterparameter aus.

Im Folgenden wird der Fokus auf das Mesophasenverhalten der Verbindungen **C** bei Fluorierung der beiden äußeren bzw. der beiden inneren Benzenringe gelegt.

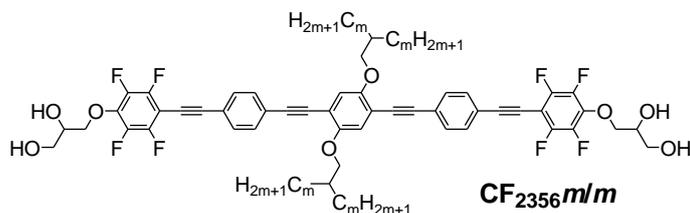
4.3 Kernfluorierung der Verbindungen CH_m/m

In Ergänzung zu den Verbindungen **A** (siehe Kapitel 3) und der Publikation B^[96] wurden auch die Verbindungen **CH_m/m** an den beiden äußeren (Verbindungen **CF₂₃₅₆m/m**) und den beiden inneren Benzenringen (Verbindungen **CF'₂₃₅₆m/m**) fluoriert. Dabei wurde sich ausschließlich auf eine vollständige Fluorierung der Benzenringe fokussiert, da sich dafür in Publikation A^[95] der größte Effekt bezüglich des Mesophasenverhaltens und der Mesophasenstabilität erhalten ließ.

4.3.1 Fluorierung der äußeren Benzenringe – Verbindungen CF₂₃₅₆m/m

Für die außenfluorierten Verbindungen **CF₂₃₅₆m/m** wurde, analog zu den nichtfluorierten Verbindungen **CH_m/m**, eine homologe Reihe synthetisiert ($m = 6 - 18$). Gleichartige Untersuchungen wurden bereits für die Verbindungen **AF₂₃₅₆m** durchgeführt, wobei sich am Übergang zwischen nematischer und kolumnarer Mesophase das Auftreten einer bikontinuierlich kubischen Mesophase mit $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe zeigte (Abschnitt 3.1.2 bzw. Publ. B^[96]). Dies ist in diesem Fall nicht zu erwarten, da die hier verwendeten verzweigten Ketten größere Kettenvolumina aufweisen. Im Vordergrund stand daher insbesondere die Untersuchung des Übergangs zwischen verschiedenen Wabenstrukturen und der Einfluss der Kernfluorierung auf die Aromatenpackung. Das kettenlängenabhängige Mesophasenverhalten der Verbindungen **CF₂₃₅₆m/m** ist in Tabelle 4-5 gezeigt.

TABELLE 4-5: Mesophasenverhalten der Verbindungen **CF₂₃₅₆m/m** beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*). Die Umwandlungstemperaturen (in °C) bzw. -enthalpien [in kJ/mol] wurden der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen. Bei den Umwandlungstemperaturen handelt es sich um die Peaktemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen bestimmt.



Verb.	<i>m</i>	Mesophasenverhalten	a/nm^a ($T/^\circ C$)
CF₂₃₅₆6/6	6	<i>H</i> : Cr 165 [23.2] Col _{hex} /p6mm 179 [6.2] Iso <i>K</i> : Iso 177 [6.3] Col _{hex} /p6mm 158 [16.8] Cr	$a_{hex} = 4.07$ (175)
CF₂₃₅₆8/8	8	<i>H</i> : Cr 151 [0.6] (Col _{hex} ^T /p6mm 149 [1.2]) Col _{hex} /p6mm 191 [12.5] Iso <i>K</i> : Iso 188 [12.9] Col _{hex} /p6mm 149 [1.2] Col _{hex} ^T /p6mm	$a_{hex} = 4.24$ (170) $a_{hex}^T = 4.02$ (130)
CF₂₃₅₆10/10	10	<i>H</i> : Col _{hex} ^T /p6mm 62 [0.01] Col _{hex} /p6mm 189 [19.4] Iso <i>K</i> : Iso 187 [21.2] Col _{hex} /p6mm 58 [0.01] Col _{hex} ^T /p6mm	$a_{hex} = 4.49$ (130) ^c $a_{hex}^T = 4.41$ (50) ^c
CF₂₃₅₆12/12	12	<i>H</i> : Cr 73 [79.3] Col _{hex} /p6mm 182 [19.2] Iso <i>K</i> : Iso 182 [18.1] Col _{hex} /p6mm	$a_{hex} = 4.55$ (120) ^c
CF₂₃₅₆14/14	14	<i>H</i> : Cr 77 [68.9] M2 167 [14.7] Iso <i>K</i> : Iso 164 [14.2] M2 20 [42.6] Cr	- ^b
CF₂₃₅₆16/16	16	<i>H</i> : Cr 99 [16.8] M2 152 [14.2] Iso <i>K</i> : Iso 150 [13.3] M2 71 [98.3] Cr	- ^b
CF₂₃₅₆18/18	18	<i>H</i> : Cr 80 [32.2] Col _{squ} ^T /p4mm 113 [0.1] Col _{squ} /p4mm 148 [14.0] Iso <i>K</i> : Iso 146 [14.5] Col _{squ} /p4mm 111 [0.08] Col _{squ} ^T /p4mm 29 [34.9] Cr	$a_{squ} = 4.16$ (120) ^c $a_{squ}^T = 3.98$ (80) ^c

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen der Probe aus dem Isotropen bestimmt. ^b Gitterparameter der M2-Phase konnte auf Grund der unbekanntnen Struktur dieser nicht ermittelt werden. ^c Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung erhalten.

Analog zu den nichtfluorierten Verbindungen CHm/m (Publikation C^[97]) neigen Verbindungen mit kurzen bis mittleren Kettenlängen ($m = 6 - 12$) zur Ausbildung von Dreieckswabenstrukturen, wohingegen Verbindungen mit längeren Ketten ($m \geq 18$) quadratisch kolumnare Phasen mit quadratischen Waben zeigen. Zwischen diesen beiden Wabenstrukturen konnte erneut die strukturell unbekannte M2-Phase detektiert werden. Für die Col_{hex} und Col_{squ} LC-Phasen ließ sich zudem erneut ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen nicht geneigter und geneigter Anordnung der Mesogene innerhalb der Kolumnenwände finden (Col_{hex}^T und Col_{squ}^T). Unterschiede zwischen beiden Verbindungsreihen zeigen sich vor allem anhand der Klärpunkte, welche für die außenfluorierten Verbindungen $CF_{2356}m/m$, im Vergleich zu den nichtfluorierten Verbindungen CHm/m , erhöht sind und so insgesamt zu einer Stabilisierung der LC-Phasen führen. Darüberhinaus geht mit der Fluorierung ein Absenken der Schmelzpunkte einher (Abb. 4-14).

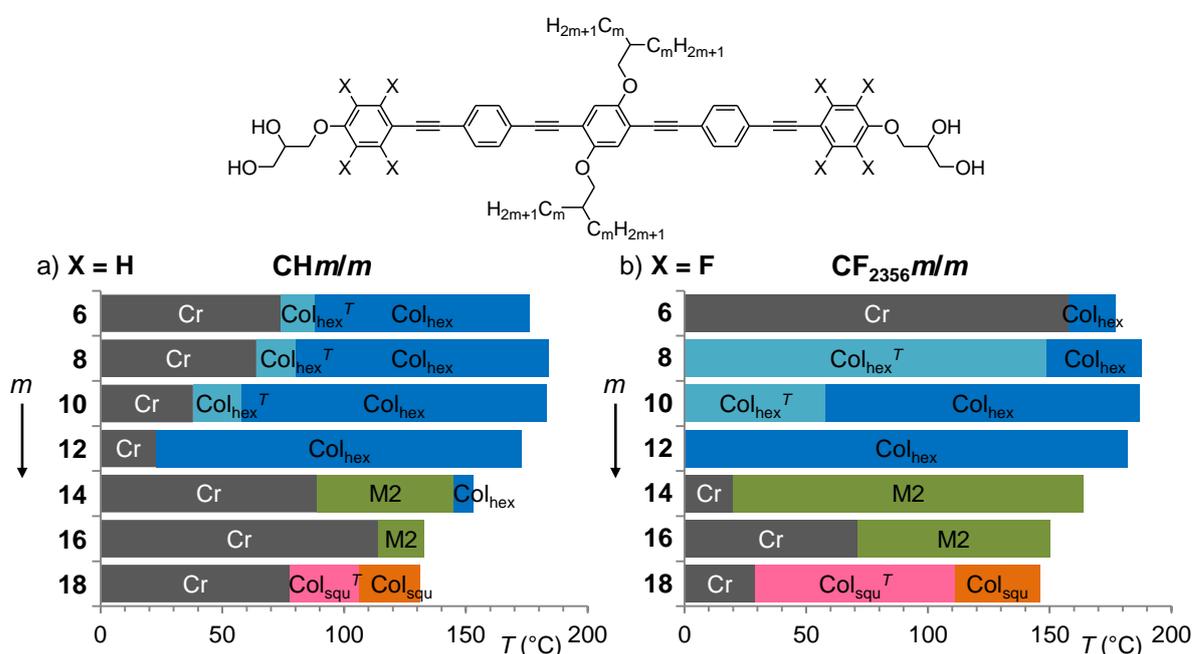


ABBILDUNG 4-14: Vergleichende Darstellung des Mesophasenverhaltens der a) nichtfluorierten Verbindungen CHm/m (numerische Daten in Ref. [97,98]) und b) der außenfluorierten Verbindungen $CF_{2356}m/m$ beim Kühlen aus dem Isotropen (numerische Werte siehe Tab. 4-5).

Weitere Unterschiede zwischen den beiden Verbindungsreihen CHm/m und $CF_{2356}m/m$ lassen sich anhand röntgenographischer Untersuchungen nachweisen. So konnte bei Rekonstruktion der Elektronendichtekarten für die fluorierten Verbindungen $CF_{2356}m/m$ eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte im Bereich um die polaren Glycerol-Kopfgruppen festgestellt werden (Abb. 4-15c,f,i,l). Dies kann eindeutig auf die Fluorierung der äußeren Benzenringe zurückgeführt werden. Des Weiteren liegt innerhalb der kolumnaren Mesophasen erneut eine starke Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Gitterparameters vor, was mit einer einsetzenden Neigung der π -konjugierten Stäbchen in den Kolumnenwänden korreliert (Abb. 4-15a,d,g,j). Das Schrumpfen des Gitterparameters am Phasenübergang fällt dabei wesentlich kleiner als für die Verbindungen CHm/m aus ($\Delta a_{hex} \approx 0.4$ nm für $CH10/10$ vs. $\Delta a_{hex} \approx 0.1$ nm für $CF_{2356}10/10$). Dies ist auf die an der Raumauffüllung beteiligten Fluor-Atome zurückzuführen. Der größte Unterschied lässt sich jedoch anhand der Weitwinkelstreuungen feststellen. So zeigen die fluorierten Vertreter ein zusätzliches

Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0.37 - 0.38$ nm (Abb. 4-15b,e,h,k). Dies entspricht dem *face-to-face* Abstand benachbarter aromatischer Segmente und ist ein Indiz für eine dichtere Packung der Aromaten. Auffällig ist dabei, dass die Intensität dieser Schulter mit sinkender Temperatur zunimmt, was insbesondere auf eine zunehmende Einschränkung der Rotation um die Moleküllängsachse zurückzuführen ist.

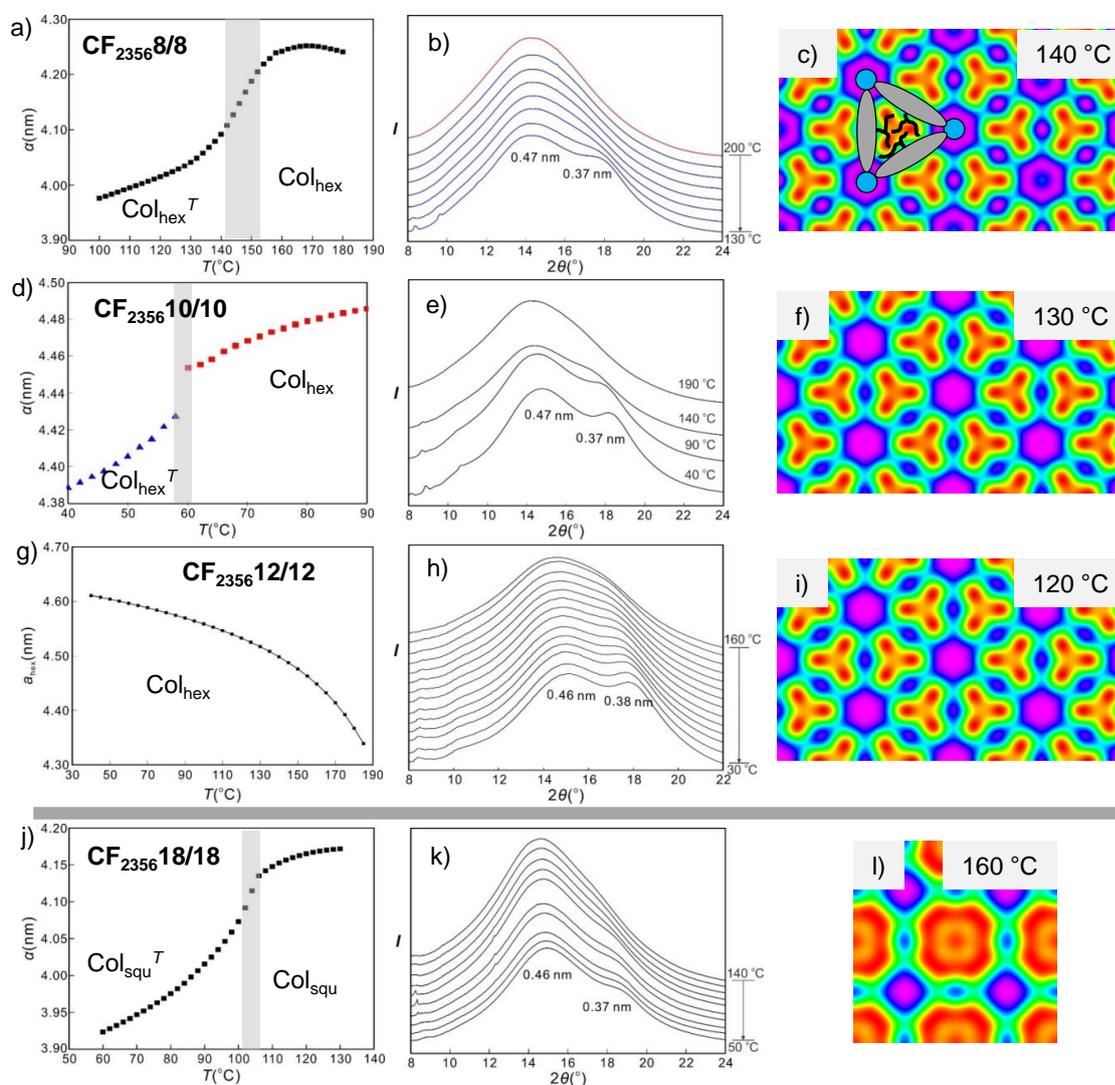


ABBILDUNG 4-15: Röntgenographische Ergebnisse der Verbindungen $\text{CF}_{2356}m/m$. Dargestellt ist jeweils die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters der jeweiligen Mesophase^[118], sowie die Weitwinkeldiffraktion in Abhängigkeit der Temperatur^[118] und die aus den Kleinwinkelstreuungen rekonstruierten Elektronendichteverteilungen. a-c) Verbindung $\text{CF}_{2356}8/8$, d-f) Verbindung $\text{CF}_{2356}10/10$, g-i) Verbindung $\text{CF}_{2356}12/12$ und j-l) Verbindung $\text{CF}_{2356}18/18$. Der graue Balken in a,d,g,j repräsentiert jeweils den aus DSC-Messungen erhaltenen Phasenübergang.

Die verstärkten *face-to-face* π - π -Wechselwirkung der Verbindungen $\text{CF}_{2356}m/m$ sind hauptsächlich auf die Veränderung der elektronischen Struktur durch die Fluorierung zurückzuführen. Im Vergleich zu den nicht fluorierten Verbindungen $\text{CH}m/m$ erfolgt hierbei eine Wechselwirkungen zwischen den fluorierten Aromaten und den elektronenreichen Dreifachbindungen bzw. den inneren nichtfluorierten Benzenringen (Abb. 4-16c,d).^[30,132-134] Folglich kommt es zur Ausbildung von Donor-Akzeptor-WW, welche die gebildete Struktur stark stabilisieren. Jedoch liegen zwischen den alkylkettenträgenden und den nichtfluorierten Benzenringen bzw. Dreifachbindungen zusätzlich abstoßende Donor-Donor-WW vor,

welche jedoch anscheinend von geringerer Bedeutung sind (Abb. 4-18). Auf Grund der *face-to-face* Anordnung resultiert ein longitudinaler Shift der π -konjugierten Stäbchen, wodurch, je nach WW, Tiltwinkel von $\beta \approx 45^\circ - 60^\circ$ möglich wären (Abb. 4-16c,d), jedoch nicht beobachtet werden. Stattdessen können Tiltwinkel bis maximal 30° gefunden werden (Tabelle 4-5). Dies würde einer Interaktion der fluorierten Aromaten mit den Dreifachbindungen bzw. den σ -Gerüsten benachbarter fluorierter Aromaten entsprechen. Der Tiltwinkel β nimmt jedoch mit steigendem Alkylkettenvolumen ab, sodass die Ausfüllung der entsprechenden Wabe erneut als Triebkraft für die Neigung angesehen werden kann. (Tabelle 4-5)

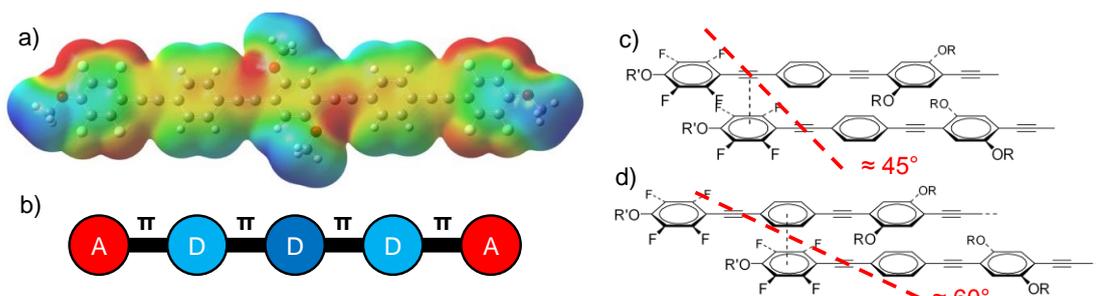


ABBILDUNG 4-16: Elektronische Struktur des aromatischen Systems der Verbindungen $\text{CF}_{2356}m/m$. a) Mit Hilfe von DFT-Kalkulationen berechnetes elektrostatisches Oberflächenpotential mit lateralen und terminalen Methoxy-Gruppen. b) Übertragung des elektronischen Grundgerüsts in eine vereinfachte Darstellung und Kennzeichnung des Donor- (D, blau) bzw. Akzeptor-Funktionalisierungen (A, rot), sowie der π -Segmente (schwarz). c+d) Mögliche Anordnungen benachbarter aromatischer Systeme, gezeigt für einen Neigungswinkel von c) etwa 45° , sowie d) 60° .

Ein Vergleich der kalkulierten Tiltwinkel β der beiden Verbindungsreihen $\text{CF}_{2356}m/m$ (Tab. 4-6) und $\text{CH}m/m$ (Tab. 4-4 bzw. Veröffentlichung D Tab. S6) zeigt generell kleinere Tiltwinkel für die fluorierten Verbindungen. Dies kann erneut auf die zusätzlichen Fluor-Atome zurückgeführt werden, welche das molekulare Volumen erhöhen und somit zur adäquaten Füllung der Wabenstruktur beitragen.

Für die Kalkulation der strukturellen Parameter der Wabenstrukturen wurde für nicht geneigte Phasen eine Höhe der Einheitszelle von $h = 0.46$ nm angenommen. Für geneigte Phasen wurde hingegen der dichteste Packungsabstand der aromatischen Systeme (zusätzliches Maximum im WAXS bei $d \approx 0.35$ nm) gewählt und die Höhe der Einheitszelle entsprechend angepasst (h_{tilt} , siehe Abschnitt 7.1.4.4). Für die kolumnaren Phasen mit geneigter Organisation der Moleküle in den Wänden ließen sich dadurch Wanddicken zwischen $n_{\text{Wand,LC}} \approx 1.0 - 1.2$ Molekülen bestimmen (Tabelle 4-6). Dies entspricht in etwa Einfachwandstrukturen und korreliert gut mit einer parallelen Stapelung der Stäbchen übereinander. Dieser Sachverhalt bestätigt die intermolekularen WW zusätzlich.

TABELLE 4-6: Strukturelle Parameter der Verbindungen $\text{CF}_{2356}m/m$.

Verb.	Phase	T (°C)	a (nm)	β (°)	h, h_{tilt} (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
$\text{CF}_{2356}6/6$	Col_{hex}	175	4.07	-	0.46	6.60	1.60	4.13	3.69	1.23
$\text{CF}_{2356}8/8$	Col_{hex}	160	4.25	-	0.47	7.35	1.80	4.08	3.64	1.21
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	130	4.02	29.5	0.43	6.02		3.34	2.99	1.00
$\text{CF}_{2356}10/10$	Col_{hex}	130	4.49	-	0.47	8.20	2.00	4.10	3.66	1.22
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	50	4.41	17.3	0.39	6.57		3.29	2.94	0.98
$\text{CF}_{2356}12/12$	Col_{hex}	170	4.42	-	0.46	7.81	2.20	3.55	3.17	1.05
	Col_{hex}	70	4.60	-		8.43		3.83	3.42	1.14

Verb.	Phase	T (°C)	a (nm)	β (°)	h, h_{tilt} (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
CF ₂₃₅₆ 18/18	Col _{squ}	120	4.16	-	0.46	7.96	2.80	2.84	2.54	1.26
	Col _{squ} ^T	80	3.98	30.5	0.43	5.90		2.11	1.88	0.94

Erklärungen der Abkürzungen und Vorgehensweise bei der Kalkulation der molekularen Parameter siehe Tabellenunterschriften der Tabellen 3-3 und 4-4 bzw. Kapitel 7.1.4.4. Der Tiltwinkel β lässt sich gemäß $\beta = a_{\text{hex}}/L_{\text{Mol,eff}}$ berechnen. $L_{\text{Mol,eff}}$ kann aus der Extrapolation des Gitterparameters von CF₂₃₅₆12/12 (Abb. 4-15g) erhalten werden und beträgt 4.62 nm.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung der Col_{hex}^T- und Col_{squ}^T-Phasen, mit einheitlich geneigten π -konjugierten Stäbchen in allen Kolumnenwänden, nicht auf unfluorierte Verbindungen beschränkt ist. Mit der Fluorierung des aromatischen Systems gehen verstärkte π - π -WW einher, welche alle Mesophasen stabilisieren (Col_{hex}, Col_{squ}, M2). Die Weitwinkelstreuungen bleiben über den gesamten LC-Temperaturbereich diffus und weisen zusätzliche Maxima bei $d = 0.37$ nm auf. Dies kann auf die verstärkten π - π -WW zurückgeführt werden, welche zu einer verstärkten *face-to-face* Stapelung der aromatischen Einheiten und somit zu einer zusätzlichen Stabilisierung der geneigten Anordnungen führen. Die Ausbildung der geneigten Mesophasen ist jedoch erneut auf die Alkylkettenlänge und die damit verknüpfte Ausfüllung der Dreieckszelle zurückzuführen.

4.3.2 Fluorierung der inneren Benzenringe – Verbindungen CF'₂₃₅₆*m/m*

Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome der beiden inneren Benzenringe durch Fluor-Atome führt zu den Verbindungen CF'₂₃₅₆*m/m*. Auch hier wurde, analog zu den vorherigen Betrachtungen, eine homologe Reihe ($m = 8 - 20$) synthetisiert.

Durch die Lokalisation der Fluor-Atome an den beiden inneren Benzenringen verschieben sich die elektronenarmen fluorierten Aromaten weiter Richtung Kern und es ergibt sich eine alternierende Anordnung von Donor- und Akzeptor-substituierten Aromaten. Die Ausbildung von *face-to-face* WW ist erneut möglich, wobei in diesem Fall eine Wechselwirkung zwischen den fluorierten Aromaten mit den Dreifachbindungen bzw. den nichtfluorierten Aromaten vorliegen sollte. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die WW zwischen dem zentralen Alkyl-substituierten und den fluorierten Aromaten (Abb. 4-17d). Je nach WW resultiert demnach erneut eine longitudinale Verschiebung der aromatischen Systeme, was Neigungswinkel von etwa $\beta = 45 - 60^\circ$ ermöglicht (Abb. 4-17c,d).

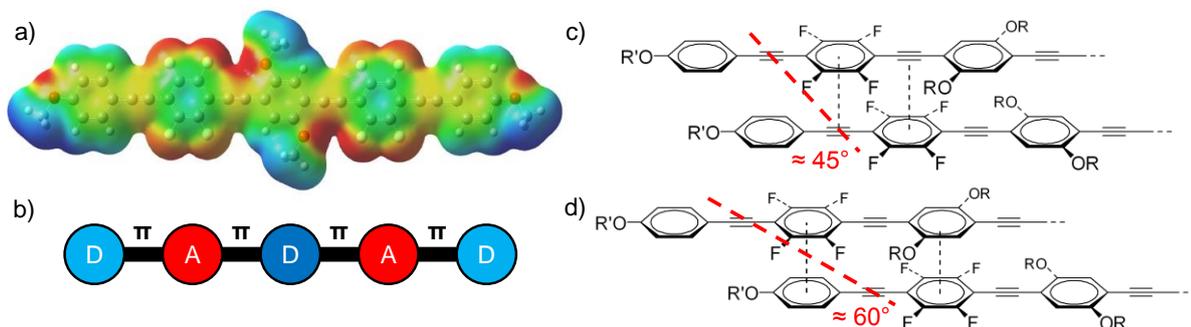


ABBILDUNG 4-17: Die elektronische Struktur der innenfluorierten Verbindungen CF'₂₃₅₆*m/m*. a) DFT-kalkuliertes elektrostatisches Oberflächenpotential mit lateralen sowie terminalen Methoxy-Gruppen. b) Interpretation der elektronischen Struktur und Zuordnung der Donor- (D, blau) bzw.- Akzeptor-Funktionalisierungen (A, rot). c) Akzeptor- π -WW. d) Akzeptor-Donor-WW.

Prinzipiell handelt es sich bei der intermolekularen WW der innenfluorierten OPE-Derivate um Donor-Akzeptor-WW. Diese sind auf Grund der alternierenden Anordnung von Donor- und Akzeptor-substituierten Aromaten im Vergleich zu den außenfluorierten Verbindungen stärker ausgeprägt (Abb. 4-18). Es ergeben sich jedoch auch Auswirkungen auf das Mesophasenverhalten (Tabelle 4-7)

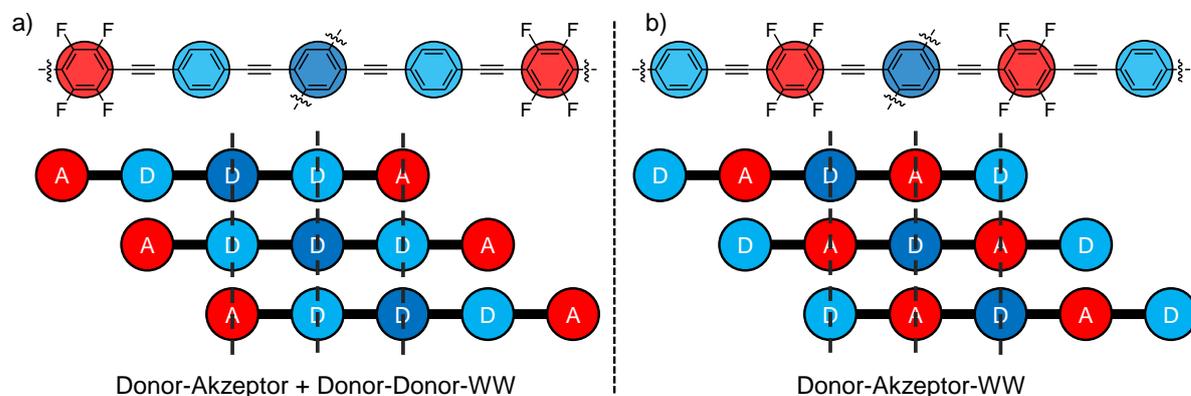
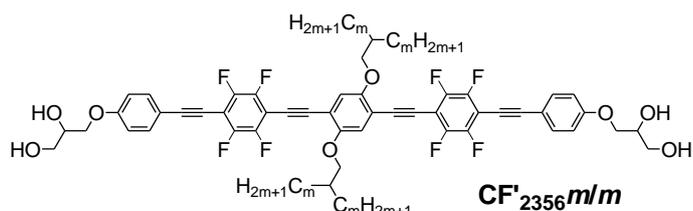


ABBILDUNG 4-18: Wechselwirkungen der fluorierten OPE-Derivate. a) Eine Fluorierung der beiden äußeren Benzenringe führt zur Ausbildung stabilisierender Donor-Akzeptor- und destabilisierender Donor-Donor-WW. b) Eine Fluorierung der beiden inneren Benzenringe führt bevorzugt zu Donor-Akzeptor-WW. D – Donor-substituierter Aromat (blau), A – Akzeptor-substituierter Aromat (rot).

TABELLE 4-7: Mesophasenverhalten der innenfluorierten Verbindungen $CF'_{2356}m/m$ beim Heizen (H) und beim Kühlen (K). Die Umwandlungstemperaturen (in $^{\circ}C$) bzw. -enthalpien [in kJ/mol] wurden der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen. Bei den Umwandlungstemperaturen handelt es sich um die Peaktemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen bestimmt.



Verb.	m	Mesophasenverhalten	$a, b/nm^a$ ($T/^{\circ}C$)
$CF'_{2356}8/8$	8	H : Cr 204 [7.4] $Col_{hex}^T/p6mm$ 233 [15.3] Iso K : Iso 229 [15.5] $Col_{hex}^T/p6mm$	$a_{hex} = 4.34 (200)^b$
$CF'_{2356}10/10$	10	H : $c2mm^T$ 229 [52.5] Iso K : Iso 216 [49.4] $c2mm^T$	$a_{rec} = 4.22 (220)^{b,c}$ $b_{rec} = 3.62 (220)^{b,c}$
$CF'_{2356}12/12$	12	H : Cr 81 [17.3] $Col_{squ}^T/p4mm$ 216 [31.9] Iso K : Iso 210 [32.0] $Col_{squ}^T/p4mm$ 67 [13.7] Cr	$a_{squ}^T = 3.13 (200)^b$
$CF'_{2356}14/14$	14	H : Cr 37 [16.0] $Col_{squ}^T/p4mm$ 202 [26.7] Iso K : Iso 200 [27.7] $Col_{squ}^T/p4mm$ 30 [15.3] Cr	$a_{squ}^T = 3.38 (180)^b$
$CF'_{2356}16/16$	16	H : Cr 15 [7.1] $Col_{squ}^T/p4mm$ 186 [21.2] Iso K : Iso 183 [21.2] $Col_{squ}^T/p4mm$ 12 [8.7] Cr	$a_{squ}^T = 3.67 (175)^b$
$CF'_{2356}18/18$	18	H : Cr 174 [14.8] Iso K : Iso 167 [13.3] $Col_{squ}^T/p4mm$ 102 [-] M3	$a_{squ} = 3.90 (160)^b$
$CF'_{2356}20/20$	20	H : Cr 38 [21.1] M3 150 [4.5] $Col_{squ}/p4mm$ 157 [4.5] $Cub/Im\bar{3}m$ 166 [1.3] Iso K : Iso 161 [1.2] $Cub/Im\bar{3}m$ 150 [4.5] $Col_{squ}/p4mm$ 126 [7.5] M3 29 [18.0] Cr	$a_{cub} = 5.40 (160)^b$ $a_{squ} = 4.12 (150)^b$

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen gemessen; ^b Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung ermittelt. ^c Gitterparameter wurden beim Heizen bestimmt.

Für die innenfluorierten Verbindungen $CF'_{2356}m/m$ ergeben sich in Abhängigkeit der Kettenlänge erneut verschiedenste Mesophasen mit Wabenstruktur. So kann für die

kurzkettige Verbindung **CF'**₂₃₅₆**8/8** eine Col_{hex} LC-Phase mit Dreieckwabenstruktur beobachtet werden. Bei steigender Kettenlänge ändert sich die Geometrie der Waben, was für die nächst höher homologe Verbindung **CF'**₂₃₅₆**10/10** zur Ausbildung eines rechtwinkligen Gitters mit *c2mm*-Symmetrie führt. Dabei handelt es sich um eine rhombische Wabenstruktur, für welche jedoch kein flüssigkristallines Verhalten detektiert werden kann (Erläuterungen im Folgenden). Ab $m = 12$ werden quadratisch kolumnare LC-Phasen mit quadratischen Waben ausgebildet, welche über den weiteren Kettenlängenbereich stabil sind. Für die Verbindungen **CF'**₂₃₅₆**18/18** und **CF'**₂₃₅₆**20/20** lassen sich jedoch noch weitere TT-Phasen beobachten, für welche jedoch bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Struktur bestimmt werden konnte, da eine Indizierung der Kleinwinkeldiffraktogramme nicht vorgenommen werden konnte. Aus diesem Grund werden diese Mesophasen im weiteren Verlauf als M3 bezeichnet. Es könnte sich dabei, analog zu den in Publikation D^[98] beschriebenen Verbindungen, um Col_{squ}^T LC-Phasen handeln. Untersuchungen zur Bestätigung dieser Phasenstruktur stehen jedoch noch aus. Für die Verbindung **CF'**₂₃₅₆**20/20**, mit den längsten untersuchten Ketten, konnte neben einer quadratischen Wabenstruktur eine neuartige kubische Phase erhalten werden (siehe Abschnitt 4.3.2.2). Für alle Übergänge LC-Iso lassen sich große Umwandlungsenthalpien im Bereich von 15 – 50 kJ·mol⁻¹ erhalten, was ein Indiz für hoch geordnete Strukturen und die starken Donor-Akzeptor-WW der OPE-Segmente ist. Ein Vergleich mit den nichtfluorierten Verbindungen **CHm/m** zeigt eine komplette Änderung des Mesophasenverhaltens. Dies äußert sich vor allem anhand einer massiven Stabilisierung des LC-Bereichs. So zeigt z.B. **CF'**₂₃₅₆**8/8** einen um etwa 50 °C erhöhten Klärpunkt im Vergleich zu **CH8/8**. Weiterhin zeigt sich die Ausbildung der Col_{squ} LC-Phasen zu kürzeren Kettenlängen verschoben ($m = 18$ für **CHm/m** vs. $m = 12$ für **CF'**₂₃₅₆**m/m**). Die M2-Phase wird nicht mehr ausgebildet und stattdessen durch eine kristalline Phase mit *c2mm*-Symmetrie ersetzt (Abb. 4-19).

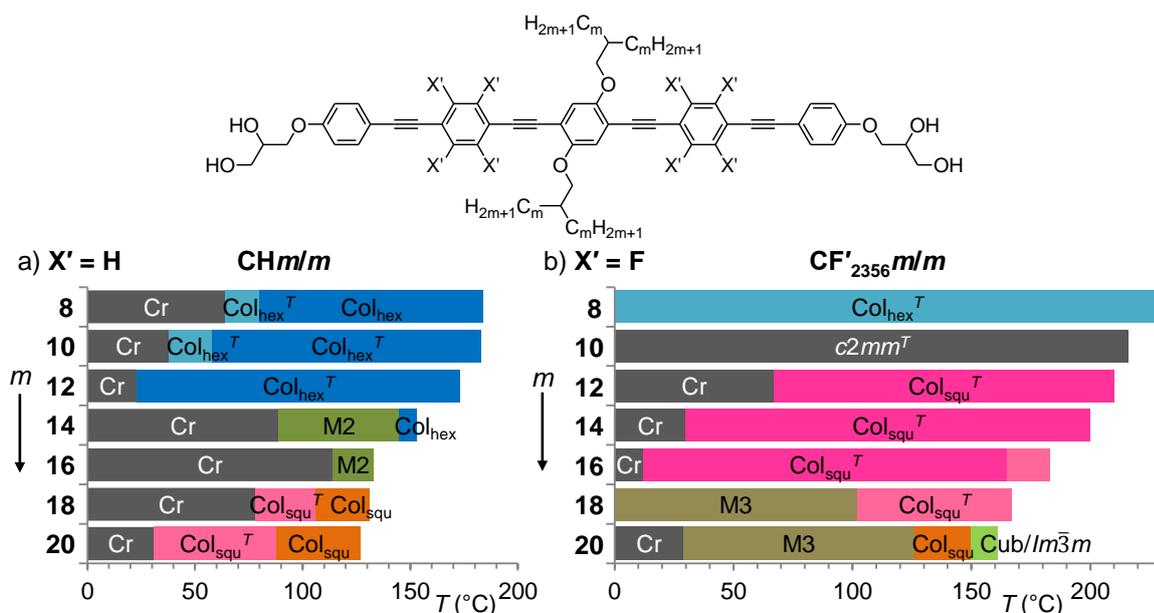


ABBILDUNG 4-19: Mesophasenverhalten der a) nichtfluorierten Verbindungen **CHm/m** (für exakt numerische Werte siehe Ref. [97,98]) im Vergleich zu den b) innenfluorierten Verbindungen **CF'**₂₃₅₆**m/m** (numerische Werte siehe Tab. 4-7) beim Kühlen aus dem Isotropen.

4.3.2.1 Die kolumnaren Mesophasen der Verbindungen CF'₂₃₅₆m/m

Eine detailliertere Analyse des mesogenen Verhaltens der Verbindung CF'₂₃₅₆8/8 zeigt die typischen Eigenschaften einer Col_{hex}^T LC-Phase über den gesamten Temperaturbereich. So konnte zwischen gekreuzten Polarisatoren eine sphärolithische Textur mit negativem Δn beobachtet werden. Durch weiteres Kühlen erfolgte die kontinuierliche Ausbildung einer Doppelbrechung innerhalb der homöotropen Bereiche (Abb. 4.20b,c). Röntgenographische Untersuchungen zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit des hexagonalen Gitterparameters a_{hex} ($a_{\text{hex}} = 4.34 \text{ nm}$ bei 200 °C, $a_{\text{hex}} = 3.98 \text{ nm}$ bei 20 °C), was typisch für geneigte Col_{hex}^T LC-Phasen ist (siehe Abschnitt 4.2.3). Im Weitwinkeldiffraktogramm ließ sich bei 160 °C ein zusätzliches Maximum bei $d = 0.36 \text{ nm}$ beobachten (Abb. 4-20f). Diese sehr deutlich ausgeprägte Schulter weist auf starke intermolekulare *face-to-face* π - π -WW hin, welche als Ursache für die erhöhte Stabilität der Col_{hex}^T LC-Phase, im Vergleich zur Verbindung CH8/8, angesehen werden (Abb. 4-19).

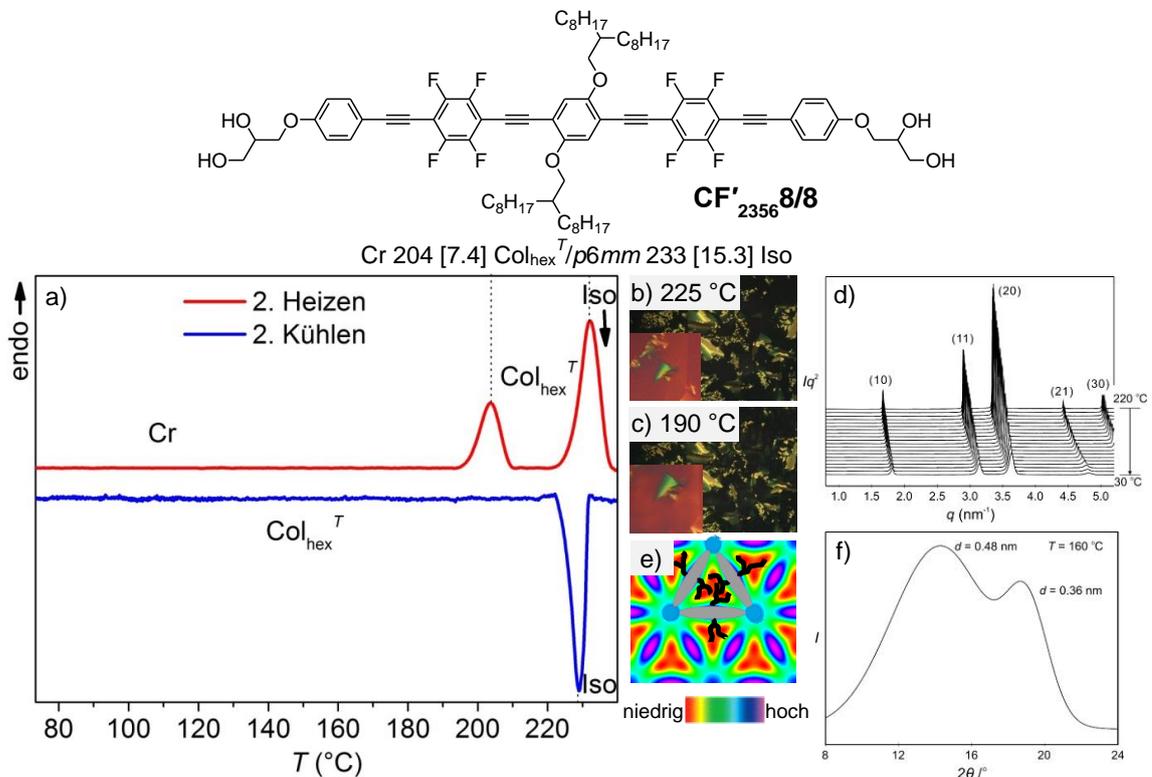


ABBILDUNG 4-20: Mesophasenverhalten der Verbindung CF'₂₃₅₆8/8. a) DSC mit zweiter Heiz- und Kühlkurve und entsprechender Phasenzuordnung. b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 225 °C und c) bei 190 °C. d) Temperaturabhängigkeit der Kleinwinkelstreuung bei Temperaturverringerng.^[118] e) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Dreieckswabenstruktur bei 160 °C. f) 2θ -Scan des Weitwinkelbereichs bei 160 °C.^[118]

Die nächst höher homologe Verbindung CF'₂₃₅₆10/10 zeigt ebenfalls eine sphärolithische Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren, jedoch konnte jetzt ein positives Vorzeichen von Δn ermittelt werden. Daraus wird ersichtlich, dass ein Phasenübergang vorliegen muss, da, im Vergleich zur kürzer homologen Verbindung CF'₂₃₅₆8/8, das Vorzeichen von Δn invertiert wird. Eine Erklärung dafür kann mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchungen erhalten werden. Das Diffraktogramm kann dabei als rechtwinkliges Gitter mit $c2mm$ -Symmetrie indiziert werden ($a_{\text{rec}} = 4.22 \text{ nm}$, $b_{\text{rec}} = 3.62 \text{ nm}$). Eine Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung liefert eine kolumnare Mesophase mit rhombischen Zellen,

wobei bei der Zuordnung der Moleküle beachtet werden muss, dass die fluorinierten Aromaten die Segmente mit der höchsten Elektronendichte darstellen (Abb. 4-21d). Auf Grund des positiven Δn sind die aromatischen Gerüste jetzt im Mittel senkrecht oder stark geneigt ($\beta > 35^\circ$) zur Normalen der Kolumnenlängsachse orientiert, weshalb die Phase im weiteren Verlauf als $c2mm^T$ -Phase (T für Tilt) bezeichnet wird. Mit Hilfe der strukturellen Parameter kann die stark geneigte Anordnung bestätigt werden. So zeigt die Wabenstruktur der $c2mm^T$ -Phase, dass zwei Moleküle die Diagonale der kristallographischen Einheitszelle (5.56 nm) bilden (Abb. 4-21d). Zwischen zwei verknüpften polaren Säulen kann so auf eine Distanz von 2.78 nm geschlossen werden. Dies ist deutlich kleiner als die molekulare Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4$ nm), was auf einen sehr großen Tilt β der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Normalen zur Kolumnenlängsachse schließen lässt. Insgesamt kann ein Tiltwinkel von $\beta \approx 52^\circ$ berechnet werden (Kalkulation des Tiltwinkels siehe Tabelle 4-8 bzw. Abschnitt 7.1.4.4), was das positive Vorzeichen von Δn erklärt ($\beta > 35.3^\circ$) und zugleich den bislang größten gefundenen Neigungswinkel in mesomorphen Wabenstrukturen darstellt.

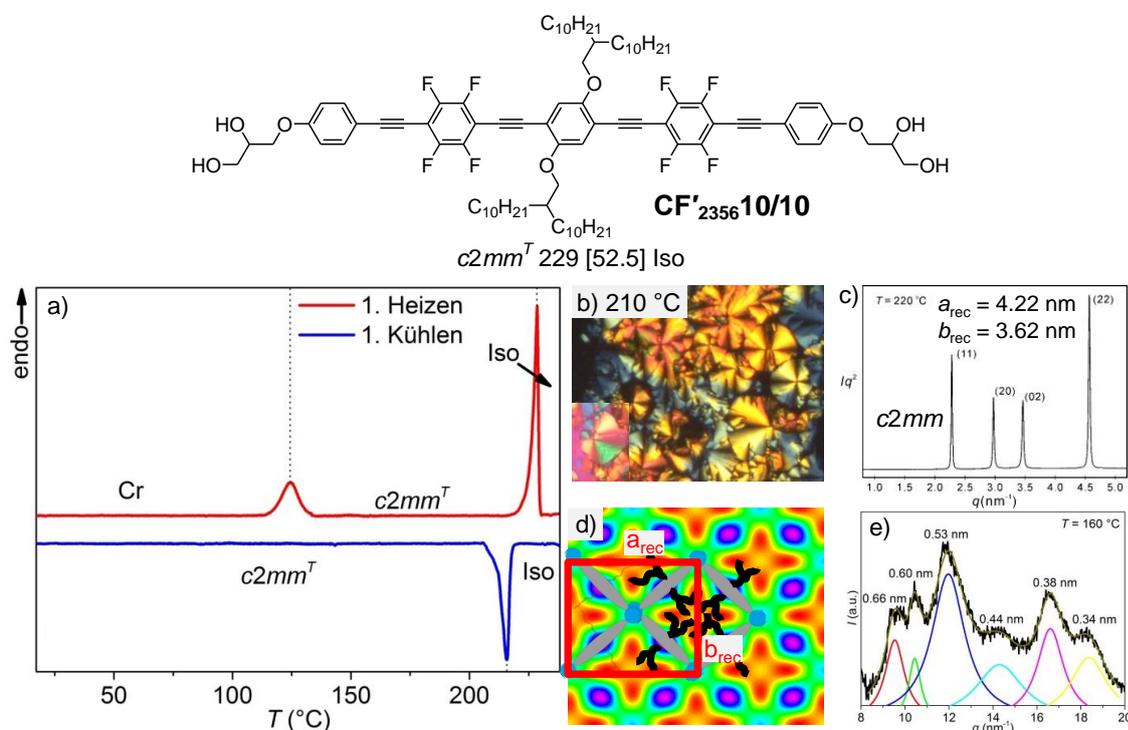


ABBILDUNG 4-21: Charakteristika der $c2mm^T$ -Phase von Verbindung $\text{CF}'_{2356}10/10$. a) DSC der Verbindung mit erster Heiz- und Kühlkurve. b) Sphärolithische Textur mit positivem Δn bei 210 °C. c) q -Scan der SAXS bei 220 °C.^[118] d) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm^T$ -Phase mit rhombischen Zellen bei 220 °C. e) WAXS bei 160 °C.

Das Weitwinkeldiffraktogramm der $c2mm^T$ -Phase weist eine Vielzahl an Reflexen auf, wobei ein gewisser Grad an Diffusität noch vorhanden ist (Abb. 4-21e). Es handelt sich demzufolge weder um eine LC-, noch um eine „echte“ kristalline Phase. Es muss eine hoch geordnete Mesophase, ähnlich einer *Rotator*-^[135] oder *Condis-Phase*^[136], vorliegen. Nichtsdestotrotz kann diese Mesophase als eine Wabenstruktur mit rhombischen Waben angesehen werden. Die Ausbildung großer Tiltwinkel ist also anscheinend mit der Ausbildung sehr hoch geordneter Aromat- und möglicherweise auch Alkylkettenpackungen verknüpft, wodurch flüssigkristallines Verhalten unterdrückt wird. Die hohe Ordnung der Mesophase

macht sich zusätzlich anhand der hohen Umwandlungsenthalpie $\Delta H_{\text{LC-Iso}}$ von $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bemerkbar.

Eine weitere Vergrößerung der Kettenlänge ($m = 12 - 20$) hat die Ausbildung quadratisch kolumnarer Mesophasen mit quadratischer Wabenstruktur zur Folge. Dabei handelt es sich wieder um typische LC-Phasen, d.h. die LC-Iso-Enthalpien sind deutlich kleiner und der Weitwinkelbereich diffus. Alle Verbindungen zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren sphärolithische Texturen, wobei das Vorzeichen von Δn je nach Kettenlänge variiert. Für mittlere Kettenlängen ($m = 12 - 14$) wird ein positives Δn erhalten, wohingegen Verbindungen mit langen Ketten ($m \geq 18$) ein negatives Δn aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **CF'235616/16** eine temperaturabhängige Inversion von Δn , weshalb die Diskussion dieser Verbindung im weiteren Verlauf im Vordergrund steht.

Ausgehend von einem negativem Δn bei hohen Temperaturen, geht Δn beim Kühlen bei $168 \text{ }^\circ\text{C}$ durch „0“ und weist danach ein positives Vorzeichen auf (Abb. 4-22c-e). Die Inversion ist im DSC jedoch nicht mit einer Umwandlungsenthalpie verknüpft (Abb. 4-22b). Es sollte sich somit, analog zu dem in Publikation D beschriebenen Phänomen^[98], um eine kontinuierliche Vergrößerung des Tiltwinkels β handeln. Dies kann durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden.

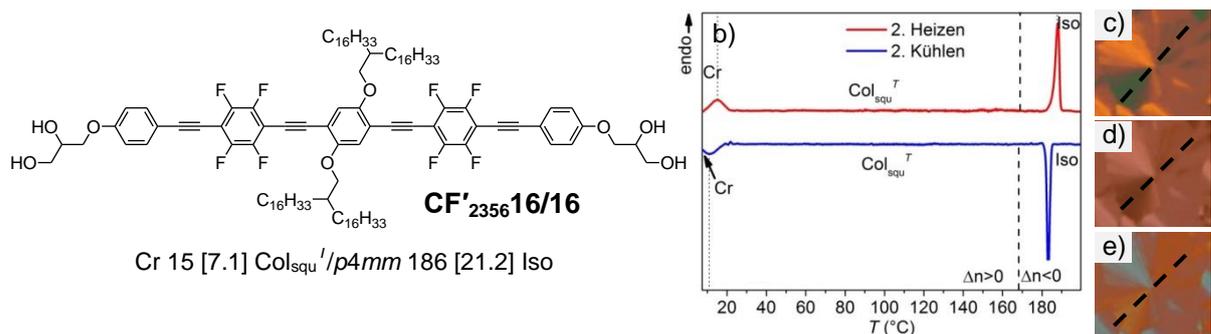


ABBILDUNG 4-22: a) Struktur und Mesophasenverhalten der Verbindung **CF'235616/16**. b) DSC mit zweiter Heiz- bzw. Kühlkurve. c-e) Inversion von Δn , wie dies mit Hilfe einer λ -Verzögerungsplatte beobachtet werden kann. c) $180 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $168 \text{ }^\circ\text{C}$ und e) $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Die schwarz gestrichelte Linie repräsentiert die Hauptachse λ -Kompensatorplatte.

Anhand der röntgenographischen Untersuchungen kann im gesamten Temperaturbereich ein quadratisches Gitter mit $p4mm$ -Symmetrie bestätigt werden, wobei die Größe des quadratischen Gitterparameters a_{squ} stark temperaturabhängig ist (Abb. 4-23a,b). Dies ist ein Indiz für eine geneigte $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ LC-Phase (siehe Publikation D^[98] bzw. Abschnitt 4.2.2). Die Verkleinerung des Gitterparameters findet jedoch nur in einem sehr kleinen Intervall von $\Delta a_{\text{squ}} = 0.1 \text{ nm}$ statt, reicht aber offensichtlich für die Inversion von Δn aus (Abb. 4-23b).

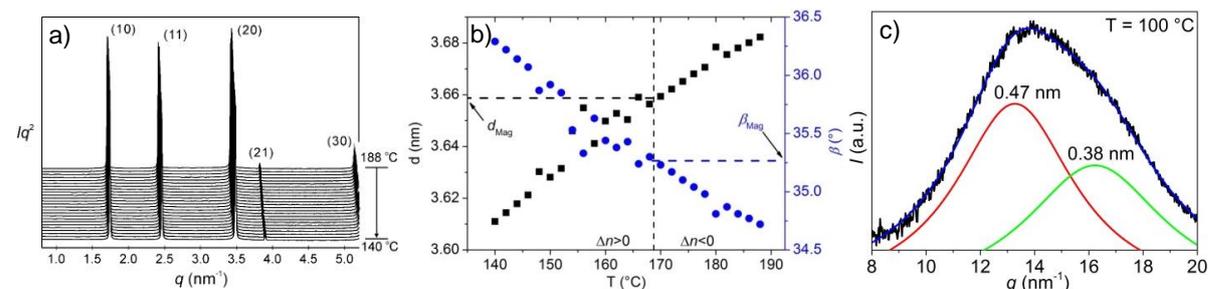


ABBILDUNG 4-23: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von **CF'235616/16**. a) Temperaturabhängigkeit der Diffraction des Kleinwinkelbereichs.^[118] b) Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a_{squ} und des Tiltwinkels β . c) Diffraction des Weitwinkelbereichs mit zusätzlicher diffuser Streuung bei 0.38 nm .

Anhand der Inversion von Δn kann, wie bereits in Publikation D beschrieben, die effektive molekulare Länge der Moleküle in den Wabenstrukturen abgeschätzt werden.^[98] Diese ergibt sich aus dem Gitterparameter a_{squ} bei $T_{\text{inv}} = 168 \text{ °C}$ ($a_{\text{squ,inv}} = 3.66 \text{ nm}$) und dem korrespondierenden Tiltwinkel $\beta_{\text{inv}} = 35.3^\circ$ nach $L_{\text{Mol,eff}} = a_{\text{squ,inv}}/\cos \beta$. Für die $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ LC-Phase ergibt sich somit eine effektive molekulare Länge von $L_{\text{Mol,eff}} = 4.48 \text{ nm}$. Mit Hilfe dieses Wertes ist eine Kalkulation aller weiteren struktureller Parameter der innenfluorierten Verbindungen $\text{CF}'_{2356m/m}$ möglich (Tabelle 4-8).

TABELLE 4-8: Strukturelle Parameter der innenfluorierten Verbindungen $\text{CF}'_{2356m/m}$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Verb.	Phase	T (°C)	a (nm)	β (°)	h, h_{tilt} (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
CF' ₂₃₅₆ 8/8	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	200	4.34	19.3	0.38	6.20	1.80	3.44	3.07	1.02
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	150	4.24	22.8	0.39	6.07		3.37	3.01	1.00
	$\text{Col}_{\text{hex}}^T$	30	3.98	30.1	0.42	5.76		3.20	2.86	0.93
CF' ₂₃₅₆ 10/10	$c2mm^T$	220	4.22 3.62	51.8	0.61	9.32	2.00	4.66	4.16	1.04
CF' ₂₃₅₆ 12/12	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	200	3.13	45.7	0.52	5.09	2.20	2.32	2.07	1.04
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	150	3.04	47.3	0.53	4.90		2.23	1.99	1.00
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	140	3.04	47.3	0.53	4.90		2.23	1.99	1.00
CF' ₂₃₅₆ 14/14	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	180	3.38	41.0	0.48	5.48	2.40	2.29	2.05	1.03
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	150	3.28	42.9	0.49	5.27		2.20	1.97	0.99
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	80	3.15	45.3	0.51	5.06		2.11	1.89	0.95
CF' ₂₃₅₆ 16/16	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	175	3.67	35.0	0.46	6.20	2.60	2.39	2.13	1.06
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	150	3.62	36.1	0.47	6.16		2.37	2.11	1.05
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	140	3.61	36.3	0.47	6.13		2.36	2.10	1.05
CF' ₂₃₅₆ 18/18	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	160	3.90	29.5	0.40	6.08	2.79	2.18	1.95	0.98
	$\text{Col}_{\text{squ}}^T$	150	3.90	29.5	0.40	6.08		2.18	1.95	0.98
CF' ₂₃₅₆ 20/20	Col_{squ}	150	4.12	23.1	0.38	6.45	2.99	2.16	1.93	0.97

Interpretation und Bedeutung der angegebenen Parameter analog zu den Tabellen 3-3 und 4-4. Für die Col_{hex} LC-Phasen kann n_{wand} gemäß $n_{\text{wand}} = n_{\text{Zelle,LC}}/3$ berechnet werden. Für Col_{rec} und Col_{squ} ergibt sich $n_{\text{wand,LC}}$ nach $n_{\text{wand,LC}} = n_{\text{Zelle,LC}}/2$.

Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass der Tiltwinkel β , der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Normalen zur Kolumnenlängsachse, innerhalb der quadratisch kolumnaren Phase über die Kettenlänge und die Temperatur gesteuert werden kann. Dies kann erneut auf die Ausfüllung der quadratischen Waben durch die Alkylketten zurückgeführt werden.

Bei Berechnung der strukturellen Parameter (n_{wand}) ist darauf zu achten, dass die Höhe der Einheitszelle h auf Grund der geeigneten Phasenstrukturen zu h_{tilt} korrigiert werden muss (siehe Abschnitt 7.1.4.4). Für die Wabenstrukturen der Verbindungen $\text{CF}'_{2356m/m}$ resultieren aus diesen Berechnungen Einfachwandstrukturen ($n_{\text{wand,LC}} \approx 1.0$, Kalkulation siehe Tabelle 4-8), was mit einer direkten Stapelung der OPE-Segmente übereinander gut korreliert. Die dadurch ausgebildeten relativ starken intermolekularen π - π -WW sind der Grund für die relativ hohen LC-Iso-Enthalpien und stabilisieren die stark geeigneten Strukturen ($\beta = 23 - 52^\circ$). Der Tiltwinkel von $\beta = 52^\circ$, welcher innerhalb der $c2mm^T$ -Phase von Verbindung **CF'**₂₃₅₆**10/10** ausgebildet wird, deutet auf das Vorliegen einer Wechselwirkung der fluorierten Aromaten mit dem Alkyl-substituierten mittleren Benzenring hin (Abb.

4-17c). Für die $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ -Phasen kann eher von einer Wechselwirkung der fluorieren Aromaten mit den Ethinyl-Segmenten ausgegangen werden (Abb. 4-17d). Photophysikalische Untersuchungen zur genaueren Klärung der Kern-Kern-Packung sind gegenwärtig in Arbeit. Es zeigt sich jedoch eindrucksvoll, dass die starken intermolekularen π - π -WW die Ausbildung geneigter Strukturen fördern und hohe Tiltwinkel innerhalb der kolumnaren Phasen stabilisieren. Dies ist auch der Grund für die Verschiebung der Col_{squ} LC-Phasen zu kürzeren Kettenlängen.

Eine Besonderheit stellt die Verbindung $\text{CF}'_{2356}\mathbf{20/20}$ dar. Diese weist neben der quadratischen Wabenstruktur zusätzlich noch eine neuartige kubische Phase auf. Die Diskussion dieser ist im Folgenden separat dargestellt.

4.3.2.2 Die kubische $\text{Im}\bar{3}m$ Mesophase der Verbindung $\text{CF}'_{2356}\mathbf{20/20}$

Bei der kubischen Phase der Verbindung $\text{CF}'_{2356}\mathbf{20/20}$ handelt es sich um eine enantiotrope Mesophase, welche beim Heizen zwischen 157 – 166 °C und beim Kühlen zwischen 161 – 150 °C ausgebildet wird (Abb. 4-24a).

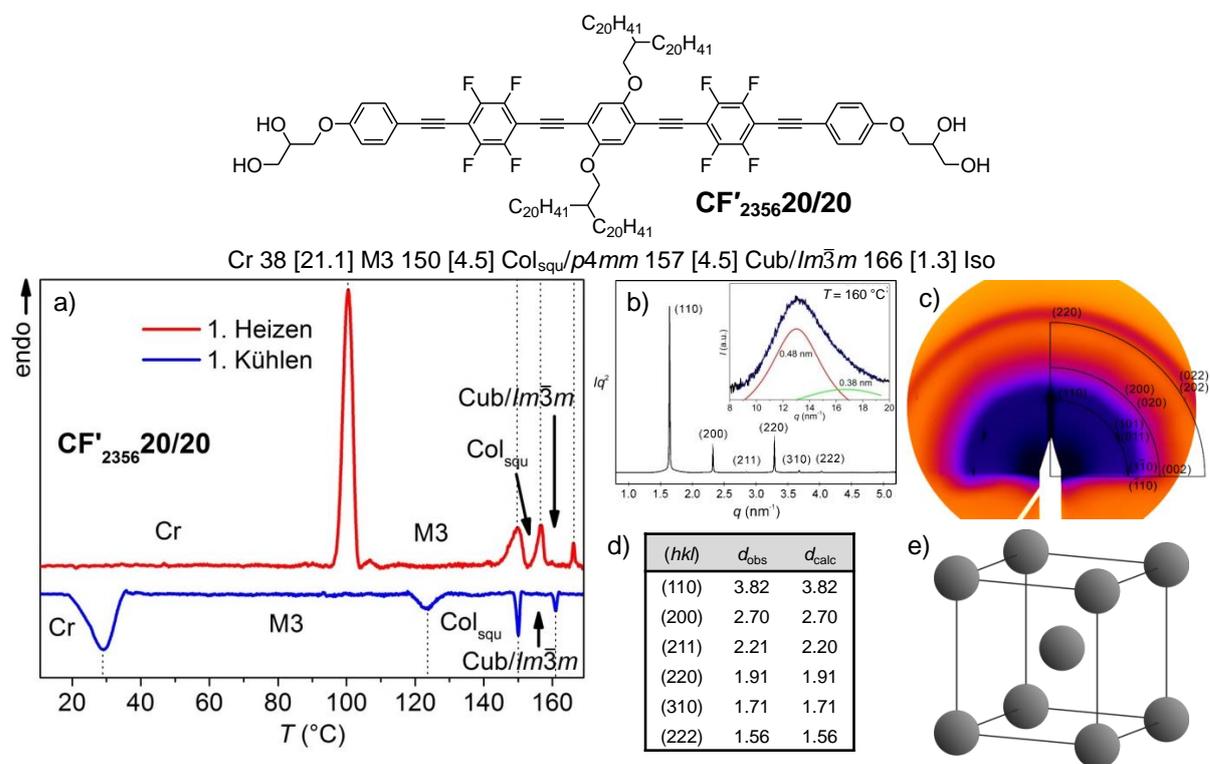


ABBILDUNG 4-24: Die $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ Phase der Verbindung $\text{CF}'_{2356}\mathbf{20/20}$. a) DSC mit erster Heiz- und Kühlkurve und entsprechender Phasenzuordnung. b) q -Scan von SAXS und WAXS der $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ Phase bei 160 °C.^[118] c) Zweidimensionales Beugungsbild der GISAXS-Messungen.^[118] d) Vergleich der gemessenen (d_{obs} , in nm) und der berechneten d -Werte (d_{calc} , in nm) der $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ Phase. e) Allgemeines Kugelmodell der $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ Phase.

Untersuchungen zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen das Auftreten einer optisch isotropen Phase mit viskoelastischen Eigenschaften. Eine Untersuchung mit Synchrotronstrahlung lieferte ein Diffraktogramm mit scharfen BRAGG-Reflexen, welche einem kubischen Gitter mit $\text{Im}\bar{3}m$ -Raumgruppe zugeordnet werden konnten (Abb. 4-24b). Der erhaltene Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 5.40$ nm ist deutlich größer als die molekulare Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4$ nm), jedoch auch deutlich kleiner als $2L_{\text{Mol}}$. Zusätzliche GISAXS-

Untersuchungen bestätigten das kubische Gitter (Abb. 4-24c). Die Weitwinkelstreuung ist diffus, was in Kombination mit der Kleinwinkelstreuung auf das Vorliegen einer kubischen LC-Phase schließen lässt. Zudem zeigt sich erneut die Ausbildung eines zusätzlichen Maximums bei 0.38 nm, was verstärkte *face-to-face* π - π -WW anzeigt.

Eine allgemeine Betrachtung der Struktur der $Cub/Im\bar{3}m$ -Phasen zeigt eine würfelförmige Einheitszelle, bei der kugelförmige Aggregate auf den Ecken sowie im Zentrum des Kubus lokalisiert sind (Abb. 4-24e). Die Kalkulation der strukturellen Parameter zeigt, dass etwa 47 Moleküle innerhalb der kubischen Einheitszelle lokalisiert sind ($n_{Zelle,LC} = V_{Zelle}/V_{Mol,LC}$), was die Frage nach deren Anordnung aufwirft. Dies kann über die Rekonstruktion der dreidimensionalen Elektronendichtekarte beantwortet werden (Abb. 4-25a).

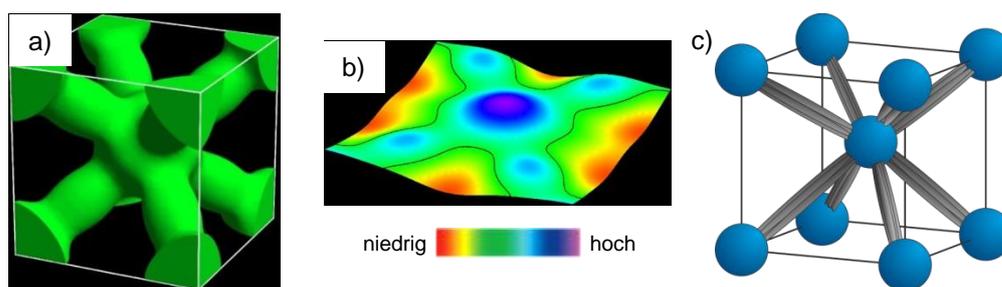


ABBILDUNG 4-25: a) Dreidimensionale ED-Verteilung der $Cub/Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $CF'_{2356}20/20$.^[118] Die Dicke der Segmente repräsentiert die Elektronendichte, wobei hohe Elektronendichten einen größeren Radius als niedrige aufweisen. b) Schnitt durch die (110)-Ebene der ED-Karte^[118] und c) skizzierte bündelartige Struktur der $Cub/Im\bar{3}m$ -Phase.

Eine detailliertere Betrachtung der Elektronendichteverteilung zeigt die Lokalisation hoher Elektronendichten auf den Ecken und im Zentrum des Kubus. Zusätzlich konnte die Lokalisation mittlerer Elektronendichten auf den Raumdiagonalen zwischen den kugelförmigen Aggregaten festgestellt werden. Eine entsprechende Zuordnung der Moleküle zeigt, dass die Glycerol-Kopfgruppen in den ecken- bzw. zentrumslokalisierten Aggregaten fixiert sind, wohingegen die aromatischen Segmente die polaren Mizellen miteinander verknüpfen. Gemäß der Elektronendichtekarte werden jedoch ausschließlich die Mizellen auf den Ecken mit dem zentralen sphäroidischen Aggregat verbunden. Dies führt zu einer Koordinationszahl von 8 je Sphäroid. Innerhalb der dreidimensionalen Netzwerke werden demzufolge oktaedrische Polyeder gebildet, wobei die OPE-Segmente die Kanten von diesen darstellen. Dies erklärt auch, warum diese Mesophase nur von der langkettigsten Verbindung mit $m = 20$ ausgebildet wird, da für kürzere Ketten die Füllung des oktaedrischen Polyeders nicht ausreichend ist. Eine Bestätigung dieser Struktur lässt sich durch die Berechnung der strukturellen Parameter erhalten, wobei darauf zu achten ist, dass es sich bei allen angegebenen Abständen um die Zentrumsabstände handelt. Der Abstand zwischen der zentralen Mizelle und einem Sphäroid auf einer Ecke beträgt 4.67 nm. Dies ist zwar etwas größer als die kalkulierte molekulare Länge ($L_{Mol} = 4.0 - 4.4$ nm), jedoch erstens durch eine kleine longitudinale Verschiebung benachbarter aromatischer Systeme realisierbar und zweitens unter Berücksichtigung des relativ großen Querschnitts der polaren Mizellen (≈ 2 nm) erklärbar. Eine direkte Verknüpfung zweier polarer Mizellen auf den Ecken des Kubus ist auf Grund des großen Abstandes von $a_{cub} = 5.40$ nm nicht möglich und erfolgt daher „über den Umweg“ der zentralen Mizelle. Dies bestätigt die in Abb. 4-25a gezeigte Elektronendichtekarte zusätzlich. Weitere Kalkulationen zeigen, dass etwa 6 Moleküle

zwischen zwei polaren Mizellen vorliegen und diese miteinander verknüpfen ($n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle,LC}}/8$). Daraus resultiert eine bündelartige Struktur der aromatischen Segmente innerhalb der kubischen Phase. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den bereits aus Vorarbeiten bekannten *rod-bundle* Phasen.^[65-67] Daher kann in Kombination mit den übrigen experimentellen Ergebnissen, das in Abb. 5-25c gezeigte Modell der Cub/ $Im\bar{3}m$ Phase vorgeschlagen und bestätigt werden. Die Struktur kann dabei sowohl als eine bikontinuierliche Struktur (Netzwerke aus Aromaten und Glycerolen im Kontinuum der Alkylketten), als auch als eine mizellar kubische Phase (polare Glycerolsphären im Kontinuum bestehend aus den Kohlenwasserstoffsegmenten/Aromaten und Alkylketten) angesehen werden. Es handelt sich somit um eine dreifach kompartimentierte kubische Phase, welche einen neuen Typ der mesomorphen Selbstorganisation darstellt und bikontinuierliche und mizellare Strukturen inkohärent miteinander verknüpft.

Ausgehend von den Col_{squ} LC-Phasen der niedrigeren homologen Verbindungen findet bei weiterer Erhöhung des Kettenvolumens eine Erhöhung der Grenzflächenkrümmung statt, was zu einem Übergang der kolumnaren Mesophasen zur sphärisch kubischen $Im\bar{3}m$ -Phase führt. Dabei muss eine Fragmentierung der polaren Säulen der Col_{squ} LC-Phase stattfinden, wobei sich die Fragmente innerhalb der $Im\bar{3}m$ -Raumgruppe anordnen. Die polaren Mizellen sind durch Bündel von OPE-Stäbchen miteinander verknüpft, was zu oktaedrischen, mit Alkylketten gefüllten, Polyedern führt. Die oktaedrischen Polyeder zeigen eine hohe strukturelle Analogie zur Quadratwabenstruktur, da innerhalb der dreidimensionalen Netzwerke weiterhin quadratische Waben vorliegen. Anscheinend ist auch das Vorhandensein der fluorierten inneren Benzenringe unabdingbar für die Ausbildung dieser kubischen Struktur, da diese für die nichtfluorierten (**CHm/m**) bzw. außenfluorierten Verbindungen (**CF₂₃₅₆m/m**) nicht beobachtet werden konnte. Insbesondere im Vergleich zu den nichtfluorierten Verbindungen **CHm/m** wird dies deutlich, da dort Verbindungen mit höheren Kettenvolumen synthetisiert und charakterisiert worden sind (z.B. Verbindung **CH22/22**). Somit scheinen die verstärkten *face-to-face* π - π -WW (Abb. 4-24b) die Ausbildung der Cub/ $Im\bar{3}m$ -Phase zusätzlich zu fördern und entsprechend zu stabilisieren.

4.3.3 Vergleich zwischen den fluorierten und nichtfluorierten Verbindungen

Zusammenfassend konnte für die Verbindungen C ein kettenlängenabhängiger Übergang von Dreieckwabenstrukturen zu quadratischen Wabenstrukturen erreicht werden. Dies konnte sowohl für die nichtfluorierten (**CHm/m**), die außenfluorierten (**CF₂₃₅₆m/m**), als auch für die innenfluorierten Verbindungen (**CF'₂₃₅₆m/m**) beobachtet werden.

Durch die Verwendung fluorierter Aromaten (Verbindungen **CF₂₃₅₆m/m** und **CF'₂₃₅₆m/m**) zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Umwandlungsenthalpien $\Delta H_{\text{LC-Iso}}$ (Abb. 4-26a). Dies steht im Einklang mit den, durch die Fluorierung induzierten, verstärkten intermolekularen *face-to-face* π - π -WW der Aromaten (Abb. 4-18), welche zu zusätzlichen Maxima der diffusen Streuungen im Weitwinkelbereich bei $d \approx 0.36$ nm führten.

Im Allgemeinen zeigte sich für alle Verbindungen die Ausbildung geneigter Anordnungen der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Zylinderwände der Wabenstrukturen. Für die innenfluorierten Verbindungen **CF'₂₃₅₆m/m** konnten diese durch die dominierenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen besonders stabilisiert werden, wodurch große Tiltwinkel

ausgebildet wurden (Abb. 4-26b). Erwähnenswert ist dabei der Tiltwinkel von 52° für die $c2mm^T$ -Phase, bei welchem es sich um den größten je beobachteten Tiltwinkel innerhalb mesomorpher kolumnarer Wabenstrukturen handelt. Durch die Ausbildung stark geneigter Strukturen konnte zusätzlich eine Verschiebung der quadratischen Wabenstrukturen zu wesentlich kürzeren Kettenlängen erreicht werden.

Große Kettenvolumina führten für die innenfluorierten Verbindungen $CF'_{2356}m/m$ nicht zu den eigentlich erwarteten Fünfeck-Waben, sondern zu einem neuen Typ kubischer Phasen, mit bündelartiger Organisation der OPE-Stäbchen und $Im\bar{3}m$ -Gitter. Die $Cub/Im\bar{3}m$ -Phase kann dabei sowohl als bikontinuierlich, als auch als mizellar kubische Phase betrachtet werden.

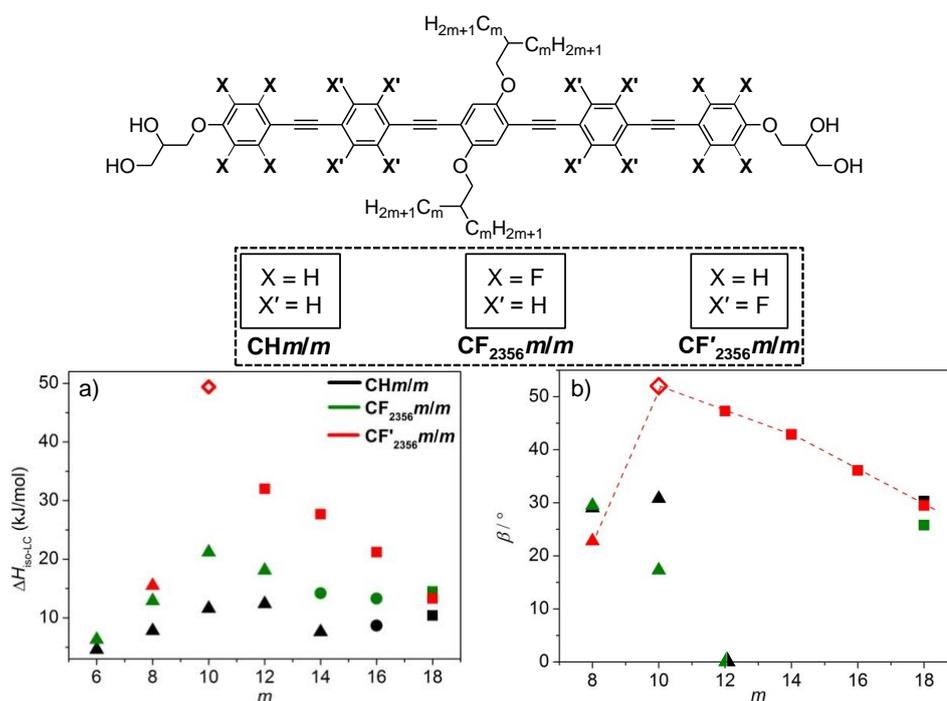


ABBILDUNG 4-26: Kettenlängenabhängigkeit der a) Umwandlungsenthalpie ΔH_{iso-LC} und b) des Tiltwinkels β der Verbindungen CHm/m , $CF_{2356}m/m$ und $CF'_{2356}m/m$. Die geometrischen Formen der Datenpunkte repräsentieren die jeweilige Form der prismatischen Zellen der Wabenstrukturen. Dreieck – trigonale Zellen, Rhombus – rhombische Zellen, Quadrat – quadratische Zellen. Die Kreise in a) repräsentieren die M2-Phasen. Der Tiltwinkel β ist der eingeschlossene Winkel zwischen Moleküllängsachse und der Normalen zur Kolumnenlängsachse in den geneigten Organisationen der Wabenstrukturen. Für numerisch exakte Werte siehe Tabelle 4-8 und 4-6.

4.4 Variation der polaren Endgruppen (Publikation C)

Abschließend wurde für ausgewählte Verbindungen der Reihe C eine Vergrößerung der polaren Kopfgruppe vorgenommen. Gegenstand der Untersuchungen waren die Verbindungen C_xHm/m , welche zusätzliche EO-Spacer zwischen aromatischem Grundgerüst und der Glycerol-Kopfgruppe aufweisen. Das Kettenvolumen bzw. die Kettenlänge der lateralen Ketten blieb während der schrittweisen Vergrößerung der EO-Einheit ($x = 0 - 5$) gleich, sodass eine Veränderung des Mesophasenverhaltens direkt auf die Größe der polaren Kopfgruppe zurückgeführt werden konnte. Diese Untersuchungen wurden beispielhaft anhand der Verbindungen $CH_{12}/_{12}$, $CH_{16}/_{16}$ und $CH_{18}/_{18}$ durchgeführt, wobei die Ergebnisse für die Verbindungen $C_xH_{12}/_{12}$ und $C_xH_{18}/_{18}$ bereits in Veröffentlichung C dargestellt sind.^[97] Die Nomenklatur der Verbindungen wurde entsprechend der in der Arbeit

verwendeten angepasst. Somit ergibt sich für die Verbindungsnomenklatur $C_x m/m$ der Publikation C die Nomenklatur $C_x H m/m$ in dieser Arbeit.

Es wurde gefunden, dass das Mesophasenverhalten der Verbindungen zum einen abhängig von der repetitiven Anzahl der EO-Einheiten x ist, zum Anderen jedoch auch von der verwendeten Alkylkettenlänge selbst. So zeigen die Verbindungen $C_x H 12/12$ ausschließlich hexagonal kolumnare Mesophasen mit Dreieckwabenstruktur, wohingegen $C_x H 18/18$ bei steigendem x einen diskontinuierlichen Übergang von quadratisch kolumnar zu hexagonal kolumnar, über eine Reihe nichtmesogener Verbindungen, zeigt (Abb. 4-27).

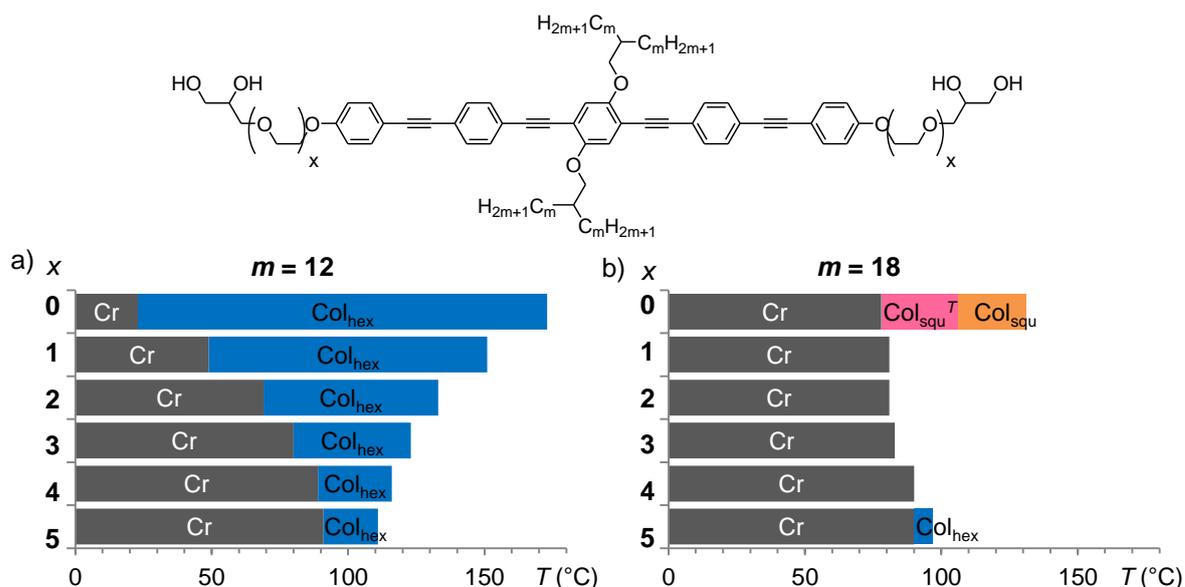


ABBILDUNG 4-27: Temperaturabhängiges Mesophasenverhalten der kopfgruppenmodifizierten Verbindungen a) $C_x H 12/12$ und b) $C_x H 18/18$ beim Kühlen aus dem Isotropen.

Ursächlich für das beobachtete Mesophasenverhalten ist eine, durch die vergrößerten Kopfgruppen verursachte, Verlängerung der Moleküle. Daraus resultieren größere Gitterparameter, wodurch gleichzeitig das Zellvolumen erhöht wird. Während für kleine x , vollständig segregierte Dreieckwabenstrukturen beobachtet werden konnten, zeigte Verbindung $C_5 H 12/12$, mit dem längsten EO-Spacer, nur noch die Ausbildung polarer Säulen in einer lipophilen Matrix aus weitestgehend gemischten Alkylketten und Aromaten. Demzufolge konnte für die Verbindungen $C_x H 12/12$ bei steigender Größe der polaren Kopfgruppe x , ein Übergang von polyphilem zu amphiphilem Charakter beobachtet werden (Abb. 4-28).

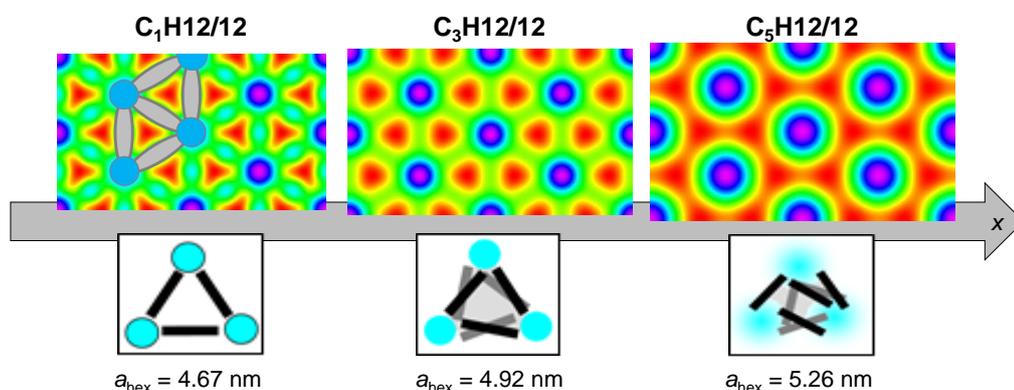


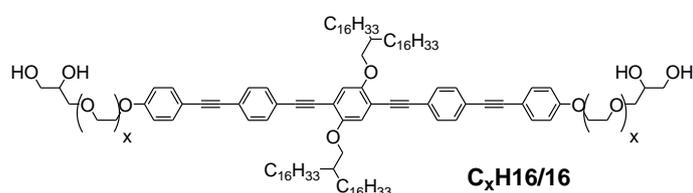
Abbildung 4-28: Übergang von polyphilem zu amphiphilem Verhalten bei wachsender EO-Kettenlänge x . Mit steigendem x nimmt die Unordnung der OPE-Stäbchen in der Dreieckwabenstruktur zu. Gezeigt anhand der Verbindungen $C_x H 12/12$.

In Publikation C konnte demzufolge gezeigt werden, dass eine Vergrößerung der polaren Kopfgruppe eine Verringerung der Mesophasenstabilität und damit einhergehend der Ordnung der π -konjugierten Stäbchen in den Wänden der Waben zur Folge hat. Dies gilt allerdings nur für die Verbindungen mit vergleichsweise kurzen Ketten ($C_xH12/12$). Bei den länger-kettigen Verbindungen $C_xH18/18$ bleibt bei Vergrößerung von x die Ordnung der Stäbchen und somit die polyphile Selbstorganisation weitestgehend erhalten.

4.4.1 Die Verbindungen $C_xH16/16$ (Ergänzung zu Publikation C)

In Ergänzung zu Veröffentlichung C wurde das Mesophasenverhalten der „Zwischenverbindung“ $CH16/16$ bei Vergrößerung des polaren Volumens untersucht. Für die resultierenden Verbindungen $C_xH16/16$ wurde hier, im Gegensatz zu den vorher betrachteten Verbindungen, der Effekt der Kopfgruppenvergrößerung auf die M2-Phase näher untersucht (Tabelle 4-9).

Tabelle 4-9: Mesophasenverhalten der Verbindungen $C_xH16/16$ beim Heizen (H) und Kühlen (K). Alle Umwandlungstemperaturen (in °C) bzw. -enthalpien [in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] sind der ersten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen (Rate: 10 K/min). Bei den Umwandlungstemperaturen handelt es sich um die Peaktemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen erhalten.



Verb.	x	Mesophasenverhalten	a/nm^a ($T/^\circ\text{C}$)
CH16/16	0	H : Cr 137 [103.1] Iso K : Iso 133 [8.7] M2 114 [92.7] Cr	- ^b
C₁H16/16	1	H : Cr 103 [81.6] Iso K : Iso 93 [3.4] M2 86 [90.9] Cr	- ^b
C₂H16/16	2	H : Cr 100 [83.4] Iso K : Iso 98 [2.6] M2 88 [87.4] Cr	- ^b
C₃H16/16	3	H : Cr 103 [83.0] Col _{hex} / $p6mm$ 109 [1.9] Iso K : Iso 106 [2.7] Col _{hex} / $p6mm$ 94 [89.4] Cr	$a_{\text{hex}} = 5.20$ (105)
C₄H16/16	4	H : Cr 104 [75.5] Col _{hex} / $p6mm$ 107 [5.5] Iso K : Iso 104 [86.1] Col _{hex} / $p6mm$ 95 [6.0] Cr	$a_{\text{hex}} = 5.05$ (105)
C₅H16/16	5	H : Cr 103 [80.7] Iso K : Iso 99 [80.3] Col _{hex} / $p6mm$ 95 [0.7] Cr	$a_{\text{hex}} = 5.25$ (100)

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen gemessen; ^b Auf Grund der unbekanntenen Phasenstruktur der M2-Phase konnte kein Gitterparameter bestimmt werden.

Mit wachsender EO-Spacerlänge x zeigt sich, ausgehend von der strukturell unbekanntenen M2-Phase, ein Übergang zur Col_{hex}-Phase mit Dreieckswabenstruktur, welche im Bereich von $x = 3 - 5$ stabil ist und der Struktur von $C_3H12/12$ ähnelt (Abb. 4-28 und Abb. 4-29).

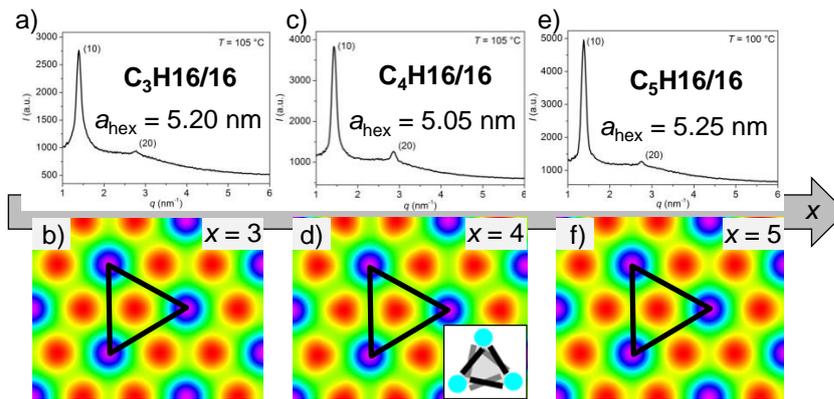


ABBILDUNG 4-29: Einfluss der EO-Spacerlänge x auf die Col_{hex} -Phase der Verbindungen $\text{C}_x\text{H16/16}$. q -Scan der Kleinwinkelstreuung und rekonstruierte Elektronendichtekarte der Verbindungen $\text{C}_x\text{H16/16}$ mit a+b) $x = 3$, c+d) $x = 4$, e+f) $x = 5$. Die schwarzen Dreiecke in b, d und f zeigen die molekulare Organisation an.

Eine Verlängerung der EO-Spacer ($x = 3 - 5$) der Verbindungen $\text{C}_x\text{H16/16}$ zeigte keinen Einfluss auf die Dreieckswabenstruktur. Weder konnte eine Verringerung der Ordnung in den Wänden, noch eine signifikante Änderung des Gitterparameters beobachtet werden (Abb. 4-29). Dies ist vermutlich auf die mittlere Ausfüllung der Dreieckszelle durch die Hexadecyl-Ketten zurückzuführen. Die längeren C_{16} -Ketten weisen, im Vergleich zu den kürzeren C_{12} -Ketten, eine erhöhte Segregationstendenz auf, lassen jedoch noch genügend Raum in den prismatischen Zellen um einen Teil der EO-Segmente aufzunehmen. Dies führt in den Elektronendichtekarten zu einer leichten Verformung der elektronenarmen R_H -Bereiche (rot) von zirkular zu dreieckig (schwarze Dreiecke in Abb. 4-29b,d,f).

Für die Verbindungen $\text{C}_x\text{H16/16}$ konnte somit, wie auch für $\text{C}_x\text{H18/18}$, ausschließlich polyphiles Verhalten innerhalb der Col_{hex} LC-Phase beobachtet werden. Anders als für $\text{C}_x\text{H12/12}$ konnte kein Übergang zu amphiphilen Charakter und somit keine Verringerung der Ordnung in den Kolumnenwänden beobachtet werden.

5 BOLAPOLYPHILE MIT VERSCHIEDEN VERZWEIGTEN ALKYLKETTEN

Neben der Betrachtung der Verbindungen **CH_m/m** mit verzweigten Alkylketten gleicher Länge der Zweige *m* (Publikation C^[97]), lag ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung von Molekülen mit verschiedenen Variationen der verzweigten Alkylketten. Dazu wurden zum einen verschiedene verzweigte Ketten mit gleicher Länge der Zweige auf den entgegengesetzten Seiten des OPE-Gerüsts (*m* = *n*, Verbindungen **DH_m/n**) und zum anderen identische Ketten mit verschiedenen Längen beider Zweige (*m* ≠ *n*, Verbindungen **EH_m/n**) analysiert. Ziel war es dabei 1) den Effekt einer Reduktion der Symmetrie der Kettenverteilung auf das flüssigkristalline Verhalten zu untersuchen und 2) Kettenvolumina zu realisieren, die von denen der Verbindungen **CH_m/m** zugänglichen abweichen. Die Verbindungen vom Typ **E** und **D** ordnen sich folglich zwischen den Verbindungen **A** und **C** ein. Bei zweidimensionaler Auftragung von *m* gegen *n* ergeben sich zwei Matrices in denen die Verbindungen **CH_m/m** auf der Diagonalen liegen. Die verbleibende Fläche wird durch die Verbindungen **DH_m/n** bzw. **EH_m/n** ausgefüllt (Abb. 5-1a,b). Nach Synthese und Charakterisierung ausgewählter Verbindungen ergab sich die in Abb. 5-1 gezeigte Mesophasenabfolge der jeweiligen Verbindungen, wobei vor allem die Untersuchung des Übergangs zwischen trigonalen und quadratischen Wabenstrukturen im Vordergrund stand.

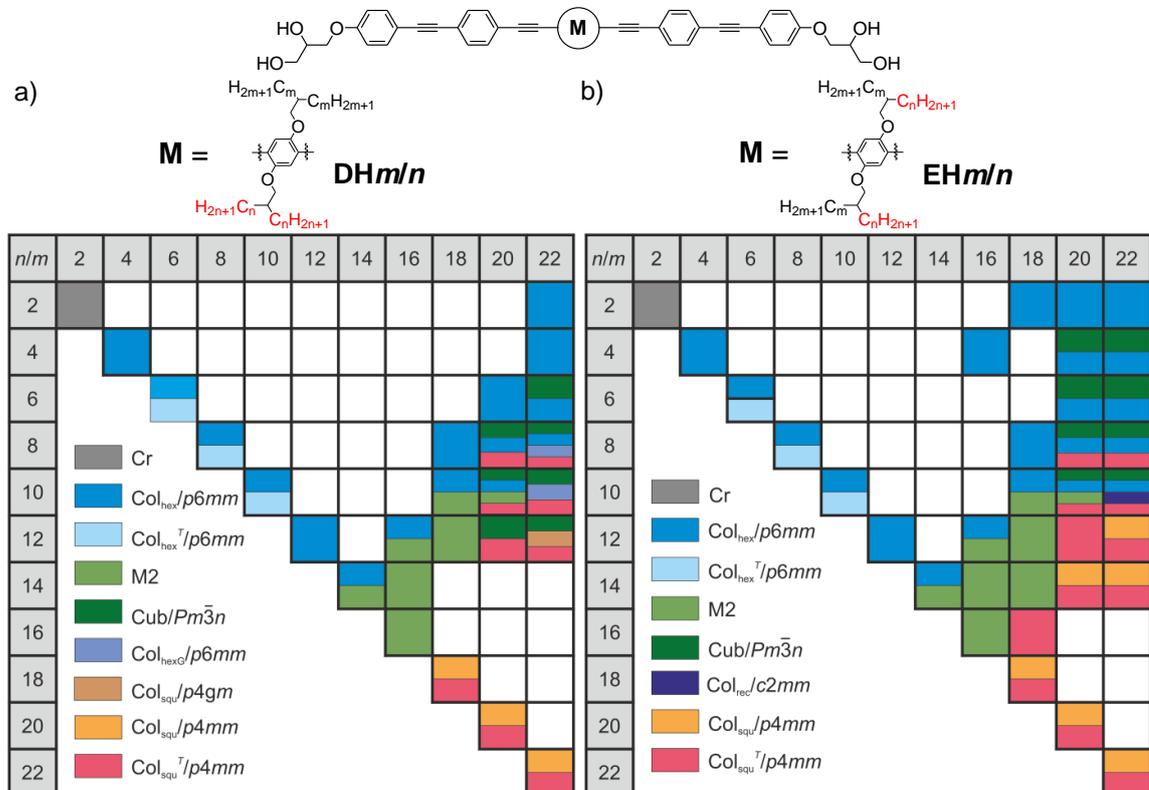


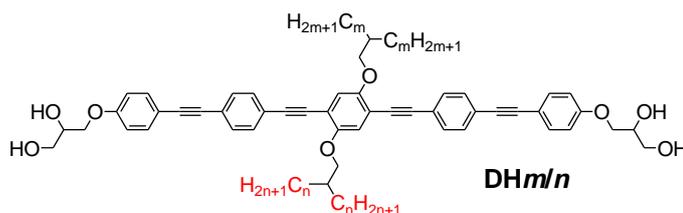
ABBILDUNG 5-1: Allgemeine Darstellung des Mesophasenverhaltens der Verbindungen **CH_m/m**, **DH_m/n** und **EH_m/n**. Gezeigt sind die Matrices für a) die Verbindungen **CH_m/m** und **DH_m/n** und b) **CH_m/m** und **EH_m/n**. Exakte numerische Werte lassen sich in den Tabellen 5-1 bzw. 5-2 finden.

Die Verbindungen vom Typ **D** und **E** zeigen auf den ersten Blick ein recht ähnliches Mesophasenverhalten, welches sich lediglich anhand weniger Punkte voneinander unterscheidet. Generell zeigt sich das Auftreten einer großen Mesophasenvielfalt im Grenzgebiet zwischen Dreieck- und Viereckwabenstruktur, wobei sowohl kubische, als auch verschiedene kolumnare Mesophasen ausgebildet werden. Die Diskussion der neuartigen Phasenstrukturen steht im Folgenden im Fokus und wird anhand der Verbindungen **DHm/n**, welche unterschiedliche verzweigte Alkylketten auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Gerüsts aufweisen, durchgeführt. In einem späteren Abschnitt des Kapitels werden auch die Verbindungen **EHm/n**, mit zwei identischen verzweigten Ketten aber unterschiedlicher Länge der Zweige, diskutiert. Dabei soll vor allem auf Unterschiede zwischen den beiden Verbindungstypen **DHm/n** und **EHm/n** hingewiesen werden.

5.1 Die Verbindungen **DHm/n**

Die Verbindungen vom Typ **D** weisen, bedingt durch die Substitution von zwei verschiedenen verzweigten Ketten auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundkörpers, eine ungleiche Verteilung des Alkylkettenvolumens auf. Dies hat Auswirkungen auf das Mesophasenverhalten und die ausgebildeten Mesophasenstrukturen (Tabelle 5-1).

TABELLE 5-1: Umwandlungstemperaturen (in °C), -enthalpien [in kJ·mol⁻¹] und Gitterparameter (in nm) der Verbindungen **DHm/n** beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen bzw. -enthalpien sind der ersten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen (Rate: 10 K/min). Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen bestimmt.



Verb.	<i>m</i>	<i>n</i>	Mesophasenverhalten	a/nm^a ($T/^\circ C$)
DH12/16	12	16	<i>H</i> : Cr 87 [59.2] M2 138 [0.5] Col _{hex} /p6mm 153 [6.7] Iso <i>K</i> : Iso 151 [6.9] Col _{hex} /p6mm 124 [0.2] M2 50 [64.3] Cr	$a_{hex} = 4.11$ (145) - ^b
DH14/16	14	16	<i>H</i> : Cr 126 [85.5] M2 145 [9.1] Iso <i>K</i> : Iso 142 [8.7] M2 90 [91.1] Cr	- ^b
DH8/18	8	18	<i>H</i> : Cr 77 [27.5] Col _{hex} /p6mm 148 [5.1] Iso <i>K</i> : Iso 146 [5.3] Col _{hex} /p6mm 40 [20.8] Cr	$a_{hex} = 4.23$ (120)
DH10/18	10	18	<i>H</i> : Cr 87 [27.2] Col _{hex} /p6mm 146 [5.4] Iso <i>K</i> : Iso 144 [5.6] Col _{hex} /p6mm 93 [-] M2 61 [21.9] Cr	$a_{hex} = 4.29$ (120) ^c - ^b
DH12/18	12	18	<i>H</i> : Cr 106 [35.4] M2 139 [7.1] Iso <i>K</i> : Iso 137 [7.3] M2 50 [22.8] Cr	- ^b
DH6/20	6	20	<i>H</i> : Cr 65 [11.9] Col _{hex} /p6mm 127 [3.5] Iso <i>K</i> : Iso 124 [3.8] Col _{hex} /p6mm 58 [14.4] Cr	$a_{hex} = 4.15$ (100) ^c
DH8/20[†]	8	20	<i>H</i> : Cr 50 [12.6] Col _{squ} ^T /p4mm 68 [8.4] Col _{hex} /p6mm 128 [4.0] Cub/Pm $\bar{3}n$ 147 [0.2] Iso <i>K</i> : Iso 142 ^d [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 123 [3.8] Col _{hex} /p6mm 57 [9.8] Col _{squ} ^T /p4mm	$a_{cub} = 8.22$ (135) $a_{hex} = 4.18$ (100) $a_{squ}^T = 3.16$ (52)
DH10/20	10	20	<i>H</i> : Cr 102 [9.5] M2 117 [1.2] Col _{hex} /p6mm [4.4] Cub/Pm $\bar{3}n$ 138 [0.7] Iso <i>K</i> : Iso 136 ^d [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 124 [4.3] Col _{hex} /p6mm 107 [1.2] M2 70 [- ^e] Col _{squ} ^T /p4mm 64 [- ^e] Cr	$a_{cub} = 8.64$ (138) ^c $a_{hex} = 4.21$ (128) ^c $a_{squ}^T = 3.35$ (70) ^c

Verb.	<i>m</i>	<i>n</i>	Mesophasenverhalten	a/nm^a (T/°C)
DH12/20 [†]	12	20	H: Cr 109 [32.2] Col _{squ} ^T /p4mm 125 [7.2] Cub/Pm $\bar{3}n$ 147 [0.5] Iso	$a_{\text{cub}} = 8.37$ (130)
			K: Iso 139 ^d Cub/Pm $\bar{3}n$ 121 [6.7] Col _{squ} ^T /p4mm 82 [10.0] Cr	$a_{\text{squ}}^T = 3.76$ (115)
DH2/22	2	22	H: Cr 85 [27.4] Col _{hex} /p6mm 98 [1.5] Iso	$a_{\text{hex}} = 4.14$ (98)
			K: Iso 95 [1.9] Col _{hex} /p6mm 51 [17.6] Cr	
DH4/22 [†]	4	22	H: Cr 71 [26.3] Col _{hex} /p6mm 103 [2.1] Iso	$a_{\text{hex}} = 4.12$ (80)
			K: Iso 99 [1.6] Col _{hex} /p6mm 57 [17.4] Cr	
DH6/22	6	22	H: Cr 72 [11.9] Col _{hex} /p6mm 111 [2.9] Cub/Pm $\bar{3}n$ 130 [0.4] Iso	$a_{\text{cub}} = 8.59$ (120) ^c
			K: Iso 128 ^d [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 106 [3.4] Col _{hex} /p6mm 66 [14.3] Cr	$a_{\text{hex}} = 4.15$ (90) ^c
DH8/22	8	22	H: Cr 75 [- ^e] Col _{squ} ^T /p4mm 80 [- ^e] Col _{hexG} /p6mm 98 [0.5] Col _{hex} /p6mm 115 [3.7] Cub/Pm $\bar{3}n$ 134 [0.5] Iso	$a_{\text{cub}} = 8.59$ (120) ^c
			K: Iso 132 [0.3] Cub/Pm $\bar{3}n$ 111 [4.6] Col _{hex} /p6mm 83 [0.8] Col _{hexG} /p6mm 70 [10.7] Col _{squ} ^T /p4mm 52 [7.4] Cr	$a_{\text{hexG}} = 11.36$ (75) ^c
				$a_{\text{squ}}^T = 3.29$ (65) ^c
DH10/22	10	22	H: Cr 66 [7.6] Col _{squ} ^T /p4mm 88 [7.5] Col _{hexG} /p6mm 113 [5.3] Cub/Pm $\bar{3}n$ 131 [0.5] Iso	$a_{\text{cub}} = 8.59$ (116) ^c
			K: Iso 129 [0.2] Cub/Pm $\bar{3}n$ 110 [6.5] Col _{hexG} /p6mm 75 [11.9] Col _{squ} ^T /p4mm 56 [5.9] Cr	$a_{\text{hexG}} = 11.45$ (100) ^c
				$a_{\text{squ}}^T = 3.29$ (60) ^c
DH12/22 [†]	12	22	H: Cr 63 [11.2] Col _{squ} ^T /p4mm 99 [6.1] Col _{squ} /p4gm 118 [7.5] Cub/Pm $\bar{3}n$ 132 [0.5] Iso	$a_{\text{cub}} = 8.62$ (120) ^c
			K: Iso 130 ^d [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 113 [7.7] Col _{squ} /p4gm 95 [7.1] Col _{squ} ^T /p4mm 50 [8.5] Cr	$a_{\text{squ}} = 8.12$ (110) ^c
				$a_{\text{squ}}^T = 3.64$ (85) ^c

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen gemessen. ^b Der Gitterparameter der M2-Phase konnte auf Grund der unbekanntenen Phasenstruktur nicht bestimmt werden. ^c Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung ermittelt. ^d Umwandlungstemperatur wurde am POM bestimmt, da kein Umwandlungspeak bei DSC-Messungen erhalten werden konnte. ^e Die Umwandlungsenthalpien konnten nicht bestimmt werden, da die Phasenumwandlung mit der Kristallisation oder einem weiteren Phasenübergang zusammenfiel. [†] Verbindungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Matthias WAGNER dargestellt.

Beispielhaft sollen die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen **DHm/n** anhand zweier separater Reihen vorgestellt werden, da diese die Mesophasenvielfalt vollständig abbilden. Zum einen stehen dabei die Verbindungen **DHm/22**, mit voluminöser verzweigter Kette ($n = 22$) auf einer Seite des aromatischen Gerüsts, im Vordergrund. Die auf der gegenüberliegenden Molekülseite angebrachte verzweigte Kette m wurde schrittweise verlängert ($m = 2 - 12$), wodurch sich folglich auch das Gesamtkettenvolumen der Verbindungen änderte. Zum anderen wurde ausgehend von der Verbindung **DH8/22** eine Umverteilung des Kettenvolumens vorgenommen. Das Gesamtkettenvolumen blieb dabei konstant ($m + n = 30$). Es resultierten jedoch Verbindungen mit verschiedenen Alkylketten, wobei die Zweiglänge von $m = 8 - 14$ und $n = 16 - 22$ reichte.

5.1.1 Das Mesophasenverhalten der Verbindungen DHm/22

In Abhängigkeit der Kettenlänge m konnte für die Verbindungen **DHm/22** eine Reihe interessanter Mesophasenstrukturen im Grenzgebiet zwischen LC-Dreieck- und Viereckwabenstruktur beobachtet werden (Abb. 5-2). Besonders erwähnenswert ist dabei die Ausbildung kolumnarer Phasen mit Dreieck-Viereck-Parkettierung (Col_{hexG}), quadratischer Wabenstrukturen mit p4gm-Symmetrie, sowie kubischer Mesophasen mit Pm $\bar{3}n$ -Raumgruppe. Auf diese drei Mesophasen soll im Folgenden besonderes Augenmerk gelegt

werden, da diese Mesophasentypen erstmals für die hier untersuchten bolopolyphilen Verbindungen erhalten werden konnten.

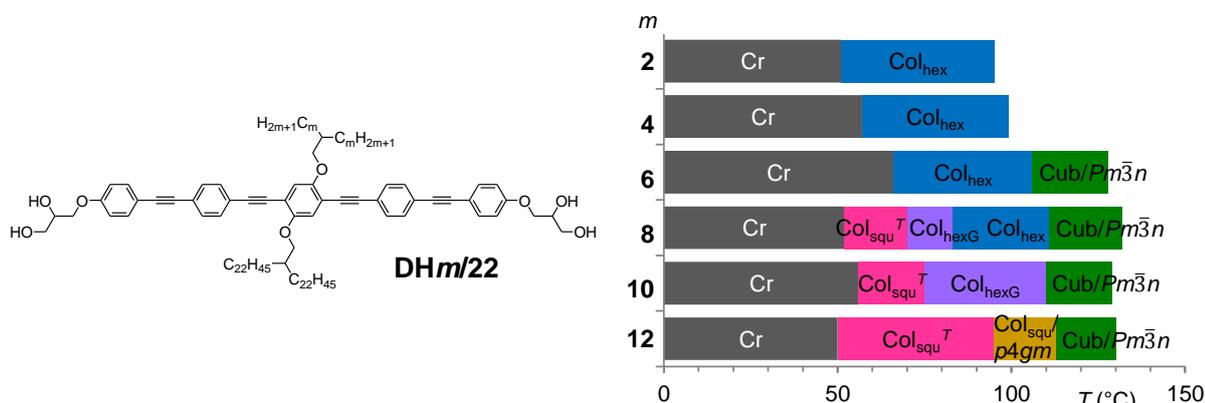


ABBILDUNG 5-2: Mesophasenverhalten der Verbindungen **DHm/22** bei steigender Alkylkettenlänge m und Kühlen aus dem Isotropen. Numerische Werte der Phasenumwandlungstemp. sind in Tab. 5-1 nachzulesen.

Während für kurze Alkylketten ($m = 2 - 4$) ausschließlich die bereits bekannte Col_{hex} LC-Phase mit Dreieckwabenstruktur auftritt, wird diese bei steigendem Kettenvolumen zusehends durch andere LC-Phasen ersetzt. Grund dafür ist die Raumauffüllung der Dreieckszelle, welche immer weiter zunimmt und schließlich einen kritischen Grenzwert überschreitet. Ab Verbindung **DH10/22** ($m = 10$) kann die Col_{hex} -Phase mit Dreieckwabenstruktur nicht mehr beobachtet werden, da die Dreieckszellen offensichtlich zu klein sind um das Alkylkettenvolumen aufzunehmen. Es werden ausschließlich Strukturen mit größeren prismatischen Zellen, wie die Col_{hexG} ($m = 8 - 10$, Diskussion im Folgenden) oder verschiedene Col_{squ} LC-Phasen, welche quadratische und rhombische Waben aufweisen, ($m = 8 - 12$) gefunden. Weiterhin ist auffällig, dass ab $m = 6$ eine weitere HT-Phase ausgebildet wird. Es handelt sich dabei um eine kubische Mesophase mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe, welche den LC-Iso Übergang zu deutlich höheren Temperaturen verschiebt (T_{LC-Iso} (**DH4/22**) ≈ 100 °C vs. T_{LC-Iso} (**DH6/22**) ≈ 130 °C). Bei der Diskussion der einzelnen Mesophasenstrukturen dient Verbindung **DH8/22** als „Referenzsystem“, da diese nahezu alle neuartigen Mesophasentypen ausbildet.

Die Verbindung **DH8/22** weist insgesamt vier verschiedene enantiotrope Mesophasen auf. Alle zeigen charakteristische Texturen, wobei die Phasenübergänge jeweils mit einer Umwandlungsenthalpie verknüpft sind (Abb. 5-3a). Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unter 132 °C kann bereits durch einfache Scherexperimente ein starker Anstieg der Probenviskosität festgestellt werden. Die ausgebildete Mesophase ist optisch isotrop und geht beim weiteren Kühlen ab 111 °C in eine sphärolithische Textur über, welche über den gesamten weiteren Temperaturbereich erhalten bleibt. In Abhängigkeit der Temperatur ändert sich jedoch die Doppelbrechung der sphärolithischen Textur, was ausgehend von einem negativem Δn bei hohen Temperaturen zur Ausbildung eines positivem Δn bei niedrigen Temperaturen führt (Abb. 5-3c-e). Im Folgenden sollen zunächst die Strukturänderungen ausgehend von der $Col_{hex}/p6mm$ LC-Phase mit Dreieckwabenstruktur ($a_{hex} = 4.14$ nm) sowohl beim Kühlen als auch beim Heizen betrachtet werden.

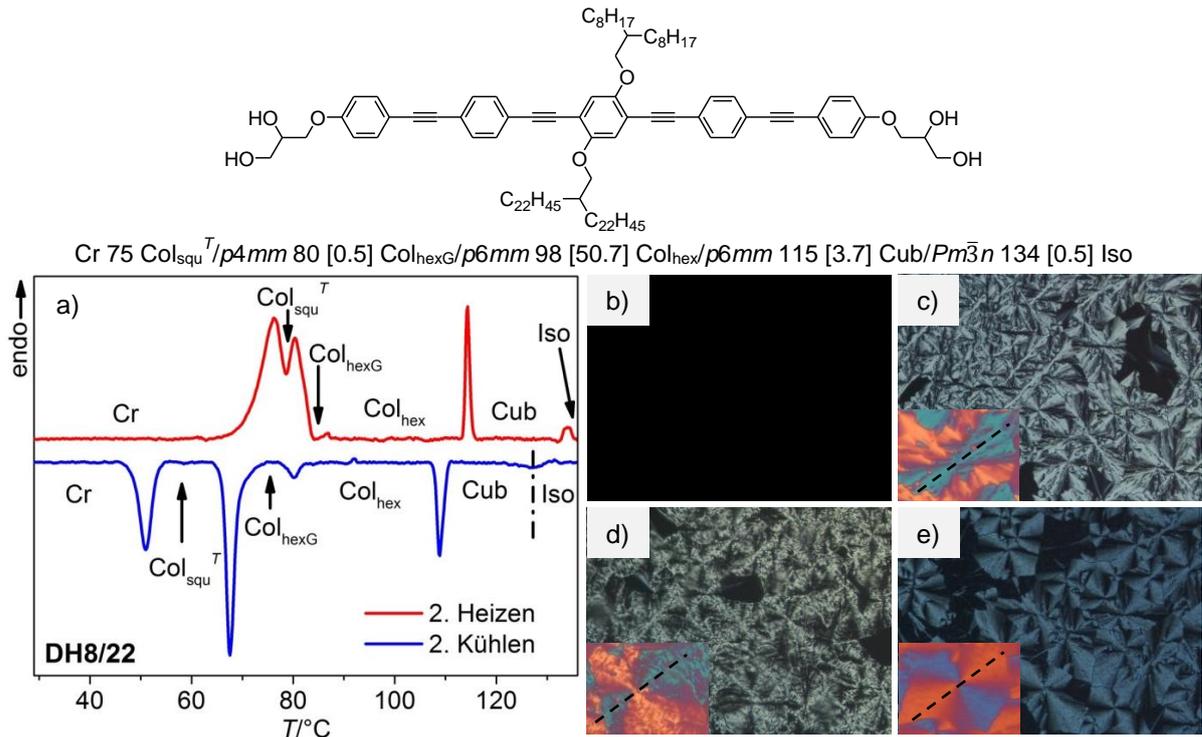


ABBILDUNG 5-3: a) DSC der Verbindung **DH8/22** mit Phasenzuordnung. Zwischen gekreuzten Polarisatoren konnte beim Kühlen eine Reihe verschiedener doppelbrechender sphärolithischer Texturen erhalten werden. b) Textur der optisch isotropen Cub/Pm $\bar{3}n$ -Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 120 °C. c) Col_{hex} LC-Phase bei 100 °C mit negativem Δn , d) Col_{hexG}-Phase bei 80 °C mit negativem Δn und e) Col_{squ}^T-Phase bei 65 °C mit positivem Vorzeichen von Δn . Schwarz gestrichelt ist jeweils die Hauptachse der λ -Verzögerungsplatte gekennzeichnet.

5.1.1.1 Der Übergang Col_{hex} – Cub/Pm $\bar{3}n$

Ausgehend von der sphärolithischen Textur der Col_{hex} LC-Phase gehen beim Heizen der Verbindung **DH8/22** ab 113 °C die doppelbrechenden Eigenschaften verloren und es bildet sich eine optisch isotrope Mesophase mit erhöhter Viskosität. Das röntgenographisch erhaltene Diffraktogramm zeigt sowohl scharfe BRAGG-Reflexe im Kleinwinkelbereich (Abb. 5-4a) als auch eine diffuse Weitwinkelstreuung mit einem Maximum bei $d = 0.46$ nm (Abb. 5-4b). Dies sind erste Indizien für eine kubische LC-Phase.

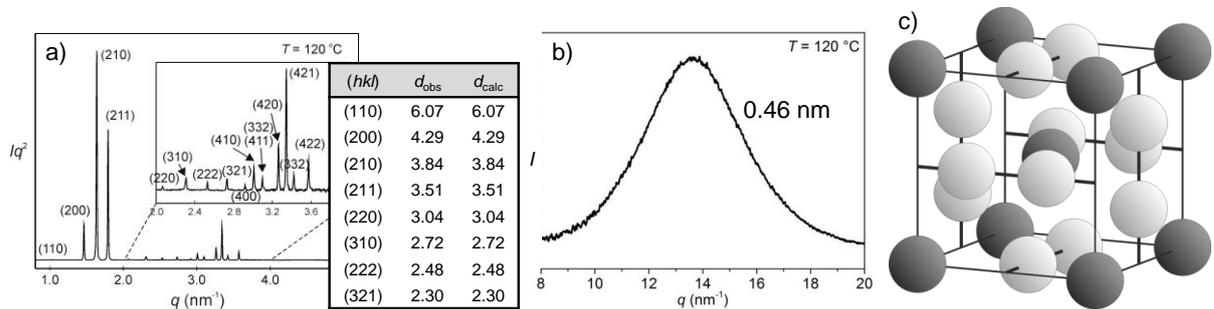


ABBILDUNG 5-4: Röntgenographische Ergebnisse der Cub/Pm $\bar{3}n$ -Phase der Verbindung **DH8/22**. a) q -Scan des Kleinwinkelbereichs^[118] und Vergleich der gemessenen (d_{obs} , in nm) und berechneten d -Werte (d_{calc} , in nm) der Cub/Pm $\bar{3}n$ -Phase. b) q -Scan des Weitwinkelbereichs bei 120 °C. c) Allgemeines Kugelmodell der Cub/Pm $\bar{3}n$ Mesophase.

Bei röntgenographischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung können im Kleinwinkelbereich sowohl intensive (200), (210) und (211)-Reflexe bei kleinen Streuwinkeln ($q = 1.5 - 2.0$ nm⁻¹), als auch weitere weniger intensive Reflexe bei höheren Streuwinkeln ($q = 2.2 - 3.6$ nm⁻¹) beobachtet werden. Eine Indizierung der Kleinwinkelreflexe konnte mit

Hilfe eines kubischen Gitters mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe durchgeführt werden. Für **DH8/22** konnte ein Gitterparameter von $a_{\text{cub}} = 8.59$ nm erhalten werden, was in etwa der doppelten molekularen Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4$ nm) entspricht. Die Zuordnung der Moleküle zur Struktur der kubischen $Pm\bar{3}n$ -Phase konnte jedoch nicht wie gewohnt anhand der Elektronendichtekarte erfolgen, da eine Rekonstruktion dieser bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich war. Der Grund dafür liegt in der Ausbildung einer Multidomänenstruktur begründet, wodurch keine zuverlässigen Reflexintensitäten bestimmt werden konnten. Im Folgenden soll daher ein Strukturvorschlag erarbeitet werden, welcher anhand struktureller Aspekte und der Packungsparameter begründet werden soll.

Ein allgemeines Modell der Cub/ $Pm\bar{3}n$ -Phase zeigt eine kubische Einheitszelle mit sphäroidischen (mizellaren) Aggregaten auf den Ecken und im Zentrum des Kubus (Abb. 5-4c). Zusätzlich sind auf jeder Würfel­fläche zwei weitere kugelförmige Aggregate zentriert, welche sich jedoch zu denen auf den Ecken bzw. im Zentrum unterscheiden und aus diesem Grund mit weiß dargestellt sind. Weiße Sphäroide benachbarter Kubusflächen sind um 90° zueinander verdreht. Die Unterschiede zwischen weißen und schwarzen Mizellen können sich zum Beispiel anhand der Form oder der Koordinationszahl des Sphäroids ausdrücken. Insgesamt wird die kubische Struktur durch eine dichteste Packung von weißen und schwarzen Sphäroiden im Verhältnis 3:1 gebildet, wobei Tetraederlücken resultieren. Diese Struktur ist für amphiphile Moleküle, insbesondere für verzweigte und dendritische Amphiphile, bekannt, wobei für diese innerhalb der Sphäroide mizellare Anordnungen der polaren Segmente gefunden werden konnten.^[47,137-141] Die Füllung des resultierenden Kontinuums erfolgte in diesen Fällen durch die Alkylketten bzw. die unpolaren Segmente. Dies ist für die OPE-basierten Moleküle nicht zu erwarten, da diese zwei polare Kopfgruppen aufweisen, welche durch ein starres π -konjugiertes System miteinander verknüpft sind.

Bei der Erarbeitung des Strukturvorschlags wird zunächst angenommen, dass eine ähnliche Struktur wie für die vorher diskutierte Cub/ $Im\bar{3}m$ -Mesophase von Verbindung **CF'235620/20** (siehe Abschnitt 4.3.2.2) prinzipiell möglich ist. Demzufolge würden die sphäroidischen Aggregate durch die polaren Kopfgruppen gebildet, was im Einklang mit dem $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Cub}/Pm\bar{3}n$ Übergang bei Kettenverlängerung bzw. Temperaturerhöhung steht (Abb. 5-5).

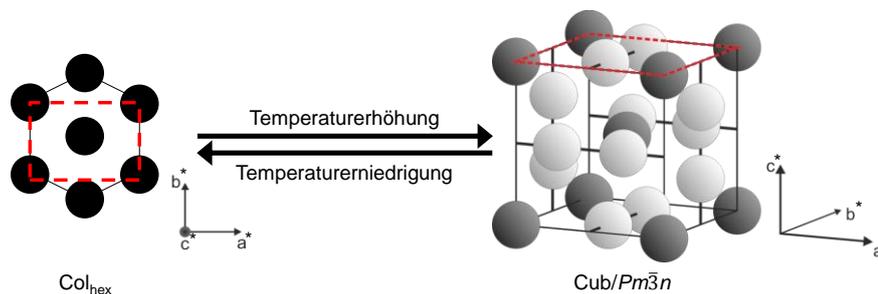


ABBILDUNG 5-5: Der Phasenübergang $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Cub}/Pm\bar{3}n$. Die rot gestrichelte Linie repräsentiert eine Fläche der kubischen Einheitszelle.

Ausgehend von der Col_{hex} -Phase, mit ausgedehnten polaren Säulen in c^* -Richtung, erfolgt bei Temperaturerhöhung eine Fragmentierung dieser, wodurch sich offenbar zwei verschiedene Typen polarer „Bruchstücke“ (schwarze und weiße polare Sphäroide) bilden und sich innerhalb eines kubischen Gitters mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe anordnen (Abb. 5-5). Die aromatischen Segmente sind dabei weiterhin zwischen zwei polaren Sphäroiden angeordnet.

Daraus ergeben sich verschiedene Verknüpfungsvarianten der polaren Sphäroide, welche anhand der einzelnen Abstände zwischen diesen bestätigt oder ausgeschlossen werden können (Abb. 5-6). Die Kalkulation der einzelnen Abstände erfolgte auf Grundlage einfacher Dreiecksberechnungen.

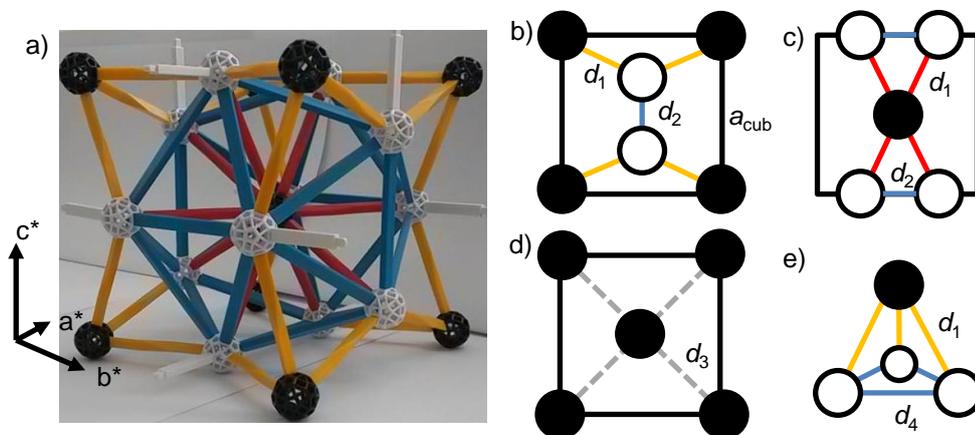


ABBILDUNG 5-6: Modellvorschlag der Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase. a) Modell der kubischen Phase mit, durch die π -konjugierten Stäbchen, verknüpften Sphäroiden. Ein Schnitt durch die Netzebenen zeigt die Anordnung der Moleküle. b) Darstellung der (001)-Ebene, c) (001/2)-Ebene und d) (110)-Ebene mit entsprechenden Distanzen, wobei $d_1 = 4.80$ nm, $d_2 = 4.30$ nm, $d_3 = 6.07$ nm und $d_4 = 5.26$ nm. Die Kalkulation der jeweiligen Abstände erfolgte gemäß den mathematischen Grundlagen der Dreiecksberechnung. e) Skizzenhafte Darstellung der Tetraederlücke, welche durch die kugeldichteste Packung aufgespannt wird. Die Farben der verbrückenden Elemente sind denen aus a) angepasst.

Alle erhaltenen Abstände zwischen den polaren Mizellen beziehen sich jeweils auf die Zentrumsabstände dieser und sind auf den Gitterparameter der Verbindung **DH8/22** ($a_{\text{cub}} = 8.59$ nm) „normiert“. Die Distanz zwischen zwei schwarzen Sphäroiden auf je einer Ecke des Kubus entspricht dem Gitterparameter. Der Abstand zwischen einem eckenlokalisierten, schwarzen kugelförmigen Aggregat und der zentralen Mizelle beträgt $d_3 = 6.07$ nm (Abb. 5-6d). Beide Abstände sind somit deutlich größer als die molekulare Länge ($L_{\text{Mol}} = 4.0 - 4.4$ nm), womit angenommen werden kann, dass keine direkte Verknüpfung zweier schwarzer Sphäroide durch die π -konjugierten OPE-Einheiten vorliegt. Anders verhält sich dies für die Konnektivität zwischen schwarzen und weißen Mizellen. Bei Betrachtung der entsprechenden Abstände lässt sich zwischen einem schwarzen und einem weißen Sphäroiden ein konstanter Abstand von $d_1 = 4.80$ nm ermitteln (Abb. 5-6b,e). Dies ist zwar etwas größer als L_{Mol} , jedoch handelt es sich dabei erstens um die Zentrumsabstände und zweitens muss auch die räumliche Ausdehnung der Sphäroide (≈ 2 nm) berücksichtigt werden. Demzufolge ist die Realisierung dieser Verknüpfung durchaus denkbar. Alle schwarzen Sphäroide würden demnach eine Verknüpfung zu einer benachbarten weißen Mizelle mit konstantem Abstand d_1 aufweisen. Daraus sollte eine kugelsymmetrische Geometrie des schwarzen Sphäroids und insgesamt eine Koordinationszahl von 12 resultieren. Als weitere Variante ist auch eine Verbrückung von zwei weißen Mizellen denkbar. Dabei muss jedoch zwischen Flächen- und Raumverknüpfung unterschieden werden (Abb. 5-6b,c,e). Für flächenverknüpfte Sphäroide ergibt sich der Abstand d_2 , welcher der Hälfte des Gitterparameters entspricht und zu $d_2 = 4.30$ nm bestimmt werden kann. Raumverknüpfte weiße Sphäroide hingegen zeigen einen Zentrumsabstand von $d_4 = 5.26$ nm, wobei eine Verknüpfung erneut auf Grund der räumlichen Ausdehnung der Sphäroide prinzipiell möglich erscheint (Abb. 5-6e). Durch die Ausbildung verschiedener Konnektivitäten kann

für die weißen Sphäroide nun eine elliptische bzw. abgeplattete Form vermutet werden, wobei insgesamt eine Koordinationszahl von 14 vorliegen sollte.

Bei Verknüpfung der entsprechenden Sphäroide durch die OPE-Stäbchen resultiert eine dichteste Packung tetraedrischer Assoziante, wobei die π -konjugierten Stäbchen die Kanten der Tetraeder bilden (Abb. 5-6a,e). Tetraedrisch dichteste Packungen sind in der Literatur insbesondere für Metalllegierungen als sog. FRANK-KASPER-Phasen bekannt. Die konnten jedoch auch bereits für Polymere, Amphiphile und weitere flüssigkristalline Systeme beobachtet werden.^[142-149] Bei der vorgeschlagenen Struktur der Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase handelt es sich somit um eine neuartige flüssigkristalline Form der FRANK-KASPER-Phasen.

Die lateralen Alkylketten sind für die Füllung des freien Volumens der Tetraeder verantwortlich, wobei diese auch die Zentren der Tetraeder erreichen müssen. Dies wird nur durch die längeren Ketten n ($n = 20, 22$) gewährleistet, wohingegen die kürzeren Alkylketten m die Füllung des verbleibenden freien Volumens innerhalb der Tetraeder übernehmen. Die Summe $m + n$ muss jedoch kleiner, als für die quadratische Wabenstruktur kleinstmögliche Zahl von $m + n \geq 34$ sein, da ansonsten die Ausbildung der kubischen Phase unterdrückt wird. Die ausgebildeten tetraedrischen Assoziante zeigen eine gewisse strukturelle Analogie zur Dreieckwabenstruktur, da die Flächen der Tetraeder weiterhin Dreieckstrukturen aufweisen. Dies bestätigt die vorgeschlagene Struktur zusätzlich.

Aus dem Volumen der kubischen Einheitszelle ($V_{\text{cub}} = a_{\text{cub}}^3$) und dem Molekülvolumen kann nach $n_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}}/V_{\text{Mol}}$ für die Verbindung **DH8/22** eine Anzahl von etwa 230 Molekülen je Einheitszelle erhalten werden (Kalkulation siehe Tabelle An-1 im Anhang). Aus den oben diskutierten Verbrückungen der sphäroidischen Elemente resultieren insgesamt 54 Verknüpfungen. Daraus ergibt sich nach $n_{\text{Bündel,LC}} = n_{\text{Mol,LC}}/54$ ein Wert von etwa 5 Molekülen je „OPE-Brücke“. Es kann demzufolge, analog zur Cub/ $Im\bar{3}m$ LC-Phase (Verb. **CF'235620/20**, Abschnitt 4.3.2.2), von einer bündelartigen Organisation der stäbchenförmigen Moleküle ausgegangen werden. Dies entspricht ebenfalls einer neuen Variante der *rod-bundle* Phasen. Das vorgeschlagene Strukturmodell basiert bisher lediglich auf logischen Schlussfolgerungen und dem Vergleich struktureller und molekularer Dimensionen, muss jedoch noch durch Elektronendichtekarten und andere Methoden bestätigt werden. Dies war bis zum jetzigen Zeitpunkt aus den oben genannten Gründen jedoch noch nicht möglich.

Zusammenfassend konnte die erstmalige Ausbildung einer Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase für die OPE-basierten Bolapolyphile beobachtet werden. Für diese wird eine neuartige Variante der molekularen Selbstorganisation, mit tetraedrischer Assemblierung der in Bündeln organisierten π -konjugierten Stäbchen, vorgeschlagen. Dies stellt einen Typ flüssigkristalliner FRANK-KASPER-Phasen dar.

Ausgehend von der hexagonal kolumnaren Mesophase mit Dreieckwabenstruktur erfolgt beim Aufheizen der Verbindung **DH8/22** ein Aufbruch der polaren Säulen, was zur Ausbildung einer Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase führt. Im Folgenden sollen die Phasenumwandlungen bei Temperaturverringern im Vordergrund stehen.

5.1.1.2 Der Übergang Col_{hex} zu weiteren *TT*-Phasen

Ausgehend von der Col_{hex} LC-Phase der Verbindung **DH8/22** kann beim Kühlen bei 83 °C ein Phasenübergang zu einer weiteren Mesophase detektiert werden. Diese zeichnet sich

durch die Ausbildung einer sphärolithischen Textur aus, wobei im Vergleich zur Col_{hex} HT-Phase Δn abnimmt, jedoch weiterhin ein negatives Vorzeichen aufweist (Abb. 5-3c,d und Abb. 5-7a).

Das Kleinwinkeldiffraktogramm zeigt wesentlich mehr Reflexe als das Diffraktogramm der Col_{hex} HT-Phase. Nichtsdestotrotz kann die Indizierung der Reflexe erneut mit Hilfe eines hexagonalen Gitters mit $p6mm$ -Symmetrie erfolgen. Der Gitterparameter beträgt $a_{\text{hexG}} = 11.36 \text{ nm}$ und ist somit wesentlich größer als der Gitterparameter der benachbarten Col_{hex} HT-Phase ($a_{\text{hex}} = 4.14 \text{ nm}$). Aus diesem Grund wird diese Mesophase als Col_{hexG} HT-Phase ($a_{\text{hex}} = 4.14 \text{ nm}$) bezeichnet, wobei der Zusatz G die Größe des Gitters der Mesophase (*giant-lattice*) kennzeichnet. Trotz des komplexen Streubildes können weiterhin flüssigkristalline Eigenschaften, durch das Vorhandensein einer charakteristischen diffusen Weitwinkelstreuung mit einem Maximum bei $d = 0.45 \text{ nm}$, bestätigt werden (Abb. 5-7b).

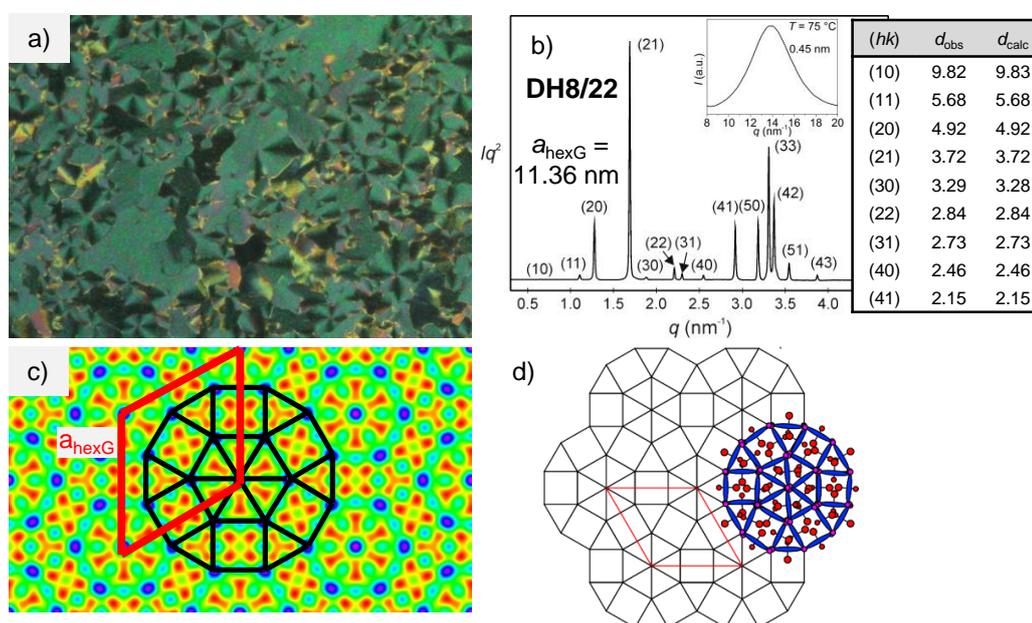


ABBILDUNG 5-7: Charakteristika der hexagonal kolumnaren Mesophase mit dodekagonaler Überstruktur (Col_{hexG}). a) Textur von **DH8/22** beim Heizen bei $83 \text{ }^\circ\text{C}$. b) q -Scan von SAXS und WAXS bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[118] und Vergleich der gemessenen (d_{obs} , in nm) und der berechneten d -Werte (d_{calc} , in nm) der Col_{hexG} LC-Phase. c) Rekonstruierte Elektronendichtekarte mit quadratischen und trigonalen Waben. d) Allgemeines Modell der Col_{hexG} LC-Phase mit angedeuteter Kettenseparation. Die Größe der Kreise repräsentiert das entsprechende Volumen der Alkylketten.

Eine Rekonstruktion der Elektronendichtekarte wurde auf Grundlage des Kleinwinkeldiffraktogramms vorgenommen und ergab eine Elektronendichteverteilung, welche nach Korrelation mit den molekularen Dimensionen einer kolumnaren Mesophase mit Wabenstruktur entsprach (Bestimmung der Elektronendichtekarte siehe Kapitel 7.1.3 im Methodenteil). Es konnte eine Kombination aus dreieckigen und quadratischen Waben im Verhältnis 8:3 erhalten werden, wobei sich diese prinzipiell in Hexagons, bestehend aus sechs Dreieckwaben (Strukturelement der Col_{hex} HT-Phase mit Dreieckwabenstruktur), anordnen und von einer Korona aus alternierenden Dreieck- und Quadratwaben umschlossen werden (Abb. 5-7c). Daraus resultiert eine dodekagonale Überstruktur, welche sich auf einem hexagonalen Gitter anordnet. Benachbarte dodekagonale „Superwaben“ weisen zusätzlich eine Überlappung ihrer Peripherien auf (Abb. 5-7d). Diese Struktur steht im Einklang mit den molekularen Parametern und kann aus der effektiven, molekularen Länge $L_{\text{Mol,eff}}$ nach

$a_{\text{hexG}} = 2 \cdot (L_{\text{Mol,eff}}^2 - L_{\text{Mol,eff}}^2/2)^{1/2} + L_{\text{Mol,eff}}$ berechnet werden. Wird für $L_{\text{Mol,eff}}$ eine effektive Länge von 4.14 nm eingesetzt (entspricht dem Gitterparameter der Col_{hex} HT-Phase von Verbindung **DH8/22**), kann für a_{hexG} ein Wert von 11.34 nm erhalten werden. Dies entspricht sehr gut dem für **DH8/22** gefundenen Gitterparameter ($a_{\text{hexG}} = 11.36$ nm) und stützt die dodekagonale Struktur der Col_{hexG} LC-Phase zusätzlich.

Aus $n_{\text{zelle,LC}} = V_{\text{zelle}}/V_{\text{Mol}}$ ergibt sich für **DH8/22** eine Molekülanzahl von etwa 20 Molekülen pro Einheitszelle und damit nach $n_{\text{wand,LC}} = n_{\text{zelle,LC}}/18$, da 18 Kolumnenwände innerhalb einer Einheitszelle vorliegen, rund 1.1 Moleküle je Kolumnenwand. Es liegen demzufolge Einfachwandstrukturen vor, d.h. dass die von der OPE-Einheit ausgehenden Ketten zwei unterschiedliche Zellen füllen. Die kürzeren Ketten sind dabei bevorzugt in den Dreieckswaben lokalisiert, wohingegen die längeren Alkylketten bevorzugt in den quadratischen Waben segregieren. Damit können Waben mit sehr unterschiedlichem Volumen gleichzeitig optimal gefüllt werden, was, im Fall der Verbindung **DH8/22**, zur Mischstruktur bestehend aus Dreieck- und Quadratwaben führt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass auch in den Dreieckszellen der hexagonalen Elemente lange Ketten vorliegen müssen. Es wird vermutet, dass die Struktur der Col_{hexG} LC-Phase durch das sehr unterschiedliche Volumen und die unterschiedliche Länge der lateralen Ketten auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Gerüsts begünstigt wird. Dadurch erfolgt offensichtlich eine größtmögliche Separation („self-sorting“) der verschiedenen Kettenvolumen in unterschiedliche prismatische Zellen. In Abschnitt 5.2 wird gezeigt, dass die Verbindung **EH8/22**, mit gleichem Kettenvolumen, aber zwei identischen Substituenten auf beiden Seiten der OPE-Stäbchen, diese Col_{hexG} -Phase nicht mehr ausbildet, was diese Vermutung zusätzlich bestätigt.

Zusammenfassend konnte eine LC-Phasenstruktur aus dreieckigen und quadratischen prismatischen Zellen im Verhältnis 8:3 erhalten werden. Grundlegend für die Ausbildung dieser Mesophase ist die Möglichkeit einer Alkylkettenseparation, wobei kurze Alkylketten vorzugsweise in den Dreieckswaben und lange Alkylketten in den quadratischen Waben segregieren. Daraus wird ersichtlich, dass die Ausbildung dieser Mesophase sehr sensitiv gegenüber einer Änderung des Alkylkettenvolumens ist und nur innerhalb eines kleinen Kettenlängenbereichs ($m = 8 - 10$, $n = 22$) ausgebildet werden kann. Die Struktur der Col_{hexG} LC-Phase (Abb. 5-7d) erinnert dabei stark an die von NÜRNBERGER et al. vorgestellte Struktur von OPE-basierten Molekülen mit einer silan-modifizierten und einer semiperfluorierten Alkylkette auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Gerüsts (Abb. 1-15).^[60] Auch in diesem Fall erfolgt eine Separation der verschiedenen Ketten in verschiedene Waben, was ebenfalls zur Ausbildung von dodekagonalen Überstrukturen führt. Jedoch erfolgt hierbei die Ausbildung von quadratischen, dreieckigen und rhombischen Waben. Des Weiteren handelt es sich um eine Phase mit Mehrfarbparkettierung, d.h. dass innerhalb der Waben verschiedene Mischungsanteile beider Ketten vorliegen. Dadurch wird die Symmetrie der Mesophase zu $c2mm$ reduziert. Es zeigt sich jedoch ein genereller Effekt bei der Verwendung von unterschiedlichen Ketten bzw. Kettenvolumina auf den beiden unterschiedlichen Seiten der OPE-basierten Moleküle. Es erfolgt eine gezielte Separation der Ketten, wobei selbst durch die Verwendung relativ „einfacher“ Alkylketten scheinbar eine Entmischung unterschiedlicher Kettenlängen vorliegt, was zur Ausbildung komplexer Parkettierungsmuster mit verschiedenen Waben führt.

Die ausgebildete dodekagonale Parkettierung der Col_{hexG} -Phase zeigt ebenfalls hohe strukturelle Analogie zu quasikristallinen Strukturen. Insbesondere polymere Systeme, wie Triblock-Copolymere, weisen strukturell ähnliche Kombinationen aus trigonalen und quadratischen Zellen auf, welche zur Ausbildung von quasikristallinen Strukturen führen.^[150,151] Auch die hier beschriebene Struktur der Col_{hexG} -Phase konnte bereits in quasikristallinen Strukturen polymerer Systeme gefunden werden.^[152] Dabei handelt es sich jedoch lediglich um Ausschnitte innerhalb einer makroskopisch quasikristallinen Struktur, wohingegen die OPE-basierten Systeme eine makroskopisch hexagonale Struktur aufweisen. Generell sind dodekagonale Parkettierungen häufig Bestandteil quasikristalliner Strukturen, wobei diese jedoch von der Parkettierung der Col_{hexG} -Phase leicht abweichen, indem z.B. keine überlappenden Peripherien vorliegen.^[153,154] Jedoch sind auch für flüssigkristalline Systeme quasikristalline Parkettierungen bekannt. Es handelt sich dabei jedoch nicht um kolumnare Mesophasen mit Wabenstruktur, sondern um dreidimensionale Gitter sphäroidischer Mizellen, welche vorzugsweise für dendritische Systeme gefunden werden konnten.^[141,155] Somit handelt es sich bei der von der Verbindung **DH8/22** ausgebildeten Col_{hexG} LC-Phase um ein erstes Approximat einer quasikristallin kolumnaren Mesophase mit Wabenstruktur. Dies steht auch im Einklang mit dem charakteristischen Verhältnis von Dreieck- zu Quadratwaben von 8:3 (Verhältnis Dreieck:Viereck $\approx 2.67:1$), da dies näherungsweise dem idealen Dreieck-Viereck-Verhältnis für quasikristalline Systeme mit dodekagonalen Strukturelementen (Verhältnis Dreieck:Viereck $\approx 2.31:1$ ^[156,157]) entspricht. Die Bildung quasikristalliner Phasen durch die OPE-basierten Moleküle ist demzufolge prinzipiell möglich.

Beim weiteren Kühlen der Verbindung **DH8/22** unterhalb von 70 °C erfolgt die Ausbildung der bereits vorher diskutierten und in Veröffentlichung D erläuterten $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ LC-Phase mit quadratischen Waben.^[98] Ausgehend von der Dreieck-Viereck-Parkettierung der Col_{hexG} -Phase erfolgt bei Temperaturverringerung eine weitere Streckung der Alkylketten. Da innerhalb der Dreieckwaben der Col_{hexG} -Phase (insbesondere in den hexagonalen Sechserclustern der Dreieckwaben) auch lange C_{22} -Ketten lokalisiert sein müssen, erfolgt durch deren Streckung eine Destabilisierung der Dreieckwaben und Begünstigung von Viereckwaben. Auf Grund der mangelnden Raumauffüllung der Quadratwaben durch die lateralen Alkylketten, erfolgt ein einheitlicher Tilt der Moleküle in allen Kolumnenwänden, wodurch das Volumen der quadratischen Zelle verringert wird. Die Neigung der π -konjugierten Stäbchen in den Kolumnenwänden ist dabei so groß, dass ein positives Vorzeichen von Δn resultiert ($\beta > 35.3^\circ$, Kalkulation siehe Tabelle An-2 im Anhang).

Zusammenfassend konnte für die Verbindung **DH8/22** die Phasenabfolge $\text{Cub}/Pm\bar{3}n \rightarrow \text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{hexG}} \rightarrow \text{Col}_{\text{squ}}^T$ beobachtet werden. Dies erscheint auf dem ersten Blick paradox, da dies eine negative thermische Expansion der Wabenstrukturen von Dreiecken zu Vierecken suggeriert. Jedoch wird diese Abfolge durch ein Zusammenspiel von Temperatur und Kettenlänge ermöglicht, wobei die mit niedrigeren Temperaturen zunehmende Entmischung langer und kurzer Ketten ($\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{hexG}}$) und der steigende *all-trans* Anteil dieser wesentliche Rollen spielen.

Ausgehend von Verbindung **DH8/22** führt eine Vergrößerung der Kettenlänge m zu der Verbindung **DH10/22**, welche nahezu gleiches Mesophasenverhalten zeigt (Tab. 5-1). Lediglich der LC-Bereich der Col_{hexG} -Phase wird verbreitert und auf Grund dessen die Col_{hex}

LC-Phase unterdrückt. Dies ist hauptsächlich auf die leicht erhöhte Kettenlänge der C₁₀-Ketten zurückzuführen.

Eine weitere Kettenverlängerung führt zu Verbindung **DH12/22**, für welche keine Col_{hexG} LC-Phase mehr gefunden werden konnte. Stattdessen konnte ein neuer Typ der Col_{squ}/*p4gm* LC-Phase beobachtet werden, dessen Diskussion im Folgenden im Vordergrund steht.

5.1.1.3 Die Col_{squ}/*p4gm* LC-Phase der Verbindung **DH12/22**

Die Verbindung **DH12/22** zeigt beim Kühlen zwischen 113 °C und 95 °C die Ausbildung einer Mesophase, welche sich zwischen gekreuzten Polarisatoren durch eine sphärolithische Textur mit negativem Δn auszeichnet (Abb. 5-8a). Das Kleinwinkeldiffraktogramm weist eine Vielzahl scharfer BRAGG-Reflexe auf, welche mit Hilfe eines quadratischen Gitters mit *p4gm*-Symmetrie indiziert werden konnten ($a_{\text{squ}} = 8.12$ nm). Die Weitwinkelstreuung ist diffus und zeigt ein Maximum bei $d = 0.46$ nm (Abb. 5-8b). Dies zeigt zunächst flüssigkristallines Verhalten an und lässt analog zu den facialen T-förmigen Bolopolyphilen, eine Parkettierung aus Dreieck- und Viereckwaben im Verhältnis 2:1 vermuten (Abb. 5-8e).^[158,159]

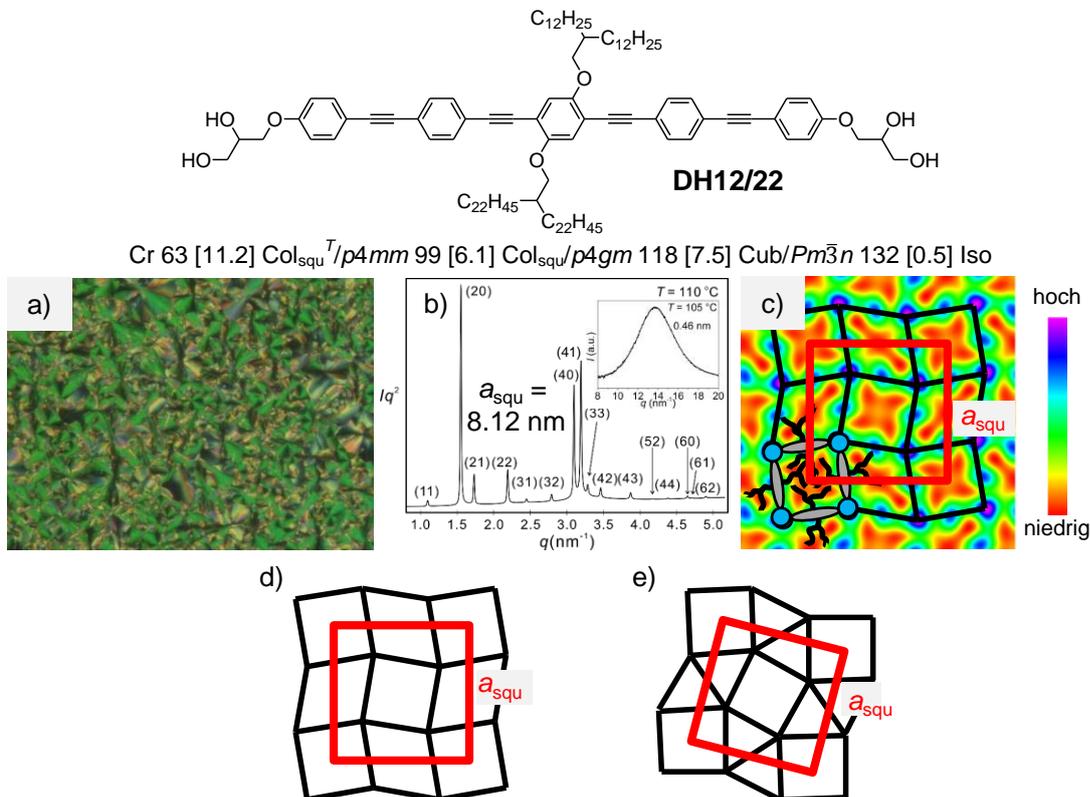


ABBILDUNG 5-8: Die Col_{squ}/*p4gm* LC-Phase der Verbindung **DH12/22**. a) Sphärolithische Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 100 °C. b) q -Scan von SAXS bei 110 °C^[118] und WAXS bei 105 °C. Zusätzlich ist der Vergleich zwischen den gemessenen (d_{obs} , in nm) und berechneten d -Werten (d_{calc} , in nm) dargestellt c) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Col_{squ}/*p4gm* LC-Phase mit Quadratwaben und rhombischen Zellen im Verhältnis 1:1. d) Prinzipielle Parkettierung der *p4gm*-Phase. e) Weitere Variante der *p4gm*-Phase mit Dreieck- und Quadratwaben, wie diese für T-förmige faciale Amphiphile gefunden werden konnte.^[158,159] Rot eingezeichnet ist jeweils die kristallographische Einheitszelle.

Eine Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung zeigt jedoch eine kolumnare Phase aus quadratischen und rhombischen Waben im Verhältnis 1:1. Die Dreieckszylinder der vorher ausgebildeten Col_{hexG}-Phase sind demzufolge durch die Kettenverlängerung zu rhombischen Zellen verschmolzen und die resultierende Struktur kann als teilweise verzerrte quadratische

Wabenstruktur angesehen werden (Abb. 5-8c,d). Um die Elektronendichteunterschiede innerhalb der Elektronendichteverteilung und die Ausbildung der verschiedenen Waben zu erklären, muss ebenfalls eine Separation der kürzeren Alkylketten m von den längeren Alkylketten n vorliegen. Dies ist im Einklang mit der Molekülanzahl je Kolumnenwand ($n_{\text{Wand,LC}}$) von etwa 1.2. Es liegen demnach erneut Einfachwandstrukturen vor, in welchen die längeren Alkylketten bevorzugt in den quadratischen und die kürzeren Ketten bevorzugt in den rhombischen Waben segregieren. Da die kurzen C₁₂-Ketten die Zentren der quadratischen Waben nicht erreichen können, erfolgt eine Verzerrung dieser zu Rhomben.

Beim Kühlen der Verbindung **DH12/22** kann unterhalb von 95 °C erneut die Ausbildung der einheitlich geneigten Col_{squ}^T-Phase, welche ausschließlich aus quadratischen Waben gebildet wird, beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte für die Verbindung **DH12/22** ein neuer Typ der Col_{squ}/p4gm Phase gefunden werden, welcher quadratische und rhombische Waben kombiniert. Grundlegend für diese Phasenstruktur ist ebenfalls die Möglichkeit der Kettenseparation, wodurch eine gezielte „Entmischung“ der kürzeren von den längeren Alkylketten stattfinden kann. Dies ist durch den Verbindungstyp **D** prinzipiell gegeben. Bei weiterer Vergrößerung der Kettenlänge ($m \geq 14$) ist eine weniger stark verzerrte Struktur der rhombischen Waben zu erwarten, da die Füllung dieser besser realisiert werden kann. Ob bereits ein Übergang zu einer p4mm-Symmetrie vorliegt muss noch überprüft werden.

5.1.1.4 Zusammenfassung der Reihe **DHm/22**

Ausgehend von einer Dreieckwabenstruktur konnte durch Verlängerung der Alkylkette m , ein Übergang zu einer Quadratwabenstruktur erreicht werden. Zwischen beiden Zylinderstrukturen konnte in Abhängigkeit der Temperatur und der Alkylkettenlänge, eine Reihe neuartiger Mesophasenstrukturen beobachtet werden. Dabei konnten sowohl kubische, als auch weitere komplexe kolumnare Mesophasen, mit Kombination von verschiedenen prismatischen Zellen, gefunden werden (Abb. 5-9).

Bei der Cub/ $Pm\bar{3}n$ -Phase handelt es sich um eine neue Variante mizellar kubischer Phasen, welche erstmals für die hier beschriebenen OPE-basierten Bolapolyphile gefunden werden konnte. Die π -konjugierten Stäbchen liegen dabei in bündelartigen Arrangements und tetraedrischer Organisation vor. Die polaren Kopfgruppen sind innerhalb der sphäroidischen Elemente lokalisiert und werden durch bündelartige Organisationen der OPE-Segmente miteinander verknüpft. Die lateralen Alkylketten füllen das resultierende Kontinuum. Es handelt sich demzufolge um einen neuartigen Typ der *rod-bundle* Phasen und stellt gleichzeitig einen neuen Typ flüssigkristalliner FRANK-KASPER-Phasen dar. Auch handelt es sich hierbei um eine inkohärente Verknüpfung mizellarer und bikontinuierlich kubischer LC-Phasen.

Die Architektur der weiterhin gefundenen kolumnaren LC-Phasen war abhängig von der Kettenlänge. So konnte für $m = 8 - 10$ die Col_{hexG} LC-Phase, welche Dreieck- und Quadratwaben im Verhältnis 8:3 kombiniert und eine dodekagonale Überstruktur ausbildet, gefunden werden. Diese Mesophase stellt ein Approximat für dodekagonale quasikristalline LC-Phasen mit Wabenstruktur dar. Bei Kettenverlängerung ($m = 12$) konnte zudem eine neuartige Col_{squ}/p4gm Phase gefunden werden. Diese kombiniert rhombische und quadratische Waben im Verhältnis 1:1. Grundvoraussetzung für die Ausbildung dieser

Strukturen ist dabei die Möglichkeit der Separation der verschiedenen langen Alkylketten. Dies kann durch die Verbindungen **DHm/n**, welche unterschiedliches Kettenvolumen auf den beiden Seiten des OPE-Grundkörpers aufweisen, realisiert werden. Dies zeigt eindrucksvoll die Möglichkeit der Ausbildung recht komplexer Mesophasenstrukturen auch unter Verwendung recht „einfacher“ Alkylketten.

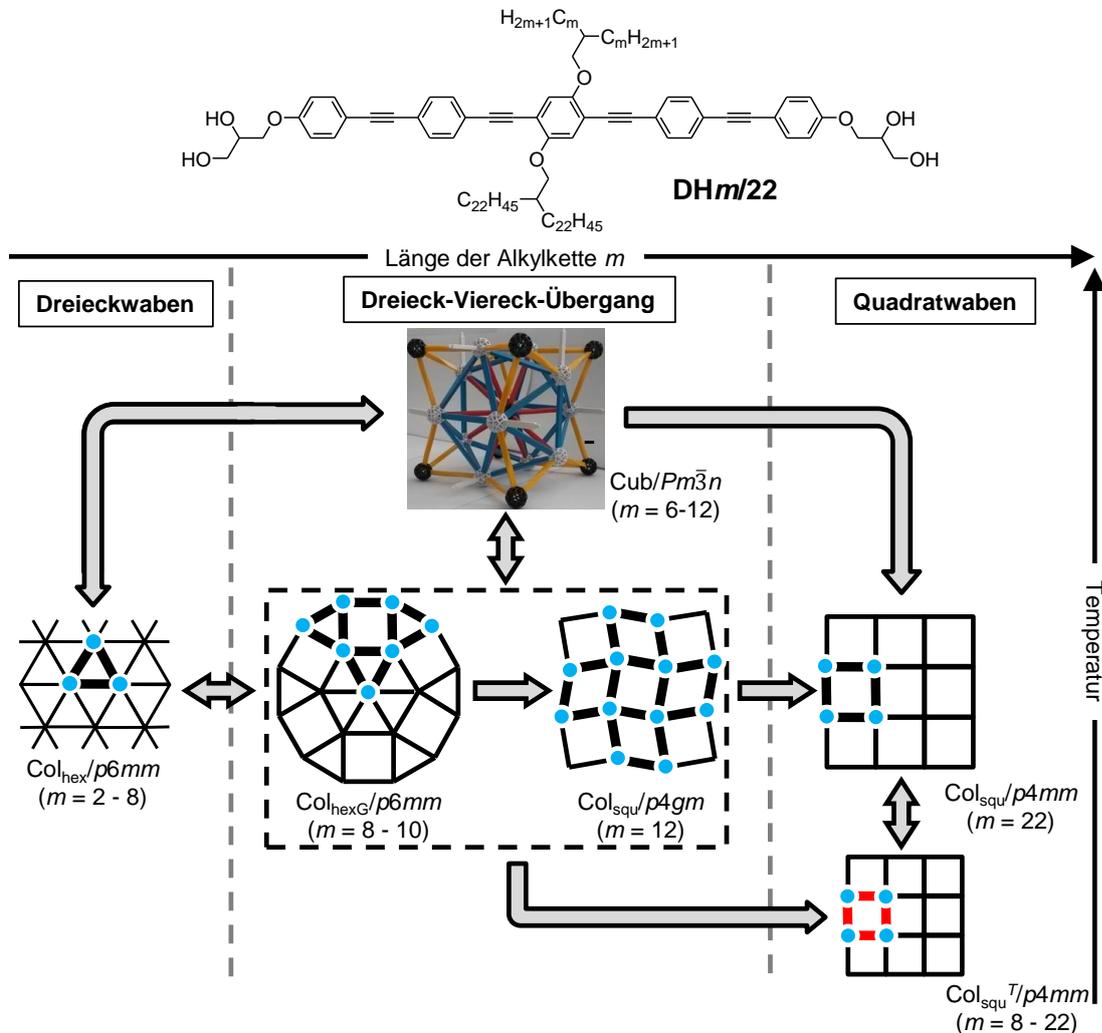


ABBILDUNG 5-9: Das temperatur- und kettenlängenabhängige Mesophasenverhalten der Verbindungen **DHm/22**. Doppelseitige Pfeile bedeuten, dass der Phasenübergang durch eine Temperaturänderung induziert werden kann, wohingegen einfache Pfeile hypothetische bzw. gefundene Phasenübergänge bei Erhöhung der Alkylkettenlänge bzw. des Alkylkettenvolumens anzeigen. Die Darstellung der kolumnaren Phasen erfolgte mit Blickrichtung parallel zur Kolumnenlängsachse, wodurch die Wabenstrukturen sichtbar werden. Rote Linien zeigen geneigte OPE-Segmente innerhalb der Kolumnenwände an.

Ab einer Kettenlänge von $m = 8$ konnte, jeweils als TT-Phase, die bereits in Veröffentlichung D^[98] beschriebene Col_{squ}^T LC-Phase beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Ausbildung dieser nicht ausschließlich auf den Übergang $Col_{squ} \rightarrow Col_{squ}^T$ beschränkt ist. Die Ausbildung der geneigten Organisation konnte somit grundlegend auf das abnehmende Kettenvolumen, den steigenden *all-trans* Anteil der Ketten und die zunehmenden *core-core*-WW zwischen den OPEs bei Temperaturverringern zurückgeführt werden.

Somit wird ersichtlich, dass im Grenzgebiet zwischen trigonalen und quadratischen prismatischen Zellen eine hohe Sensitivität der Strukturbildung gegenüber der Alkylkettenlänge und deren Verteilung besteht.

5.1.2 Das Mesophasenverhalten der Verbindungen DHm/n mit $m + n = 30$

Während im vorherigen Abschnitt die schrittweise Erhöhung des Kettenvolumens, durch Kettenverlängerung, im Vordergrund stand, wird der Fokus im Folgenden auf die unterschiedliche Verteilung des Kettenvolumens gelegt. Für diese Untersuchungen wurde ein konstantes Gesamtkettenvolumen ($m + n = 30$) gewählt, wobei ausgehend von der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindung **DH8/22**, eine Umverteilung des Kettenvolumens vorgenommen wurde. Mit dem einher ging auch eine Änderung der Längen- und der Größendifferenz der einzelnen Zweige auf beiden Seiten des OPE-Segmentes (Abb. 5-10).

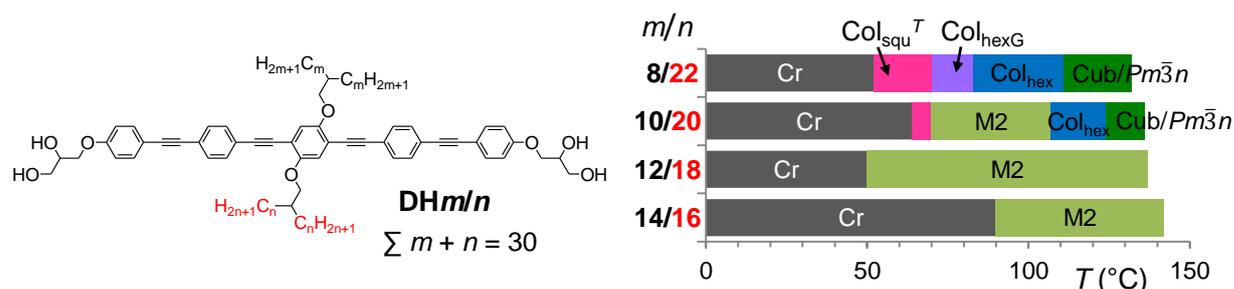


ABBILDUNG 5-10: Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens der Verbindungen **DHm/n** von der Verteilung des Alkylkettenvolumens. Als Gesamtkettenvolumen wurde in allen Fällen $m + n = 30$ gewählt. Dargestellt ist das Mesophasenverhalten beim Kühlen. Numerische Werte der Umwandlungstemperaturen sind in Tab. 5-1 nachzulesen.

Es zeigt sich, dass die Mesophasenvielfalt der Verbindung **DH8/22** durch die Angleichung des Alkylkettenvolumens auf den beiden Seiten des OPE-Grundkörpers verloren geht. So kann für die Verbindung **DH10/20** anstelle der Col_{hexG}-Phase, eine strukturell unbekannte M2 LC-Phase beobachtet werden, welche für die weiteren Verbindungen **DH12/18** und **DH14/16** dominiert. An dieser Stelle wird für die M2-Mesophase, welche bereits in vorangegangenen Untersuchungen präsent war (Verbindungen **CHm/m** mit $m = 14 - 16$, Kapitel 4.2 und Publikation C^[97]), ein Strukturvorschlag erarbeitet. Bei der Diskussion sollen jedoch ausschließlich die in Abb. 5-10 gezeigten Verbindungen **DH10/20**, **DH12/18** und **DH14/16** im Vordergrund stehen.

Bei der Untersuchung der M2-Phasen ergaben sich zwischen gekreuzten Polarisatoren teilweise verschiedene Texturen. So zeigte die Verbindung **DH10/20** bei 100 °C eine sphärolithische Textur, wohingegen für **DH12/18** und **DH14/16** mosaikartige Texturen erhalten wurden (Abb. 5-11a,c,e). Die Ursache dafür ist in der mesomorphen Abfolge der jeweiligen Verbindungen zu suchen. Während **DH10/20** zusätzlich eine Col_{hex} HT-Phase mit sphärolithischer Textur aufweist, neigen **DH12/18** und **DH14/16** ausschließlich zur Ausbildung der M2-Phase. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Textur der M2-Phase von **DH10/20** durch die Col_{hex}-Phase beeinflusst wird (paramorphotische Textur). In allen Fällen lässt sich durch Scherexperimente eine hohe Viskosität der M2-Mesophase nachweisen.

Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme weisen eine Vielzahl von BRAGG-Reflexen auf und zeigen bei einem Abstand von $q \approx 1.5 \text{ nm}^{-1}$ die intensivsten und zwischen $q \approx 3.0 - 3.5 \text{ nm}^{-1}$ weniger intensive Reflexe (Abb. 5-11 b,d,f). Ein Vergleich mit dem Diffraktogramm der Col_{hexG} LC-Phase (Abb. 5-7) zeigt gewisse Ähnlichkeiten dieser. Es könnte sich demzufolge um eine strukturell ähnliche Mesophase handeln. Eine Rekonstruktion der Elektronendichtekarte konnte für die M2-Phasen jedoch auf Grund der fehlenden Indizierung der

Reflexe nicht vorgenommen werden. Im Folgenden sollen jedoch einige Strukturvorschläge unterbreitet werden.

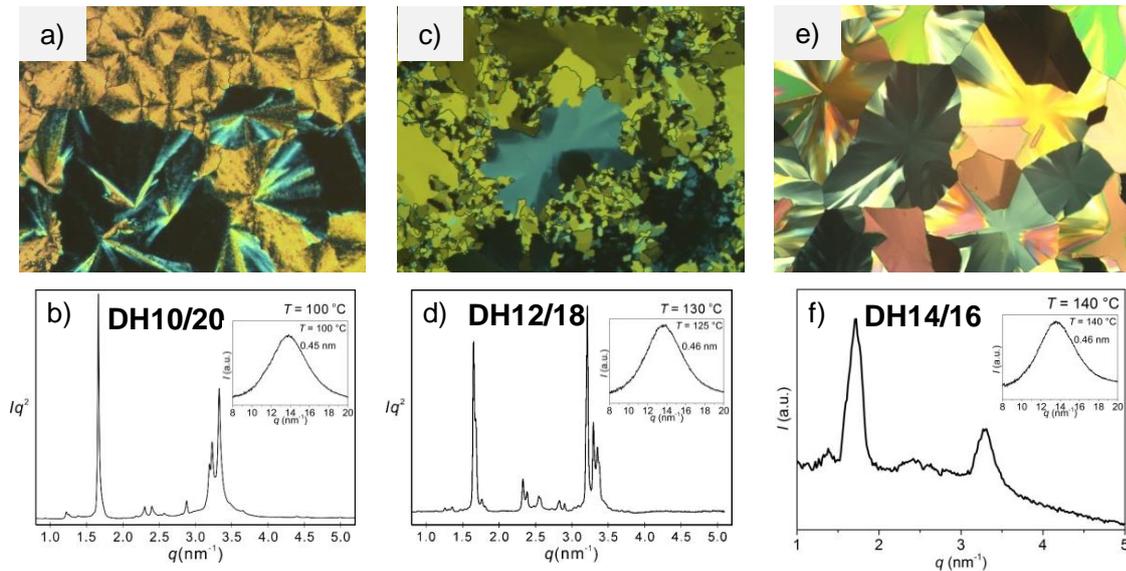


ABBILDUNG 5-11: Texturen und dazu korrespondierende Röntgendiffraktogramme der Klein-^[118] und Weitwinkelbereiche der M2-Phase der Verbindungen a+b) **DH10/20**, c+d) **DH12/18** und e+f) **DH14/16**. Das Diffraktogramm in f) wurde mit dem Labor-Röntgengerät (Cu-K α -Strahlung) aufgenommen und zeigt eine starke Überlagerung der Reflexe auf Grund des geringen Probe-Detektor-Abstandes.

Denkbar wären an dieser Stelle, wie bereits erwähnt, leicht verzerrte Varianten der Col_{hexG} LC-Phase, was eine Änderung der *p6mm*-Symmetrie und daraus resultierend ein leicht verändertes Röntgendiffraktogramm zeigen würde. Einen interessanten Ansatz stellen dabei die von FERNÁNDEZ et al. und BARTH et al. beschriebenen Strukturen dar.^[160,161] Der von FERNÁNDEZ et al. beschriebene monomolekulare Film des Pd-Komplexes **Pd-1** auf einer Graphit-Oberfläche (Abb. 5-12a), zeigt prinzipiell eine Verzerrung der Quadratwaben der Col_{hexG}-Phasenstruktur, was zur Ausbildung rhombischer Waben führt.^[160] Aber auch die von BARTH et al. beschriebene Struktur, eines spontan auf einer Silber-Oberfläche gebildeten Silber-Ethynylphenantren-Komplexes **Ag-3**, zeigt eine ganz analoge Struktur (Abb. 5-12b).^[161] Es sei jedoch angemerkt, dass bei beiden Strukturen keine Unterteilung der Hexagons in Dreiecke vorliegt.

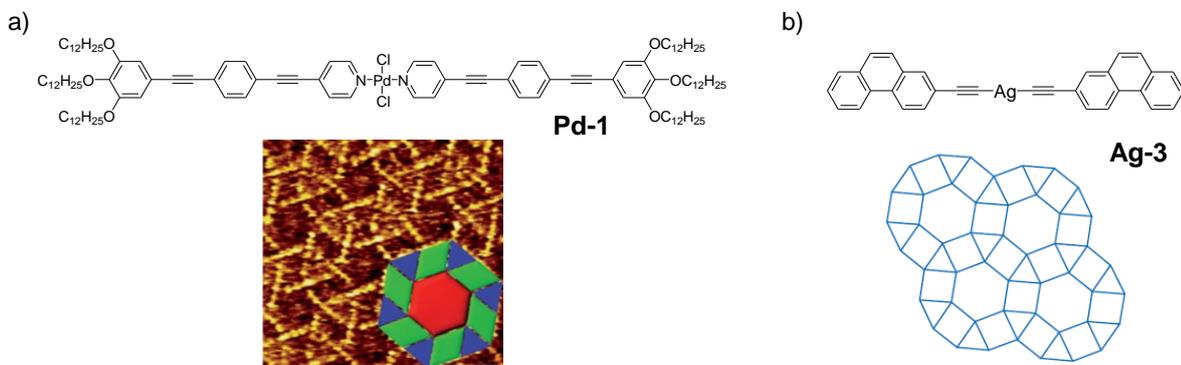


ABBILDUNG 5-12: Denkbare Strukturansätze der M2 LC-Phase. a) Von FERNÁNDEZ et al. beschriebenes amphiphiles System, welches auf einer Graphit/1-Phenyl-octan-Oberfläche zur Ausbildung der gezeigten Struktur neigt. Aus Ref. [160], Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry. b) Von BARTH et al. beschriebener Silber-Acetylen-Komplex, welcher beim Kontakt von Ethynylphenantrenen mit einer Silber-Oberfläche spontan gebildet wird und sich zu einer dodekagonalen Überstruktur, jedoch ohne Unterteilung der Hexagons in Dreiecke, zusammenlagert. Aus Ref. [161]. Copyright 2018 Nature Group.

Übertragen auf die Struktur der Col_{hexG}-Phase würde eine Verzerrung der quadratischen Waben zur Bildung einer Mesophase mit *p2*-Symmetrie führen. Dies wäre eine Erklärung für das relativ komplexe Diffraktogramm. Gleichzeitig würde die Verzerrung der quadratischen Waben zu einer Reduzierung des Zellvolumens führen, was erklärt warum die M2-Phase die Col_{hexG} LC-Phase bei Verkürzung der Kettenlänge *n* ersetzt.

Es könnte sich bei der M2-Phase auch um eine quasikristalline Struktur, bestehend aus Dreieck- und Quadratwaben im Verhältnis 2.31 : 1 handeln.^[156,157] Da bereits die Col_{hexG}-Phase ein Verhältnis von Dreieck- zu Viereckwaben von 2.67 : 1 zeigt, ist dies prinzipiell möglich, obwohl eine Verringerung der Kettenlänge eigentlich den Anteil der Dreieckwaben vergrößern sollte. Allerdings könnte die Verringerung des Kettenlängenunterschieds auch eine Angleichung der Anzahl von Dreieck- und Viereckzylindern bewirken.

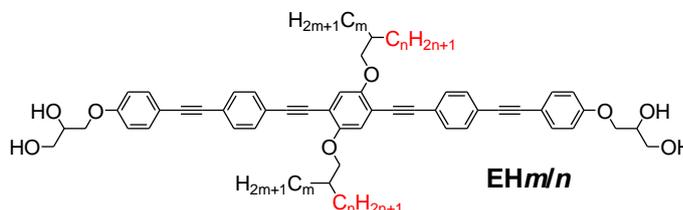
Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausbildung von nicht kubischen FRANK-KASPER-Phasen oder weiteren nicht tetraedrischen Organisationen von OPE-Bündeln zwischen den polaren Mizellen. Dies bedeutet, dass durch Verkürzung der Kettenlänge *n*, die FRANK-KASPER-artigen Cub/*Pm* $\bar{3}n$ -Phasen der Verbindungen **DH8/22** und **DH10/20** durch nicht kubische Varianten ersetzt würden. Die konkrete Struktur der M2-Phase ist jedoch noch nicht abschließend geklärt.

Um den Effekt unterschiedlicher Kettenlängen bzw. -volumen auf entgegengesetzten Seiten der OPE-Stäbchen zu unterdrücken, wurden die Verbindungen **EHm/n** synthetisiert. Diese weisen identische Ketten, jedoch unterschiedlich lange Zweige der verzweigten Alkylketten auf beiden Seiten der OPE-Einheit auf und werden im Folgenden diskutiert. Dabei soll vor allem auf Unterschiede zwischen den Verbindungstypen **D** und **E** hingewiesen werden.

5.2 Die Verbindungen EHm/n

Die Verbindungen vom Typ **E** zeichnen sich entgegen des Typs **D** durch eine Substitution von zwei identischen verzweigten Alkylketten in Position 1 und 4 des zentralen Benzeneinges aus. Die verzweigten Ketten weisen jedoch unterschiedlich lange Zweige *m* und *n* auf. Durch die Verwendung identischer Ketten ist gleiches Kettenvolumen auf beiden Seiten des Moleküls verteilt und die Ausbildung der Mesophasen weniger von der Kettenverteilung, sondern verstärkt vom Gesamtkettenvolumen und der Kettenlänge abhängig (Tabelle 5-2).

TABELLE 5-2: Umwandlungstemperaturen (in °C), -enthalpien [in kJ·mol⁻¹] und Gitterparameter (in nm) der Verbindungen **DHm/n** beim Heizen (*H*) und beim Kühlen (*K*). Alle Umwandlungstemperaturen bzw. -enthalpien sind der ersten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen (Rate: 10 K/min). Die Umwandlungsenthalpien wurden aus den Peakflächen bestimmt



Verb.	<i>m</i>	<i>n</i>	Mesophasenverhalten	<i>a, b/nm</i> ^a (<i>T</i> /°C)
EH4/16	4	16	<i>H</i> : Cr 96 [55.8] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 151 [4.1] Iso <i>K</i> : Iso 150 [4.0] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 49 [28.6] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.13 (120)
EH12/16	12	16	<i>H</i> : Cr 112 [60.4] M2 139 [0.5] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 152 [6.2] Iso <i>K</i> : Iso 149 [6.4] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 126 [0.6] M2 34 [60.4] Cr	<i>a</i> _{hex} = 4.18 (147) - <i>b</i>
EH14/16	14	16	<i>H</i> : Cr 123 [87.7] M2 145 [9.2] Iso <i>K</i> : Iso 143 [8.7] M2 96 [94.4] Cr	- <i>b</i>

Verb.	<i>m</i>	<i>n</i>	Mesophasenverhalten	$a, b/nm^a$ ($T/^\circ C$)
EH2/18	2	18	<i>H</i> : Cr 139 [41.0] Col _{hex} /p6mm 143 [3.2] Iso <i>K</i> : Iso 141 [3.1] Col _{hex} /p6mm 105 [53.2] Cr	$a_{hex} = 4.12$ (140)
EH8/18	8	18	<i>H</i> : Cr 98 [60.3] Col _{hex} /p6mm 146 [4.6] Iso <i>K</i> : Iso 143 [4.7] Col _{hex} /p6mm 45 [8.9] Cr	$a_{hex} = 4.21$ (120)
EH10/18	10	18	<i>H</i> : Cr 106 [57.0] Col _{hex} /p6mm 143 [4.8] Iso <i>K</i> : Iso 140 [4.7] Col _{hex} /p6mm 92 [0.4] M2 54 [6.6] Iso	$a_{hex} = 4.22$ (120) - ^{<i>b</i>}
EH12/18	12	18	<i>H</i> : Cr 108 [33.9] M2 139 [7.4] Iso <i>K</i> : Iso 137 [7.6] M2 74 [93.1] Cr	- ^{<i>b</i>}
EH14/18	14	18	<i>H</i> : Cr 123 [35.5] M2 134 [7.1] Iso <i>K</i> : Iso 130 [8.0] M2 90 [87.1]	- ^{<i>b</i>}
EH16/18 ^[98]	16	18	<i>H</i> : Cr 121 [77.3] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 130 [7.7] Iso <i>K</i> : Iso 126 [7.9] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 98 [80.9] Cr	$a_{squ}^T = 3.96$ (125)
EH2/20	2	20	<i>H</i> : Cr 120 [66.3] Col _{hex} /p6mm 126 [2.5] Iso <i>K</i> : Iso 123 [2.5] Col _{hex} /p6mm 73 [9.1] Cr	$a_{hex} = 4.13$ (125)
EH4/20	4	20	<i>H</i> : Cr 76 [40.1] Col _{hex} /p6mm 121 [2.3] Cub/Pm $\bar{3}n$ 131 [0.5] Iso <i>K</i> : Iso 119 [0.1] Cub/Pm $\bar{3}n$ 116 [2.1] Col _{hex} /p6mm 48 [24.9] Cr	$a_{cub} = 8.62$ (120) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.14$ (100) ^{<i>c</i>}
EH6/20 [†]	6	20	<i>H</i> : Cr 86 [48.0] Col _{hex} /p6mm 123 [2.4] Cub/Pm $\bar{3}n$ 133 [0.4] Iso <i>K</i> : Iso 129 ^{<i>d</i>} [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 121 [2.1] Col _{hex} /p6mm 51 [13.4] Cr	$a_{cub} = 8.75$ (130) $a_{hex} = 4.16$ (100)
EH8/20	8	20	<i>H</i> : Cr 108 [75.4] Col _{hex} /p6mm 129 [3.7] Cub/Pm $\bar{3}n$ 140 [1.0] Iso <i>K</i> : Iso 136 [0.2] Cub/Pm $\bar{3}n$ 124 [3.5] Col _{hex} /p6mm 64 [11.2] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 35 [5.3] Cr	$a_{cub} = 8.60$ (128) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.20$ (110) ^{<i>c</i>} $a_{squ}^T = 3.24$ (55) ^{<i>c</i>}
EH10/20	10	20	<i>H</i> : Cr 118 [96.8] Col _{hex} /p6mm 125 [2.2] Cub/Pm $\bar{3}n$ 140 [1.2] Iso <i>K</i> : Iso 137 [0.5] Cub/Pm $\bar{3}n$ 120 [4.5] Col _{hex} /p6mm 104 [0.8] M2 75 [11.2] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm	$a_{cub} = 8.64$ (125) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.20$ (120) ^{<i>c</i>} $a_{squ}^T = 3.38$ (60) ^{<i>c</i>}
EH12/20 ^[98]	12	20	<i>H</i> : Cr 92 [56.4] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 123 [4.2] Iso <i>K</i> : Iso 119 [4.8] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 56 [47.4] Cr	$a_{squ}^T = 3.76$ (100)
EH14/20 ^[98]	14	20	<i>H</i> : Cr 108 [75.9] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 128 [7.7] Iso <i>K</i> : Iso 123 [7.6] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 105 [4.1] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 74 [64.3] Cr	$a_{squ} = 3.93$ (110) $a_{squ}^T = 3.58$ (90)
EH2/22	2	22	<i>H</i> : Cr 118 [72.2] Iso <i>K</i> : Iso 106 [2.3] Col _{hex} /p6mm 81 [40.6] Cr	$a_{hex} = 4.16$ (103) ^{<i>c</i>}
EH4/22	4	22	<i>H</i> : Cr 92 [68.5] Col _{hex} /p6mm 101 [2.4] Cub/Pm $\bar{3}n$ 125 [0.5] Iso <i>K</i> : Iso 123 [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 94 [2.5] Col _{hex} /p6mm 58 [21.1] Cr	$a_{cub} = 8.65$ (104) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.16$ (80) ^{<i>c</i>}
EH6/22	6	22	<i>H</i> : Cr 114 [146.3] Cub/Pm $\bar{3}n$ 132 [0.7] Iso <i>K</i> : Iso 132 ^{<i>d</i>} [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 99 [3.3] Col _{hex} /p6mm 66 [14.1] Cr	$a_{cub} = 8.62$ (114) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.16$ (90) ^{<i>c</i>}
EH8/22	8	22	<i>H</i> : Cr 118 [113.5] Cub/Pm $\bar{3}n$ 138 [0.7] Iso <i>K</i> : Iso 135 [0.4] Cub/Pm $\bar{3}n$ 108 [4.2] Col _{hex} /p6mm 76 [11.4] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 49 [10.1] Cr	$a_{cub} = 8.58$ (120) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.17$ (100) ^{<i>c</i>} $a_{squ}^T = -$ ^{<i>d</i>}
EH10/22 [†]	10	22	<i>H</i> : Cr 122 [85.0] Cub/Pm $\bar{3}n$ 134 [0.5] Iso <i>K</i> : Iso 131 ^{<i>d</i>} [-] Cub/Pm $\bar{3}n$ 110 [1.5] Col _{hex} /p6mm 108 [3.6] Col _{rec} /c2mm 89 [9.0] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 53 [9.2] Cr	$a_{cub} = 8.59$ (130) ^{<i>c</i>} $a_{hex} = 4.20$ (108) ^{<i>c</i>} $a_{rec} = 6.72$ (96) ^{<i>c</i>} $b_{rec} = 4.73$ (96) ^{<i>c</i>} $a_{squ}^T = 3.53$ (78) ^{<i>c</i>}
EH12/22 ^[98]	12	22	<i>H</i> : Cr 86 [52.5] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 99 [3.6] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 117 [6.8] Iso <i>K</i> : Iso 113 [6.7] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 96 [4.9] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 47 [5.5] Cr	$a_{squ} = 3.94$ (105) $a_{squ}^T = 3.53$ (80)
EH14/22 ^[98]	14	22	<i>H</i> : Cr 95 [57.1] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 102 [1.0] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 123 [8.4] Iso <i>K</i> : Iso 120 [7.8] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 100 [3.4] Col _{squ} ^{<i>T</i>} /p4mm 47 [20.6] Cr	$a_{squ} = 3.98$ (110) $a_{squ}^T = 3.62$ (90)

^a Gitterparameter wurden beim Kühlen gemessen. ^b Gitterparameter der M2-Phase konnte auf Grund der unbekanntenen Mesophasenstruktur nicht bestimmt werden. ^c Gitterparameter wurden durch Röntgenexperimente mit Synchrotronstrahlung ermittelt. ^d Umwandlungstemperatur wurde mit Hilfe des POM bestimmt, da im DSC kein Umwandlungspeak auftrat.

Es zeigt sich prinzipiell ähnliches Mesophasenverhalten, wie bereits für die Verbindungen DHm/n gefunden wurde. So konnten für lange Alkylketten ($n = 20 - 22$) ebenfalls kubische Mesophasen mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe und für kürzere Ketten erneut die M2-Phase gefunden werden. Auffällig ist an dieser Stelle, dass die Col_{hexG} und die $Col_{squ}/p4gm$ LC-Phasen nicht mehr ausgebildet werden. Diese werden jedoch durch eine $Col_{rec}/c2mm$ -Phase ersetzt ($n = 22, m = 10$). Das leicht abweichende Mesophasenverhalten wird vor allem anhand der Verbindungen $EHm/22$ deutlich, da diese gleiches Kettenvolumen wie die vorher diskutierten Verbindungen $DHm/22$ aufweisen (Abb. 5-13).

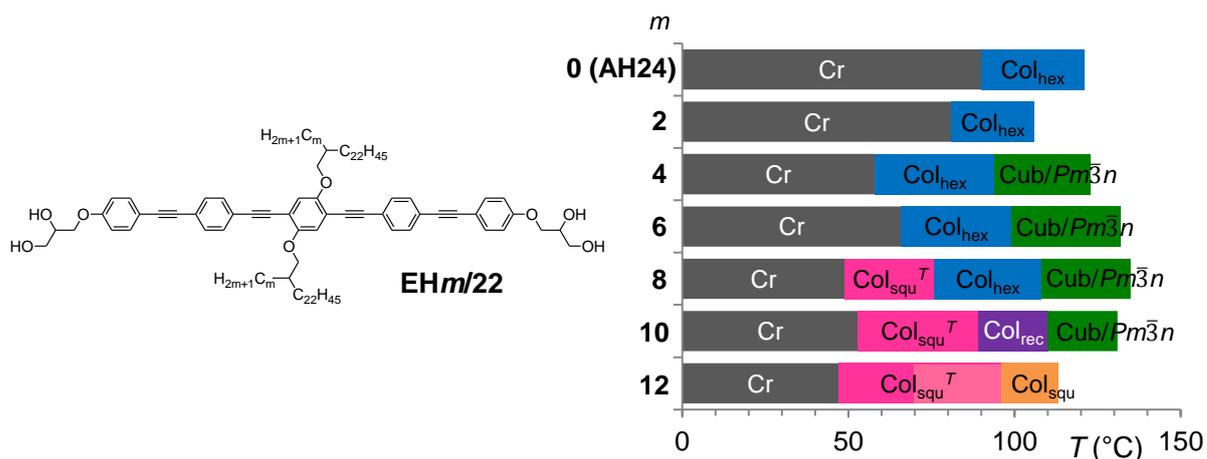


ABBILDUNG 5-13: Temperaturabhängiges Mesophasenverhalten der Verbindungen $EHm/22$ beim Kühlen aus dem Isotropen. Exakte numerische Werte lassen sich in Tab. 5-2 finden. Innerhalb der Col_{squ}^T LC-Phase weist ein helles Magenta auf ein negatives Δn hin, wohingegen ein dunkleres Magenta ein positives Δn anzeigt.

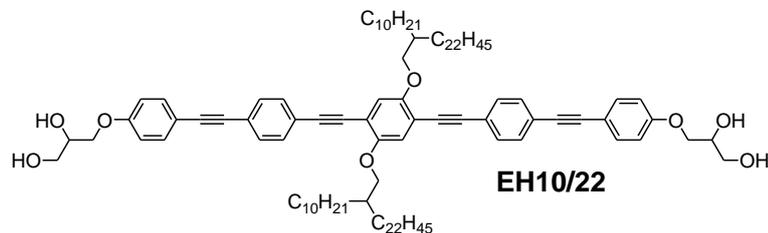
Ausgehend von der X-förmigen Verbindung $AH24$ ($m = 0$) wurde also eine Verzweigung in 2-Position eingeführt und die Länge der Kette schrittweise erhöht. Die Einführung einer kurzen Kette ($m = 2$) führt zunächst zu einer drastischen Abnahme des Klärpunktes. Die Col_{hex} LC-Phase bleibt jedoch erhalten und ab $m = 4$ kann zusätzlich die Ausbildung der bereits vorgestellten $Cub/Pm\bar{3}n$ LC-Phase festgestellt werden (Abschnitt 5.1.1.1). Ab $m = 8$ kann darüberhinaus die Ausbildung von Col_{squ}^T TT-Phasen beobachtet werden. Bedingt durch die symmetrische Verteilung des Alkylkettenvolumens können die Col_{hexG} - sowie die $Col_{squ}/p4gm$ -Phase, welche verschiedene prismatische Zellen kombinieren, nicht mehr beobachtet werden. Dies ist auf die fehlende Möglichkeit der Separation verschiedener Kettenvolumina der Verbindungen EHm/n zurückzuführen. Stattdessen erfolgt für die Verbindung $EH10/22$ die Ausbildung einer weiteren LC-Phase, welche im weiteren Verlauf vorgestellt wird.

5.2.1 Die $Col_{rec}/c2mm$ LC-Phase mit identischen rhombischen Waben

Die Verbindung $EH10/22$ weist zwischen 131 und 53 °C flüssigkristallines Mesophasenverhalten auf. Besonders interessant ist dabei die Mesophase zwischen 108 und 89 °C beim Kühlen, da diese den Übergang zwischen Dreieckwabenstruktur und quadratischer Wabenstruktur abbildet. Zwischen gekreuzten Polarisatoren kann für diese Mesophase eine sphärolithische Textur mit negativem Δn gefunden werden (Abb. 5-14a).

Das Diffraktogramm des Kleinwinkelbereichs, welches aus Röntgenexperimenten mit Synchrotronstrahlung erhalten wurde, kann einem rechtwinkligen Gitter mit $c2mm$ -

Symmetrie zugeordnet werden ($a_{\text{rec}} = 6.72 \text{ nm}$ und $b_{\text{rec}} = 4.73 \text{ nm}$, Abb. 5-14b). Die Rekonstruktion der Elektronendichtekarte zeigt nach Korrelation mit den molekularen Parametern das Auftreten einer Wabenstruktur mit rhombischen Zellen, welche auch als einheitlich verzerrte, quadratische Zellen angesehen werden können (Abb. 5-14c). Durch die nicht vorhandene Möglichkeit der Kettenseparation erfolgt hier demzufolge die Ausbildung identischer rhombischer Waben und nicht, wie für **DH10/22** gefunden, die Ausbildung der Col_{hexG} LC-Phase mit Dreieck-Viereck-Parkettierung. Für die Verbindungen **EHm/n** erfolgt folglich der Übergang von Dreieck- zu Quadratwabenstruktur über verzerrte rhombische und nicht über gemischte Wabenstrukturen, wie dies für die Verbindungen **DHm/n** gefunden wurde. Die $c2mm$ -Phase hat eine strukturelle Ähnlichkeit zur $p4gm$ -Phase der Verbindung **DH12/22**, wobei das verringerte Kettenvolumen und die äquivalente Kettenverteilung auf beiden Seiten des OPE-Grundgerüsts eine Wabenstruktur aus identischen Waben begünstigt.



Cr 122 [85.0] ($\text{Col}_{\text{sq}}^T/p4mm$ 108 [3.6] $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ 108 [3.6] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 108 [3.6] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 134 [0.5] Iso

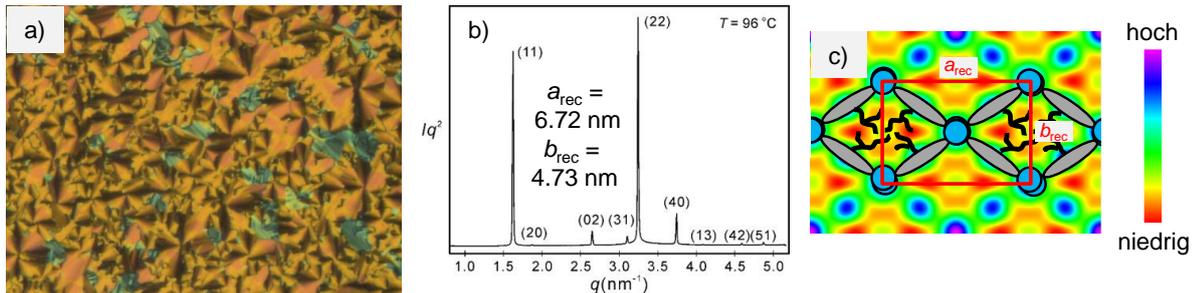


ABBILDUNG 5-14: Charakteristika der $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase der Verbindung **EH10/22**. a) Sphärolithische Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 100 °C. b) q -Scan der SAXS bei 96 °C^[118] und c) daraus rekonstruierte Elektronendichtekarte.

5.2.2 Zusammenfassung der Verbindungen **EHm/22**

Zusammenfassend konnte auch für die Verbindungsklasse **E**, welche identische verzweigte Ketten mit unterschiedlichen Zweigen m und n aufweist, ein Übergang von einer trigonalen zu einer quadratischen Wabenstruktur erreicht werden. Für hohe Temperaturen verläuft dieser Übergang, analog zu den Verbindungen **DHm/n**, über eine mizellare $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ -Phase mit tetraedrischer Organisation der aromatischen Segmente. Auch in diesem Fall war jedoch keine Bestätigung dieser Struktur mit Hilfe einer Elektronendichtekarte möglich. Bei tieferen Temperaturen verläuft der Übergang $\text{Col}_{\text{hex}} \rightarrow \text{Col}_{\text{sq}}$, wahrscheinlich verursacht durch die erhöhte Kettensteifigkeit und die äquivalente Kettenverteilung, über eine kolumnare $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ LC-Phase mit rhombischen Waben (Abb. 5-15).

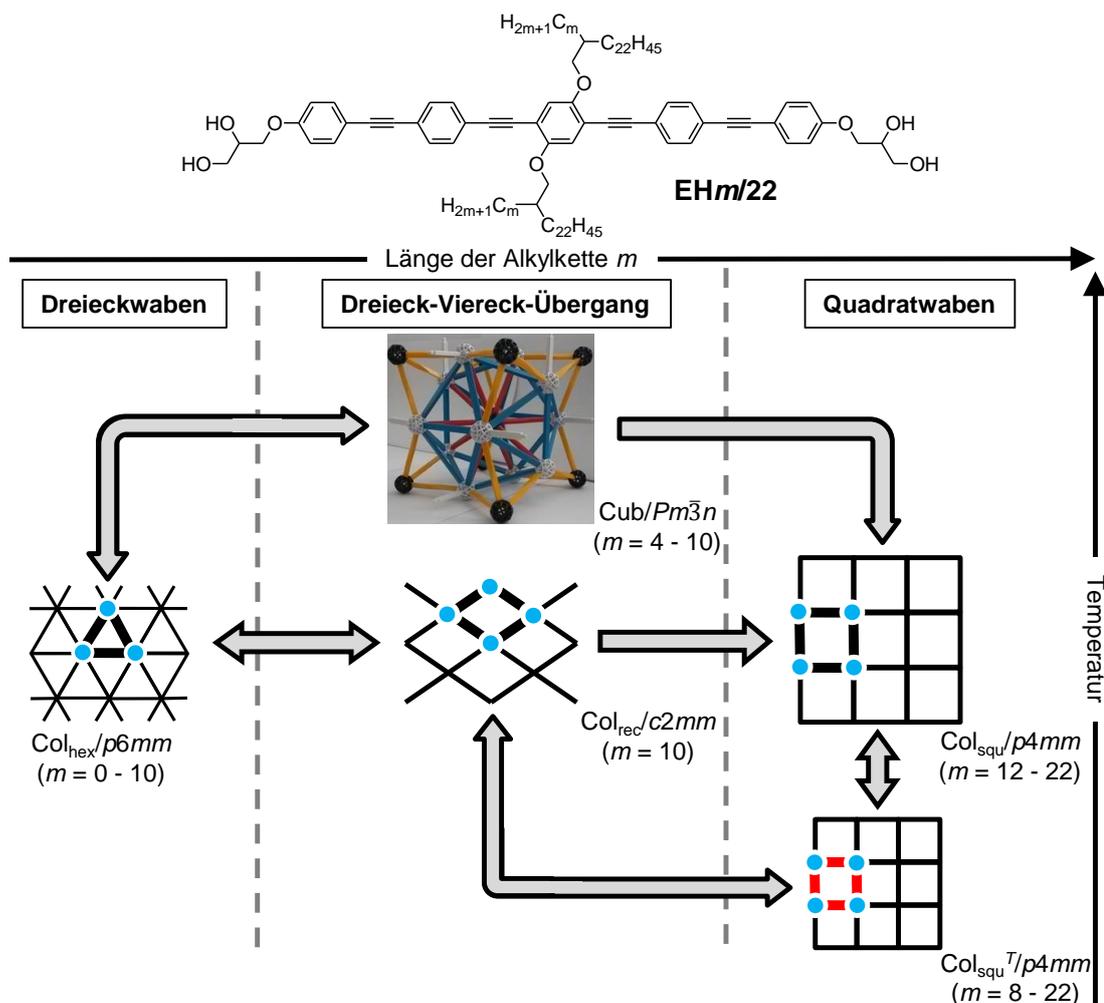


ABBILDUNG 5-15: Temperatur- und kettenlängenabhängiges Mesophasenverhalten der Verbindungen **EH_m/22**. Doppelseitige Pfeile bedeuten, dass der Phasenübergang durch eine Temperaturänderung induziert werden kann, wohingegen einfache Pfeile hypothetische bzw. gefundene Phasenübergänge bei Erhöhung des Alkylkettenvolumens anzeigen. Rote Linien zeigen geeignete OPE-Segmente innerhalb der Kolumnenwände an.

5.3 Zusammenfassung der Verbindungsklassen D und E

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass OPE-basierte Verbindungen in Abhängigkeit der Alkylkettenverteilung und der Alkylkettenlänge eine große Mesophasenvielfalt am Übergang von trigonaler zu quadratischer Wabenstruktur aufweisen. So konnte bei Verwendung langer Alkylketten ($n = 22$) überraschenderweise eine für Bolapolyphile neuartige kubische Phase mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe und tetraedrischer Organisation, der in Bündeln assemblierten π -konjugierten Systeme, beobachtet werden. Weiterhin erfolgte in Abhängigkeit der Alkylkettenverteilung die Ausbildung verschiedener kolumnarer LC-Phasen mit Kombinationen aus verschiedenen Waben. Für die Verbindungen **DH_m/22** konnten Mischstrukturen aus Dreieckswaben und quadratisch prismatischen Zellen ($m = 8 - 10$), sowie rhombischen und quadratischen Waben ($m = 12$), beobachtet werden. Die Verbindungen **EH_m/22** hingegen zeigten am Übergang $Col_{hex} \rightarrow Col_{squ}$ ausschließlich die Ausbildung identischer rhombischer Zellen ($m = 10$, Abb. 5-16). Das unterschiedliche Mesophasenverhalten beider Verbindungstypen konnte dabei maßgeblich auf die Möglichkeit der Alkylkettenseparation zurückgeführt werden. Diese ist nur für die Verbindungen **DH_m/n**, nicht aber für die Verbindungen **EH_m/n**, gegeben.

Bei kürzeren Ketten ($n \leq 20$) verlief der Übergang von trigonaler zu quadratischer Wabenstruktur für beide Verbindungsreihen über strukturell unbekannte M2-Phasen. Für diese wurden in diesem Kapitel mehrere Strukturvorschläge erarbeitet, welche von quasikristallinen Strukturen bis hin zu nicht kubischen FRANK-KASPER-Phasen reichten. Zur vollständigen Klärung der Mesophasenstruktur der M2-Phase sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

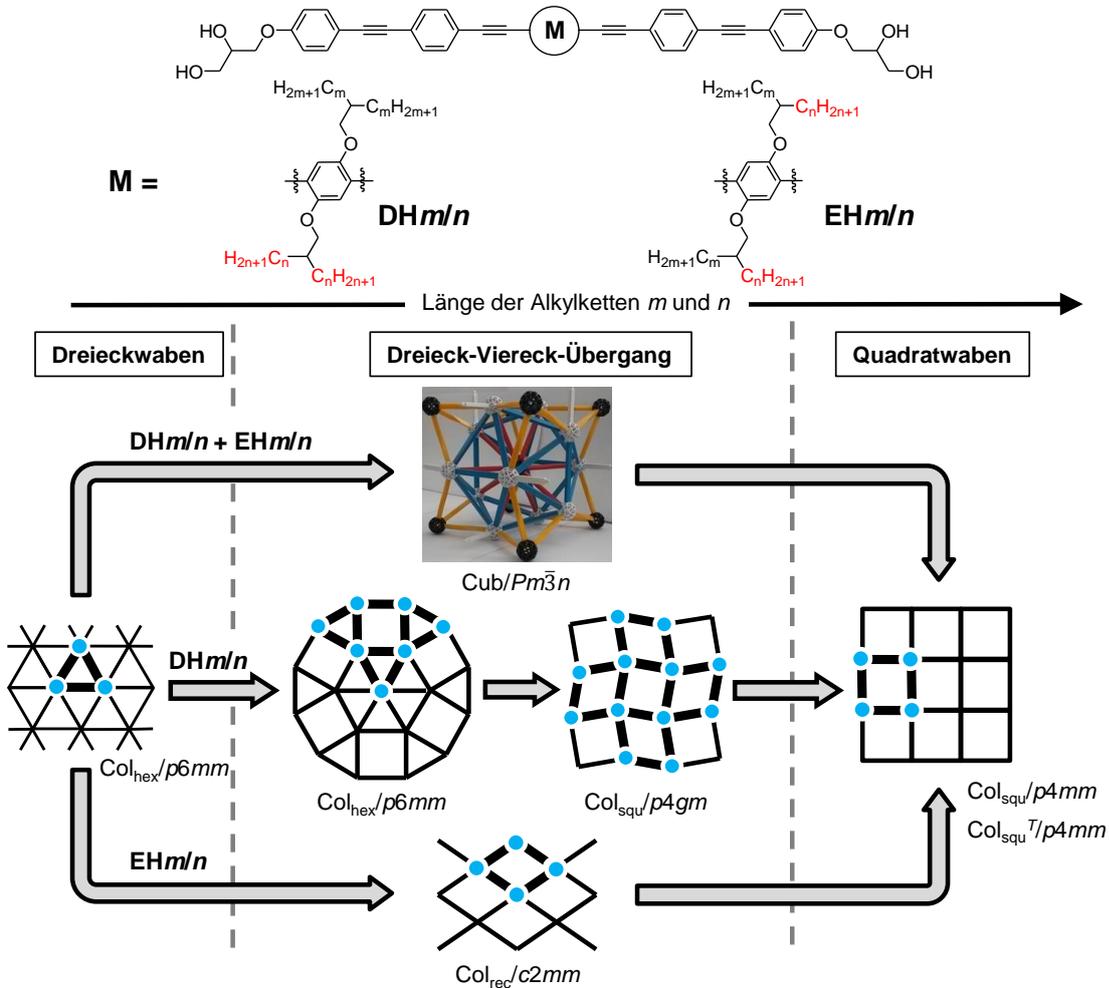


ABBILDUNG 5-16: Zusammenfassendes Mesophasenverhalten der Verbindungen DHm/n und EHm/n .

6

ZUSAMMENFASSUNG DER
ERGEBNISSE

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Oligo(*p*-phenylenethinyl)-basierter Bolapolyphile und die Untersuchung dieser Verbindungen bezüglich deren Selbstorganisation in flüssigkristallinen Phasen. Aufbauend auf bestehenden Arbeiten wurde das Konzept der bolapolyphilen Selbstorganisation durch die Verwendung ausgedehnter π -konjugierter rigider Einheit erweitert. Alle im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Verbindungen weisen dabei eine stäbchenförmige rigide Einheit bestehend aus fünf miteinander verknüpften Benzenringen auf. Die Verknüpfung erfolgte über je eine Ethinyl-Einheit, wodurch ein starres π -konjugiertes Stäbchen resultierte. Des Weiteren sind an beiden Enden des aromatischen Gerüsts je eine polare Kopfgruppe und in lateraler Position lineare bzw. verzweigte Alkylketten angebracht. Der Fokus dieser Arbeit lag vor allem auf der Untersuchung des Mesophasenverhaltens solcher Verbindungen bei Variation der Kettenlänge bzw. des Kettenvolumens, der Fluorierung des aromatischen Systems, sowie der Modifikation der polaren Kopfgruppen (Abb. 6-1).

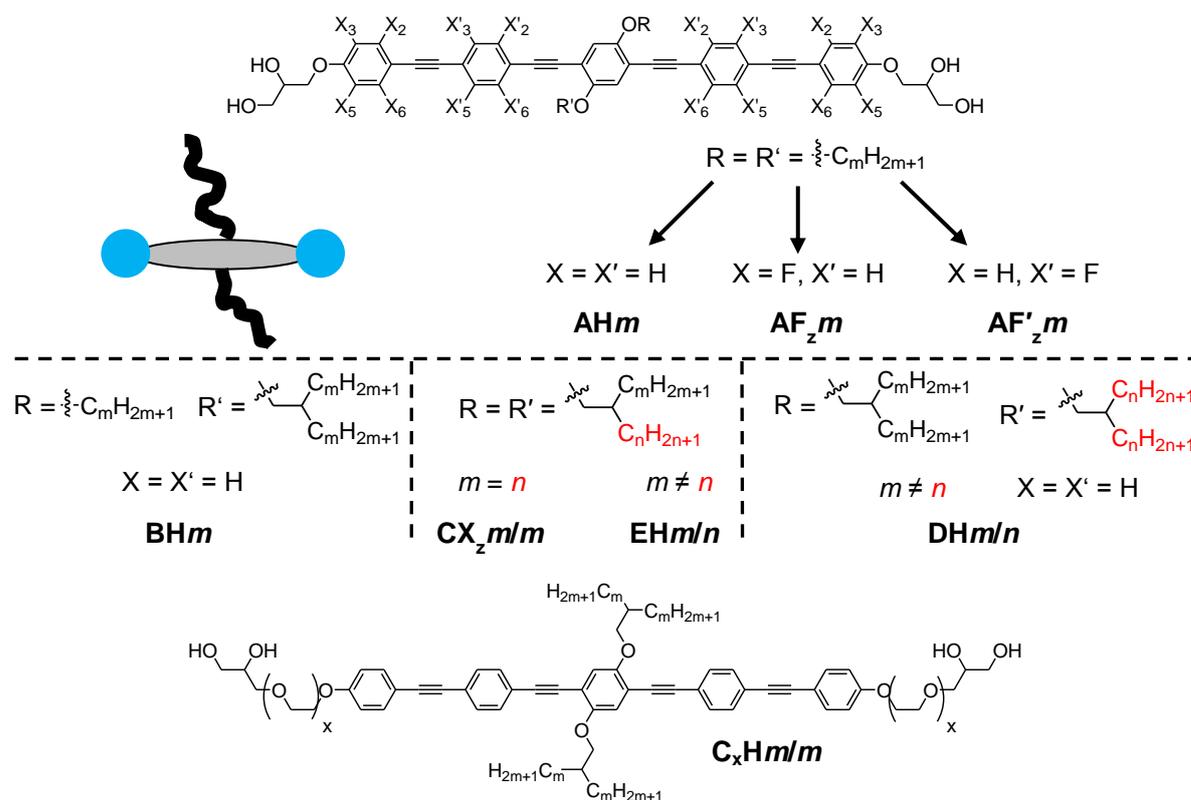


ABBILDUNG 6-1: Überblick über die synthetisierten Bolapolyphile A – E. z kennzeichnet die Position der Substituenten am aromatischen System.

Bei der Synthese der Bolapolyphile A – E stellten SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen, verschiedene Schutzgruppentechniken und nucleophile aromatische Substitutionen Schlüsselschritte dar.

Die X-förmigen Verbindungen **AH_m**, mit linearen *n*-Alkylketten, zeigten einen kettenlängenabhängigen Übergang ($m = 2 - 32$) von nematischen (N_{cybA}), über kubische ($\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$) hin zu kolumnaren Phasen mit Dreieckwabenstruktur (Col_{hex}) und Strukturen mit rechteckigen (Col_{rec}) bzw. quadratischen Zellen (Col_{squ}). Die erhaltenen kolumnaren Phasen stellten dabei Zylinderstrukturen dar, in denen die Zylinderwände von den rigiden OPE-Segmenten gebildet werden und die in Säulen segregierten Alkylketten umschließen. Stabilisiert werden diese kolumnaren Phasen durch ein, von den terminalen Glycerol-Kopfgruppen gebildetes, σ -kooperatives Wasserstoffbrückennetzwerk. Beim Querschnitt durch diese Zylinderstrukturen senkrecht zur Kolumnenlängsachse ergeben sich Wabenstrukturen, in denen die Morphologie der Waben im Zusammenhang zum relativen Raumbedarf der lateralen Alkylketten steht. Die Architektur der $\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$ Phase wies eine neuartige molekulare Organisation der OPE-basierten Moleküle innerhalb der bikontinuierlich kubischen Phasen auf. Es handelt sich dabei um die erste bikontinuierlich kubische Phase mit in Schichten organisierten π -konjugierten Stäbchen (grün), welche senkrecht zur Gyroidminimalfläche (violett) orientiert sind. Die Netzwerke (blau) werden durch die polaren Glycerol-Kopfgruppen gebildet (Abb. 6-2 und Publ. A + B^[95,96]).

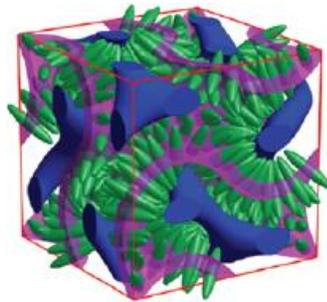


ABBILDUNG 6-2: Struktur der neuartigen $\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$ -Phase mit polaren Netzwerken (blau) und senkrecht zur Minimalfläche (violett) in Schichten orientierten π -konjugierten Stäbchen (grün). Rot ist die kubische Einheitszelle dargestellt.

Um das Mesophasenverhalten der Verbindungen **AH_m** weiter zu untersuchen, wurde eine Fluorierung der beiden äußeren (Verbindungen **AF_zm**) bzw. der beiden inneren Benzenringe (Verbindungen **AF'_zm**) des aromatischen Gerüsts durchgeführt. Dabei konnte eine Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens von der Position der Fluorierung abgeleitet werden.

Für die außenfluorierten Verbindungen **AF_zm** führte eine kerngerichtete Fluorierung der Benzenringe ($z = 2, 6$) prinzipiell zu einer Destabilisierung der LC-Eigenschaften, wohingegen eine peripheriegerichtete Fluorierung ($z = 3, 5$) zur Ausbildung der $\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$ -Phase neigte (Publikation A^[95]). Eine vollständige Fluorierung der äußeren Benzenringe (Verbindungen **AF₂₃₅₆m**) ergab bei Kettenverlängerung nahezu analoges Phasenverhalten zu den nichtfluorierten Verbindungen **AH_m**, wobei jedoch zwischen N_{cybA} und $\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$ zusätzlich eine smektische A-Phase (Publikation B^[96]) beobachtet werden konnte. Insgesamt konnte durch die Fluorierung der äußeren Benzenringe die $\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d$ LC-Phase über einen größeren Kettenlängenbereich, im Vergleich zu den nichtfluorierten Verbindungen **AH_m**, beobachtet werden. Auch konnten die intermolekularen *face-to-face* π - π -WW durch die Fluorierung verstärkt werden, was anhand des Auftretens eines zusätzlichen Maximums bei $d = 0.36$ nm innerhalb der diffusen Weitwinkelstreuung deutlich wurde.

Eine Fluorierung der inneren beiden Benzenringe (Verbindungen **AF'_zm**) zeigte ebenfalls ein von der Position des Fluor-Substituenten abhängiges Mesophasenverhalten. Die peripherie-

gerichtete Fluorierung der beiden inneren Benzenringe ($z = 3, 5$) führte zu einer Destabilisierung kolumnarer Phasen, wohingegen eine kerngerichtete Fluorierung ($z = 2, 6$) eine Stabilisierung dieser nach sich zog. Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die sowohl kern- als auch peripheriegerichtet fluorierten Verbindungen **AF'**₂₃**12** und **AF'**₂₃₅₆**12**, welche verzerrte Dreieckwabenstrukturen ausbildeten. Ausgehend von der regulären Dreieckwabenstruktur der *Col*_{hex}/*p6mm* LC-Phase änderte sich durch die Verkürzung einer bzw. zweier Kolumnenwände die Symmetrie dieser zu *c2mm*, wobei die Dreieckwabenstruktur jedoch prinzipiell erhalten blieb (Abb. 6-3). Ursächlich dafür ist vermutlich eine bei tiefen Temperaturen induzierte ineffiziente Ausfüllung der Dreieckwabenstruktur durch die Alkylketten, welche im Wesentlichen durch eine Neigung der π -konjugierten Stäbchen in den Kolumnenwänden kompensiert werden kann. Die geneigte Struktur konnte zusätzlich durch die verstärkten intermolekularen *face-to-face* π - π -WW, welche erneut durch die Ausbildung eines zusätzlichen Maximums bei 0.36 nm deutlich wurden, stabilisiert werden. Wabenstrukturen mit geneigter Anordnung der Moleküle in den Kolumnenwänden stellen ebenfalls neuartige LC-Phasen dar. Für die kerngerichtet fluorierten Verbindungen **AF'**₂**12** und **AF'**₂₆**12** ließen sich bis zum jetzigen Zeitpunkt strukturell unbekannte *Col*_{obl}/*p2* LC-Phasen erhalten, in denen die Moleküle vermutlich ebenfalls geneigt und innerhalb von Dreieckwabenstrukturen vorliegen. Insgesamt führte die Innenfluorierung zu einer deutlichen Stabilisierung des LC-Phasenbereichs, was auf die größere Bedeutung der intermolekularen *face-to-face* π - π -WW zwischen elektronenarmen fluorierten Aromaten und elektronenreichen π -Systemen zurückgeführt werden konnte.

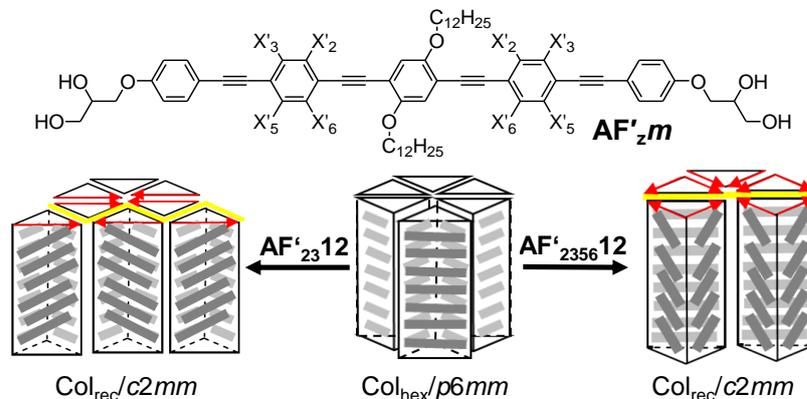


ABBILDUNG 6-3: Verschieden verzerrte Varianten der Dreieckwabenstruktur, wie diese für die innenfluorierten Verbindungen **AF'**_z**12** gefunden wurden.

Photophysikalische Untersuchungen an den Bolapolyphilen **A** zeigten einen von der Fluorierung des aromatischen Systems abhängigen Shift des Absorptionsmaximums zu höherwelligen Bereichen. Besonders für die innenfluorierten Verbindung **AF'**_z**12** konnte dabei eine signifikante Rotverschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden. Allgemein konnte durch die Fluorierung, im Vergleich zu den nichtfluorierten Verbindungen **AHm**, die *HOMO/LUMO* Bandlücke verkleinert werden, wodurch diesen Verbindungen unter Umständen Potential für photovoltaische Anwendungen eingeräumt wird. Allerdings muss dies in weiteren Untersuchungen bestätigt und die Ladungsträgermobilität bestimmt werden.

Um das Alkylkettenvolumen weiter zu steigern, wurden verzweigte Alkylketten verwendet. Dabei wurden drei Ansätze verfolgt, wobei auf den gegenüberliegenden Seiten der OPE-basierten Moleküle 1) verzweigte Alkylketten mit gleicher Länge der Zweige (Verb.

CH m/m), 2) verschiedene Alkylketten gleicher Länge der Zweige (Verb. **DH m/n**) und 3) gleiche Alkylketten mit unterschiedlicher Länge beider Zweige (Verb. **EH m/n**) verwendet wurden.

Für die sternförmigen Verbindungen **CH m/m** zeigte sich ebenfalls ein von der Kettenlänge abhängiges Mesophasenverhalten. So zeigte sich im Kettenlängenbereich $m = 4 - 22$ ein Übergang von dreieckigen zu quadratischen Wabenstrukturen, über eine bis zum jetzigen Zeitpunkt strukturell unbekannte M2-Phase (Publ. C).^[97] Zusätzlich ließen sich Dreieck- und Viereckwabenstrukturen mit einheitlicher Neigung der Moleküle in allen Kolumnenwänden beobachten ($\text{Col}_{\text{hex}}^T$, $\text{Col}_{\text{squ}}^T$). Die Tiltkorrelation zwischen benachbarten Kolumnenwänden, konnte dabei für die Dreieckwabenstruktur als einheitlich synklin und für die Quadratwabenstruktur als sowohl einheitlich synklin, aber auch als einheitlich antiklin, bestimmt werden. Eine Unterscheidung beider Anordnungen war bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich (Publ. D).^[98]

Die Vergrößerung der polaren Kopfgruppen durch zusätzliche EO-Spacer (Verb. **C $_x$ H m/m**) führte zu einem Anstieg der Moleküllänge und somit zu einer Vergrößerung der prismatischen Zellen. Dies führte bei kurzen Alkylketten ($m = 12$) zu einem Übergang von polyphiler zu amphiphiler Segregation innerhalb der Dreieckwabenstruktur, d.h. dass bei langen EO-Ketten ($x = 5$) ausschließlich polare Säulen eingebettet in eine lipophile Matrix aus gemischten Aromaten und Alkylketten vorlagen. Bei längeren Alkylketten ($m = 16, 18$) blieb die polyphile Segregation erhalten und es erfolgte ein Übergang von Quadratwaben bzw. M2-Phasen zu Dreieckwabenstrukturen (Publ. C).^[97]

In Analogie zu den Verbindungen **A** wurde auch für die Verbindungen **C** eine Fluorierung des aromatischen Gerüsts vorgenommen. Während außenfluorierte Verbindungen **CF $_{2356}m/m$** im Wesentlichen gleiches Mesophasenverhalten wie deren nichtfluorierte Analoga zeigten, konnte für die innenfluorierten Verbindungen **CF' $_{2356}m/m$** eine drastische Verschiebung des Phasentyps beobachtet werden. Dies machte sich vor allem anhand der quadratischen Wabenstruktur bemerkbar, da diese zu deutlich kürzeren Kettenlängen verschoben wurde. In allen Fällen erfolgte durch die Fluorierung eine Stabilisierung der ausgebildeten Mesophase, was sich durch verstärkte intermolekulare *face-to-face* π - π -WW ausdrückte (Donor-Akzeptor-WW). Zusätzlich zur Sequenz $\text{Col}_{\text{hex}} - \text{Col}_{\text{squ}}$ konnte für die innenfluorierten Verbindungen **CF' $_{2356}m/m$** eine plastische Phase mit rhombisch prismatischen Zellen ($c2mm^T$) beobachtet werden. Für die Verbindung mit dem größten Kettenvolumen **CF' $_{2356}20/20$** ließ sich außerdem eine kubische Mesophase mit $Im\bar{3}m$ -Raumgruppe erhalten. Bei dieser handelt es sich um eine neue Form der *rod-bundle* Phasen, wobei Bündel aus π -konjugierten Stäbchen die mizellaren Glycerol-Aggregate verknüpfen und insgesamt oktaedrische Polyeder ausbilden (Abb. 6-4).

Um den Kettenlängenbereich zwischen den Verbindungen **A** und **C** detaillierter zu untersuchen, wurden die Bolapolyphile **DH m/n** , mit unterschiedlichen Alkylketten gleicher Länge der Zweige auf den gegenüberliegenden Seiten des OPE-Grundkörpers, und **EH m/n** , mit identischen Ketten, jedoch unterschiedlicher Länge der Zweige, synthetisiert. Für beide Verbindungsklassen konnte eine Reihe neuartiger und interessanter Mesophasen beobachtet werden, wobei in beiden Fällen für große Kettenlängen ($n = 20 - 22$) kubische Mesophasen mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe erhalten werden konnten. Analog zur $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ -Phase wurde dabei eine bündelartige Organisation der OPE-Segmente vorgeschlagen, wobei das gebildete

Netzwerk als dichteste Packung von Tetraedern aufgefasst werden kann. Falls sich diese Struktur bestätigt, würde es sich um einen neuartigen Typ flüssigkristalliner FRANK-KASPER-Phasen handeln. Gleichzeitig würde dies eine neuartige Organisationsform calamitischer, bolapolyphiler Moleküle darstellen, welche bikontinuierliche und mizellar kubische Phasen inkohärent miteinander verknüpft.

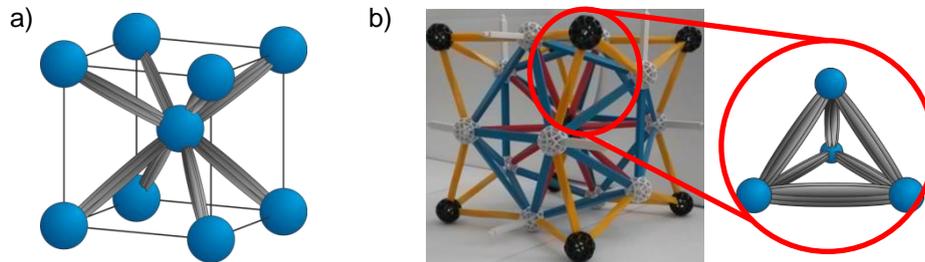


ABBILDUNG 6-4: Neuartige *rod-bundle* Phasen. a) $Cub/Im\bar{3}m$ LC-Phase der Verbindung $CF'_{2356}20/20$ und b) dichteste Tetraederpackung der $Cub/Pm\bar{3}n$ LC-Phase.

Zusätzlich zeigten die Verbindungen DHm/n und EHm/n in Abhängigkeit der Kettenlänge und der Temperatur die Ausbildung verschiedener kolumnarer Phasen. So konnten für die Verbindungen DHm/n , mit unterschiedlichem Alkylkettenvolumen auf den beiden Seiten des OPE-Segments, bei entsprechender Kettenlänge ($m = 22$ und $n = 8 - 10$), kolumnare Mesophasen mit dodekagonaler Parkettierung aus Dreiecken und Vierecken im Verhältnis 8:3 gefunden werden. Die dodekagonale Überstruktur wird dabei aus einem hexagonalen Kern mit sechs Dreieckswaben und einer Peripherie aus alternierenden Dreieck- und Quadratwaben gebildet (Col_{hexG} , Abb. 6-5a). Dies stellt ein Approximat quasikristallin kolumnarer LC-Phasen mit Wabenstruktur dar und kann als neue Parkettierung flüssigkristalliner Wabenstrukturen aufgefasst werden. Des Weiteren konnte erstmals eine $Col_{squ}/p4gm$ LC-Phase mit einer periodischen Struktur aus rhombischen und quadratischen Waben im Verhältnis 1:1 beobachtet werden (Abb. 6-5b). Beide Strukturen erfordern offensichtlich Bolapolyphile mit stark unterschiedlichem Kettenvolumen auf beiden Seiten des OPE-Gerüsts und sind auf die Separation der längeren von den kürzeren Ketten in unterschiedlich große Waben zurückzuführen.

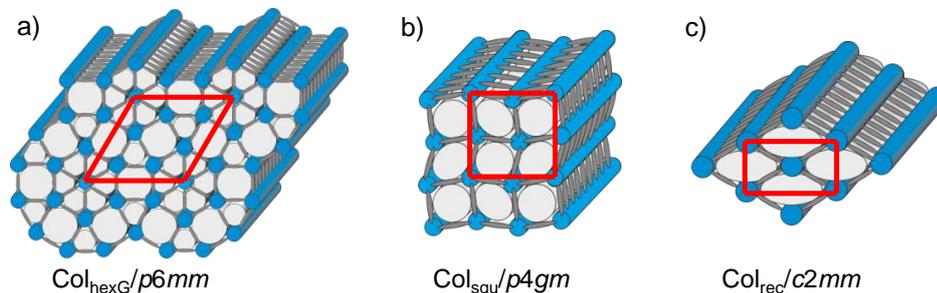


ABBILDUNG 6-5: Neuartige kolumnare LC-Phasen mit Wabenstruktur, welche im Übergangsbereich zwischen Dreieck- und Quadratwabenstruktur ausgebildet werden. a) $Col_{hexG}/p6mm$ -Phase mit Dreieck- und Quadratwaben im Verhältnis 8:3 und dodekagonaler Überstruktur. b) $Col_{squ}/p4gm$ -Phase mit rhombischen und quadratischen Waben im Verhältnis 1:1. c) rechtwinklig kolumnare Mesophase mit identischen rhombischen Waben. Die Einheitszelle ist jeweils rot gekennzeichnet.

Für die Verbindungen EHm/n , mit identischen verzweigten Alkylketten aber unterschiedlich langen Zweigen, konnten diese komplexen LC-Phasen nicht beobachtet werden. Am Übergang $Col_{hex} \rightarrow Col_{squ}$ konnte lediglich eine $Col_{rec}/c2mm$ LC-Phase mit identischen

rhombischen Waben gefunden werden (Abb. 6-5c). Als Ursache für dieses Phänomen konnte die fehlende Möglichkeit zur Alkylkettenseparation ausgemacht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten bolapolyphilen Verbindungen **A** – **E** zeigten in Abhängigkeit vom Kettenvolumen und der Kettenlänge eine Reihe neuartiger selbstorganisierender flüssigkristalliner Strukturen. Hervorzuheben sind dabei verschiedene kubische Strukturen, wie die Gyroidphase mit π -konjugierten Aromaten senkrecht zu den Minimalflächen ($\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$) und die $\text{Im}\bar{3}m$ - und $\text{Pm}\bar{3}n$ -Phasen, mit Netzwerken aus OPE-Bündeln. Besonders die Gyroidphase könnte für photovoltaische und andere org. elektronischen Anwendungen von besonderem Interesse sein. Die Struktur der $\text{Cub}/\text{Pm}\bar{3}n$ -Phase, mit tetraedrisch organisierten OPE-Bündeln, stellt die Frage nach weiteren möglichen FRANK-KASPER-Typ LC-Phasen. Aber auch die Struktur der Col_{hexG} LC-Phase mit dreieckigen und quadratischen Waben und dodekagonalem Parkettierungsmuster stellt einen interessanten Ansatz in Richtung quasikristallin kolumnarer LC-Phasen mit Wabenstruktur dar.

Durch die Kernfluorierung der Verbindungen konnte grundsätzlich eine Stabilisierung der LC-Phasen erreicht werden, wobei erstmals intermolekulare *face-to-face* π - π -Stapelwechselwirkungen entlang der Kolumnenwände der LC-Wabenstrukturen erzeugt werden konnten. Dies erweitert das Potential der Wabenstrukturen für die Nanostrukturierung π -konjugierter Systeme für zahlreiche Anwendungen. Auch zeigten die fluorierten Verbindungen deutlich günstigere *HOMO/LUMO*-Bandlücken und verbesserte photophysikalische Eigenschaften.

Insgesamt zeigte sich eine große Komplexität der Selbstorganisation der OPE-basierten Verbindungen, insbesondere am Übergang zwischen Dreieck- und Viereckwabenstrukturen. Dies stellt einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis der molekularen Selbstorganisation polyphiler Moleküle in LC-Phasen dar und könnte ein Schlüssel für die gezielte Synthese von Verbindungen mit kubischen und quasikristallinen LC-Phasen sein.

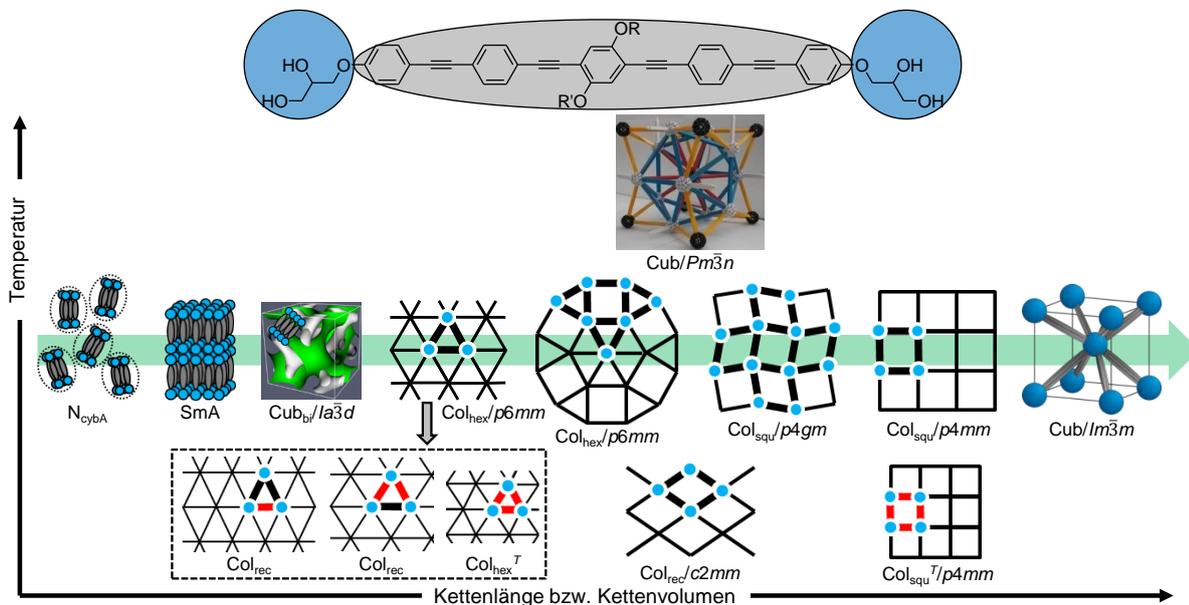


ABBILDUNG 6-6: Überblick über das ketten- und temperaturabhängige Mesophasenverhalten der OPE-basierten Bolapolyphile mit terminalen Glycerol-Kopfgruppen. In rot sind jeweils Kolumnenwände mit geneigter Organisation der π -konjugierten Stäbchen dargestellt.

7

EXPERIMENTELLER TEIL

In diesem Kapitel sind die zur Charakterisierung der Bolapolyphile herangezogenen Methoden (Abschnitt 7.1) und die Synthesevorschriften (Abschnitt 7.2) aufgeführt. Darüberhinaus sind die analytischen Daten der unpublizierten Bolapolyphile erfasst (Abschnitt 7.3). Analytische Details der bereits publizierten Verbindungen und der Vorstufen sind im Anhang bzw. den *Supporting Information* der Publikationen A – D, welche Online frei zugänglich sind, zu finden

7.1 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung der flüssigkristallinen Verbindungen erfolgte nach den gängigen Standardmethoden. Es wurde auf differenzkalorimetrische (DSC), polarisationsmikroskopische (POM) und röntgenographische Methoden (XRD) zurückgegriffen. Die Kalkulation der mesophasenspezifischen Parameter, wie dem Neigungswinkel oder der Molekülanzahl je Einheitszelle, erfolgte nach den hier beschriebenen Vorgehensweisen.

7.1.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine Standardmethode zur Detektion von materialspezifischen Phasenübergängen. Die Erfassung erfolgt dabei indirekt über die kontinuierliche Aufzeichnung eines Wärmestroms in einem geschlossenen System.^[162,163]

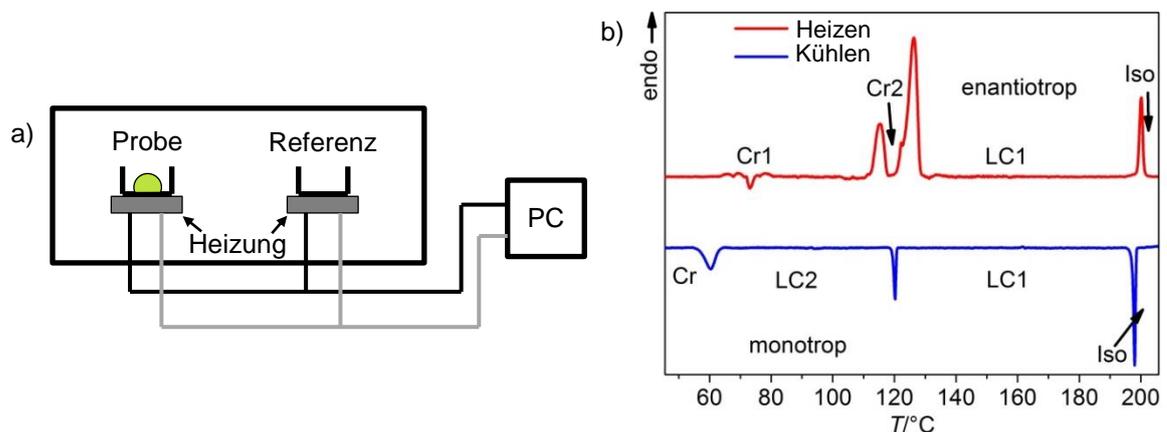


ABBILDUNG 7-1: a) Schematischer Aufbau eines dynamischen Differenzkalorimeters (DSC) und b) Thermogramm mit enantiotroper und monotroper Phase.

Zur Durchführung der Messung wird die zu untersuchende Probe in eine Aluminiumkapsel gefüllt und anschließend in das Gerät eingebracht. Um einen auftretenden Phasenübergang detektieren zu können, wird die Probe gegen eine Referenz, meistens eine luftgefüllte Kapsel, vermessen. Es werden mehrere Heiz- und Kühlzyklen mit definierter Heiz- bzw. Kühlrate (lineare Temperaturführung) durchlaufen, wobei der aufzuwendende Wärmestrom kontinuierlich aufgezeichnet wird. Bei auftretenden Phasenumwandlungen tritt zwischen

Proben- und Referenztiegel eine Temperaturdifferenz auf, was je nach Umwandlungsart zur Verringerung (exothermischer Vorgang) bzw. Erhöhung des Wärmestroms (endothermer Vorgang) führt. Das erhaltene Diagramm wird als Thermogramm bezeichnet (Abb. 7-1b).

Mit Hilfe der DSC ist es möglich, Umwandlungen zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Phasen zu detektieren und deren Umwandlungstemperaturen sowie -enthalpien exakt zu bestimmen. Phasenumwandlungen die sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen auftreten werden als enantiotrop, solche die ausschließlich beim Kühlen auftreten als monotrop bezeichnet. Die Umwandlungstemperatur entspricht dem Maximum des Umwandlungspeaks und die Umwandlungsenthalpie ist direkt mit der Fläche von diesem verknüpft.

Differenzkalorimetrische Untersuchungen wurden am Gerät DSC 7 der Firma PERKIN-ELMER bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min durchgeführt. Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden, wenn nicht anders angegeben, anhand der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve bestimmt.

7.1.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen (POM)

Grundlage für die Verwendung dieser Methode ist das Vorhandensein einer optischen Anisotropie der zu untersuchenden Probe. Dieses Phänomen ist in der Natur z.B. bei Kristallen weit verbreitet. So ist bekannt, dass ein Quarzeinkristall richtungsabhängige Brechungsindizes aufweist, was als Doppelbrechung bekannt ist.

Auch flüssigkristalline Systeme zeichnen sich unter anderem durch eine Doppelbrechung aus. Diese führt bei Bestrahlung der Probe zu einer Aufspaltung von linear polarisiertem Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen (Abb. 7-2). Während für einen dieser Teilstrahlen ein von der Einfallrichtung unabhängiger Brechungsindex vorliegt (ordentlicher Strahl, n_o), zeigt der andere eine Richtungsabhängigkeit (außerordentlicher Strahl, n_{ao}). Bedingt durch die richtungsabhängigen Brechungsindizes (n_o und n_{ao}) weisen beide Strahlen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten im anisotropen Medium auf, wodurch diese beim Austritt in ihrer Phase verschoben sind. Die resultierende Phasenverschiebung ist materialspezifisch und in hohem Maß von der Dicke der Probe abhängig.

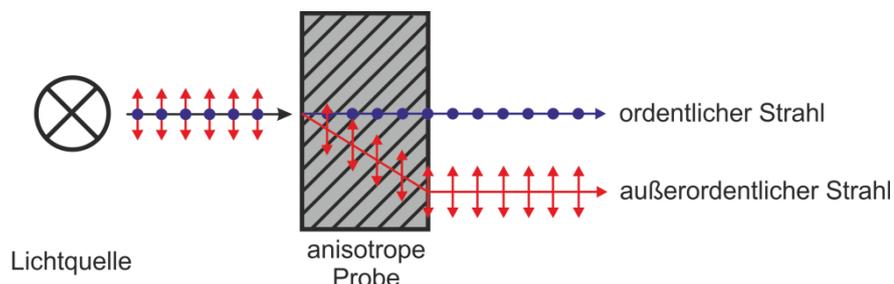


ABBILDUNG 7-2: Das Prinzip der Doppelbrechung. Unpolarisiertes Licht trifft auf ein optisch anisotropes Medium und wird in ordentlichen und außerordentlichen Strahl aufgespalten.

Der Aufbau eines Polarisationsmikroskops besteht im Allgemeinen aus einer Lichtquelle, einem Analysator, einem Polarisator und einer Optik (Kamera + Okular). Die Probe wird zwischen zwei Glasplatten (Substrat) eingebracht, auf einem Heitzisch platziert und zwischen Analysator und Polarisator positioniert (Abb. 7-3). Grundvoraussetzung jedes Lichtmikroskops ist die Lichtquelle, welche zunächst unpolarisiertes Licht mit verschiedensten Schwingungsebenen erzeugt. Trifft dieses auf einen Polarisator, kann nur eine

bestimmte Schwingungsebene des Lichtes passieren, wodurch eine lineare Polarisierung dieses resultiert. Wechselwirkt das linear polarisierte Licht nun mit der Probe wird es, auf Grund der anisotropen Eigenschaften dieser, in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufgespalten. Beim Durchtritt durch die Probe kann die Polarisierungsebene des Lichtes durch die Wechselwirkung mit der Probe zusätzlich gedreht werden. Dieser Effekt tritt verstärkt bei chiralen Materialien auf. Nach Durchtritt der Probe trifft das Licht auf den Analysator, welcher im Vergleich zum Polarisator um 90° verdreht ist. Es kann erneut nur eine Schwingungsebene passieren, wobei diese jetzt Anteile des ordentlichen und außerordentlichen Strahls beinhaltet. Es findet eine Interferenz beider Teilstrahlen statt, wobei der Gangunterschied beider Lichtwellen verantwortlich für die Ausbildung einer Doppelbrechung ist.

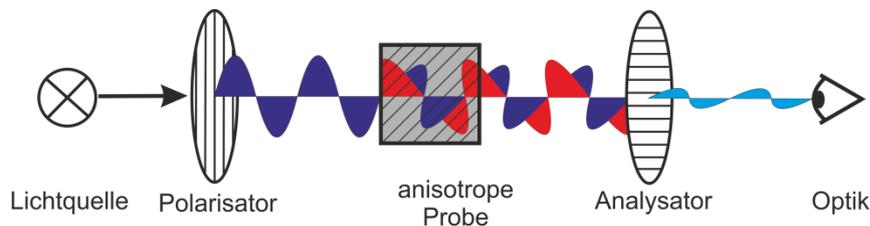


ABBILDUNG 7-3: Aufbau und Funktionsweise eines Polarisationsmikroskops.

Die Ausbildung der charakteristischen, doppelbrechenden Texturen flüssigkristalliner Systemen ist im Wesentlichen auf Defektstrukturen zurückzuführen.^[164-166] Durch die unregelmäßige Anordnung der Direktoren ist die Orientierung der Moleküle nicht senkrecht bzw. parallel zum Analysator, wodurch eine Doppelbrechung erscheint.



ABBILDUNG 7-4: Ausgewählte Texturen flüssigkristalliner Phasen. a) Textur einer nematischen Mesophase mit typischen Defektlinien und Tröpfchenbildung. b) Typische Schlierentextur smektischer Mesophasen. c) Charakteristische sphärolithische Textur kolumnarer Mesophasen.

Die erhaltenen doppelbrechenden Texturen können erste Hinweise auf die vorliegende Mesophase geben. So können nematische Mesophasen z.B. charakteristische Tröpfchenstrukturen mit typischen Defektlinien zeigen (Abb. 7-4a)^[164], wohingegen smektische Phasen eher zur Ausbildung sog. „Schlierentexturen“ (Abb. 7-4b) neigen^[166] und kolumnare Mesophasen sphärolithische Texturen (Abb. 7-4c) ausbilden. Die Textur ist jedoch stark von der Orientierung der Moleküle zwischen den Substratoberflächen abhängig und lässt oftmals nur eine Eingrenzung des Mesophasentyps zu.

Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen erfolgten am Polarisationsmikroskop *DMRXP* der Firma LEICA MICROSYSTEMS. Dabei diente der Heiztisch *FP 82 HT* der Firma METTLER als Probenhalter und Heizquelle. Die Texturfotos wurden mit den Kameras *NIKON Coolpix E 4500* bzw. *LEICA MC120 HD* aufgenommen. Die Präparation der Proben wurde auf zwei

verschiedenen Wegen realisiert. Zum einen wurde die Probe zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen platziert und anschließend aufgeschmolzen. Dadurch konnten relativ dicke Proben erhalten werden. Für die Präparation von dünnen Proben wurde die zu untersuchende Verbindung im isotropen Zustand zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen, ähnlich zu planaren Zellen, eingefüllt.

7.1.2.1 Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung bei kolumnaren Mesophasen

Je nach Ausbreitungsgeschwindigkeit des ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahls in der Probe kann zwischen einer Doppelbrechung (Δn) mit positivem bzw. negativem Vorzeichen unterschieden werden ($\Delta n = n_{ao} - n_o$). Dies bedeutet, dass für positive Δn die Ausbreitungsgeschwindigkeit des außerordentlichen Strahls ($n_{ao} = c/v_{ao}$) kleiner sein muss als die des ordentlichen Strahls ($n_o = c/v_o$). Für negative Δn ist dies entsprechend umgekehrt. Um das Vorzeichen von Δn experimentell ermitteln zu können, wurde zwischen die Probe und dem Analysator eine λ -Verzögerungsplatte eingebracht. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um ein optisch einachsiges, anisotropes Material, meistens einen Quarzkristall, mit zwei senkrecht zueinander orientierten Achsen im Kristall. Entlang dieser Achsen liegen verschiedene Brechungsindizes vor, wobei zwischen einer langsamen (hoher Brechungsindex) und einer schnellen Achse (niedriger Brechungsindex) unterschieden werden kann. Gemäß den Eigenschaften der zu untersuchenden Probe wird optisch eine charakteristische Farbverschiebung der Textur erhalten, welche direkt dem Vorzeichen von Δn zugeordnet werden kann.

Dieses Prinzip ist vor allem für die in dieser Arbeit untersuchten kolumnaren Mesophasen mit Wabenstruktur von großer Bedeutung, da hierbei die Kolumnen bevorzugt parallel zur Substratoberfläche und somit senkrecht zur Einfallssachse des Lichtes orientiert sind. Anhand des Vorzeichens der Doppelbrechung können so Aussagen über die Orientierung der rigiden π -konjugierten OPE-Segmente in den Wänden der Kolumnen getroffen werden. Für diese Art der Untersuchungen sind zirkuläre Domänen notwendig, da es sich dabei um exakt definierte Strukturelemente, mit konzentrischer Anordnung der Kolumnen um einen punktförmigen Defekt, handelt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass solche Untersuchungen nur an sehr gering doppelbrechenden bzw. grauen Texturen durchgeführt werden können, da es sonst zur Überlagerung der Interferenzen kommen kann. Für optisch negative Proben kann mit Hilfe der λ -Verzögerungsplatte eine Blauverschiebung entlang der Hauptachse (Südwest nach Nordost) und eine Gelbverschiebung entlang der schnellen Achse (Südost nach Nordwest) erhalten werden (Abb. 7-5a,b). Optisch positive Proben zeigen hingegen den entgegengesetzten Effekt (Abb. 7-5c,d). Dabei gilt generell, dass eine Orientierung der π -konjugierten Systeme senkrecht zur Kolumnenlängsachse die Ausbildung eines negativen Δn nach sich zieht, wohingegen eine nahezu parallele Orientierung der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Kolumnenlängsachse die Ausbildung eines positiven Δn zeigt. Maßgebend für das Vorzeichen von Δn ist demzufolge der Neigungswinkel φ der π -konjugierten Stäbchen gegenüber der Kolumnenlängsachse. Überschreitet der Tiltwinkel einen kritischen Wert von $\varphi = 54.7^\circ$ (magischer Winkel) findet eine Inversion von positivem zu negativem Δn statt (Abb. 7-5e).

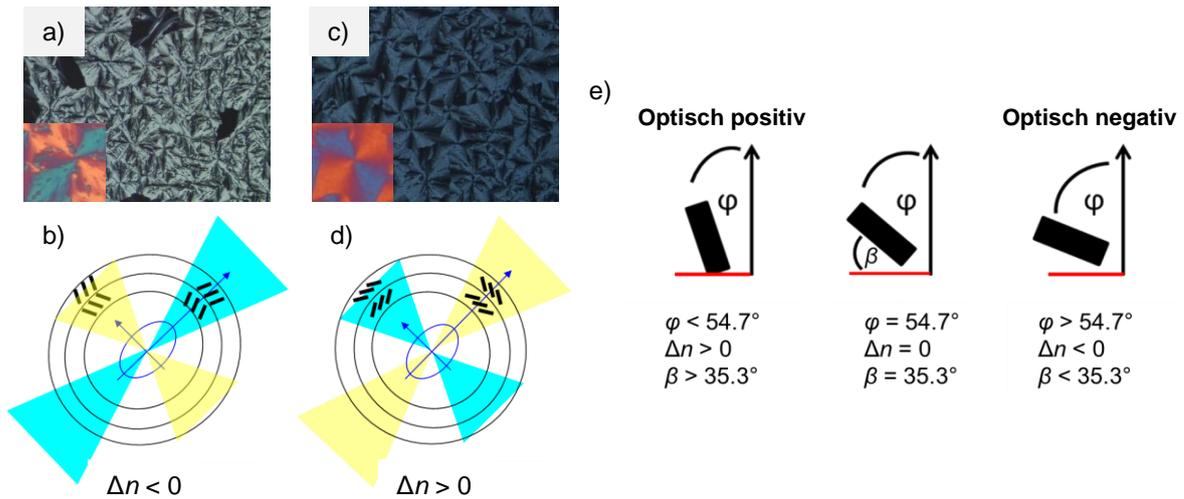


ABBILDUNG 7-5: Bestimmung des Vorzeichens von Δn für kolumnare Phasen mit Wabenstruktur. a) Sphärolithische Textur mit neg. Δn . Bei der Untersuchung mit einer λ -Verzögerungsplatte ergibt sich eine Blauverschiebung entlang der Hauptachse (Südwest – Nordost). b) Konzentrische Organisation der Kolumnen mit senkrecht zur Kolumnenlängsachse orientierten π -Systemen, was typisch für ein neg. Δn ist. c) Sphärolithische Textur mit pos. Δn . Das positive Vorzeichen von Δn führt bei Untersuchung mit einer λ -Verzögerungsplatte zu einer Gelbverschiebung entlang der Hauptachse. d) Konzentrische Organisation der Kolumnen mit nahezu paralleler Organisation der π -konjugierten Systeme zur Kolumnenlängsachse. e) Zusammenhang zwischen Neigungswinkel und Vorzeichen von Δn . φ bezeichnet den zwischen π -System und Kolumnenlängsachse eingeschlossenen Winkel und β den zwischen der Normalen zur Kolumnenlängsachse und π -konjugiertem Stäbchen eingeschlossenen Winkel.

7.1.3 Röntgenographische Untersuchungen (XRD)

7.1.3.1 Röntgenbeugungsexperiment

Röntgenographische Untersuchungen stellen die wichtigste Methode zur Analyse und Bestimmung flüssigkristalliner Phasen dar. Sie liefern direkte Aussagen über Periodizität, molekulare Anordnung, Aufbau und Struktur der untersuchten Mesophase. Im Wesentlichen besteht das experimentelle Setup dabei aus einer Röntgenquelle (primäre Röntgenstrahlung), der zu untersuchenden Probe und einem Flächendetektor (Abb. 7-6).

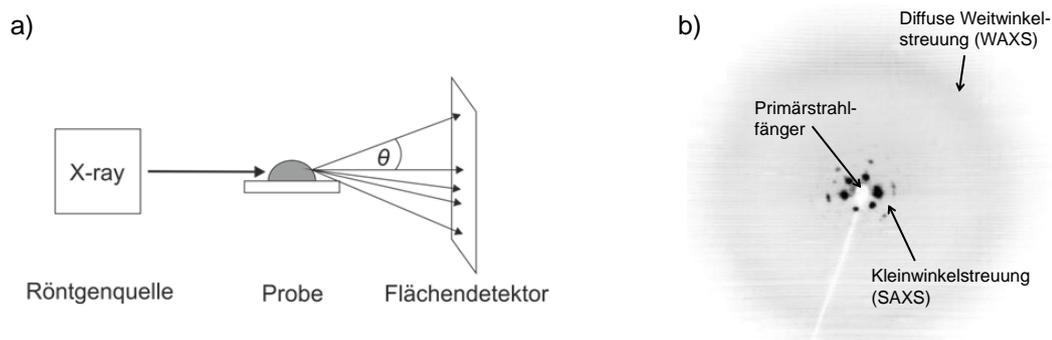


ABBILDUNG 7-6: Das Röntgenbeugungsexperiment. a) Experimenteller Aufbau mit Röntgenquelle, Probe und Detektor. Die Röntgenstrahlung trifft auf die Probe und wird um verschiedene Winkel θ gebeugt. b) Erhaltenes Beugungsbild, welches die Beugungswinkel θ und die entsprechenden Intensitäten der Diffraktionen abbildet. In Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ kann zwischen Weit- und Kleinwinkelstreuung unterschieden werden.

Grundlegend für diese Untersuchungen ist eine Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronenhüllen der Moleküle in Folge dessen es zur Beugung (Diffraktion) kommt. Die Wellenlänge der verwendeten Kupfer- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.15418$ nm) befindet sich dabei im Bereich der molekularen Abstände und Atomradien, was essentiell für die Diffraktion ist. Beim Bestrahlen der Probe trifft ein Röntgenphoton auf ein Elektron eines Atoms, wobei es

zur Anregung von diesem kommt. Das angeregte Elektron dient als sekundäre Röntgenstrahlungsquelle und erzeugt die sog. sekundäre Röntgenstrahlung, welche um einen gewissen Winkel θ' ausgelenkt ist. Bei vorliegender Periodizität innerhalb der Probe kommt es zur Interferenz der sekundären Elektronenstrahlen, wobei entweder eine Auslöschung (destruktive Interferenz) oder Verstärkung (konstruktive Interferenz) vorliegt (Abb. 7-7). Dieser Sachverhalt kann durch die BRAGG-Gleichung (Gleichung 1) beschrieben werden. Der Parameter d gibt dabei den Abstand gleicher, äquidistanter Netzebenen an.^[167]

$$\text{BRAGG-Gleichung: } n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 1})$$

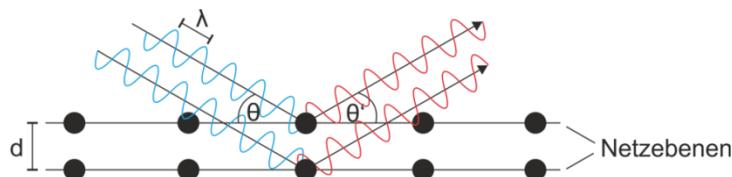


ABBILDUNG 7-7: Beugung der Röntgenstrahlung an gleichen Netzebenen. Gezeigt ist der Fall konstruktiver Interferenz.

Konstruktive Interferenz kann nur bei bestimmten Beugungswinkeln auftreten, für welche die BRAGG-Beziehung erfüllt ist. Maßgebend dafür ist der Gangunterschied der erzeugten sekundären Röntgenstrahlung, welcher ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der primären Röntgenstrahlung betragen muss (Abb. 7-7). Liegt kein ganzzahliges Vielfaches vor, erfolgt eine Abschwächung bzw. Auslöschung der Welle.^[168]

Für die Untersuchung flüssigkristalliner Systeme ergeben sich Besonderheiten. Zwar erfolgt hierbei ebenfalls die Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome, jedoch weisen LC-Phasen eine Vielzahl von Netzebenen auf, welche durch die MILLERSchen Indizes (h , k und l) beschrieben werden können. Weiterhin erfolgt auf Grund der definierten Struktur der Mesophasen die Ausbildung periodischer elektronenreicher und elektronenarmer Domänen. Die Beugung der Röntgenstrahlung an elektronenreichen Bereichen verschiedener Netzebenen führt zur Erzeugung vieler Sekundärwellen mit verschiedenen Phasen und Streuwinkeln θ' . Die konstruktive Interferenz dieser Sekundärwellen ist von der jeweiligen Geometrie der Mesophase und Symmetrie der Einheitszelle abhängig und führt zu sog. BRAGG-Peaks. Durch destruktive Interferenz kommt es zur systematischen Auslöschung von Reflexen, wodurch je nach Mesophasenarchitektur charakteristische Beugungsbilder erhalten werden. Typisch für flüssigkristalline Systeme ist dabei die Koexistenz von scharfen BRAGG-Reflexen im Kleinwinkelbereich und einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich. Aus den scharfen BRAGG-Peaks lassen sich Informationen über die Symmetrie und Geometrie der Einheitszelle erhalten, wohingegen der diffuse Weitwinkelreflex ein Indiz für die Abwesenheit fixierter Positionen der Einzelmoleküle ist. In Kombination mit der Fluidität der Probe ist dies ein eindeutiger Indikator für LC-Phasen. Nach Integration der Beugungsbilder können die entsprechenden Röntgendiffraktogramme erhalten werden (q - bzw. 2θ -Scan).

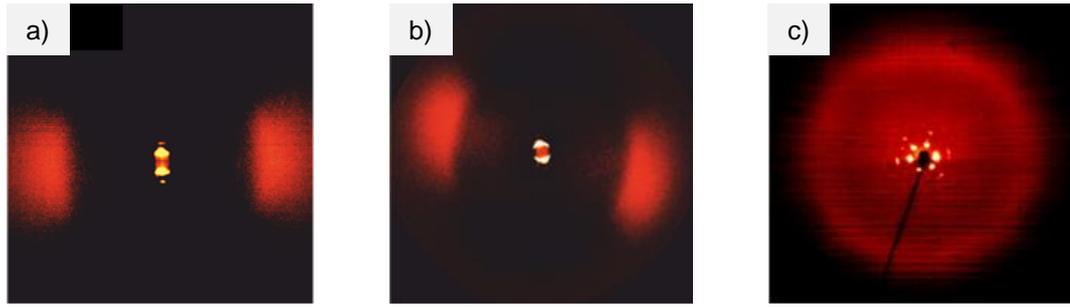


ABBILDUNG 7-8: Röntgenbeugungsbilder verschiedener flüssigkristalliner Mesophasen. a) Smektische A-Phase mit scharfem Schichtreflex und diffuser Weitwinkelstreuung. b) Smektische C-Phase mit antiparalleler Anordnung des Schichtreflexes und diffusem Reflex, was charakteristisch für eine vorliegende Neigung der Moleküle innerhalb der smektischen Schichten ist. c) Orientierte hexagonal kolumnare Mesophase. Die sechszählige Symmetrie der Kleinwinkelreflexe verdeutlicht die hexagonale Symmetrie der Einheitszelle.

Eine Indizierung der erhaltenen Kleinwinkeldiffraktogramme erfolgte anhand der charakteristischen d -Wert-Verhältnisse der Reflexe, sowie der Reflexions- und Auslöschungsbedingungen der jeweiligen Mesophase (Tabelle 7-1).

TABELLE 7-1: Charakteristische Reflexlage und Reflexionsbedingungen verschiedener Phasentypen.^[169]

Phasentyp	Symmetrie	Lage der Reflexe	Reflexionsbedingung
Smektisch	-	$d_{hk} = \frac{a}{(h+k)} = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5}$	Keine
	$p6mm$	$d_{hk} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{(h^2 + hk + k^2)}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{7}} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\sqrt{12}}$	Keine
	$p4mm$	$d_{hk} = \frac{a_{squ}}{\sqrt{(h^2 + k^2)}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{10}}$	Keine
kolumnar	$c2mm$	b	hk: $h+k = 2n$ h0: $h = 2n$ 0k: $k = 2n$
	$p4gm$	$d_{hk} = \frac{a_{squ}}{\sqrt{(h^2 + k^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{10}}$	h0: $h = 2n$ 0k: $k = 2n$
	$Ia\bar{3}d$	$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} = \frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{14}} : \frac{1}{\sqrt{16}}$	hkl: $h+k+l = 2n$ 0kl: $k, l = 2n$ hhl: $2h+l = 4n$ h00: $h = 4n$
kubisch	$Pm\bar{3}n$	$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{\sqrt{6}}$	hhl: $l = 2n$ h00: $h = 2n$
	$Im\bar{3}m$	$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{10}}$	hkl: $h+k+l = 2n$ 0kl: $k+l = 2n$ hhl: $l = 2n$ h00: $h = 2n$

^b Die d -Werte rechteckiger Gitter hängen stark von den ermittelten Gitterparametern a und b ab und stehen in keinem trivialen Verhältnis zueinander. a – Gitterparameter der ermittelten Einheitszelle.

Nematische Phasen zeigen lediglich diffuse Streuungen im Klein- und Weitwinkelbereich. Smektische Phasen zeichnen sich durch einen Schichtreflex im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Weitwinkelstreuung aus. Für kolumnare Mesophasen werden auf Grund der fehlenden Positionsfernordnung in die dritte Dimension nur zweidimensionale Gitter, welche mit Ebenengruppen veranschaulicht werden können, erhalten. Dreidimensionale kubische Mesophasen können durch Raumgruppen beschrieben werden.

Mit Hilfe der Reflex-Indizierung und der relativen Intensität der Reflexe ist es möglich eine direkte Abbildung der Elektronendichte (ED) zu generieren (Gleichung 2).

$$\rho_{hkl} = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (\text{Gleichung 2})$$

F_{hkl} bezeichnet den Strukturfaktor des Diffraktionspeaks mit der Indizierung (hkl). Normalerweise handelt es sich dabei um eine komplexe Zahl, welche jedoch in direkter Proportionalität zur gemessenen Intensität steht. K bezeichnet eine Konstante, welche unter anderem von der Intensität des Röntgenstrahls, sowie vom Probenvolumen abhängig ist.

$$I_{hkl} = K \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gleichung 3})$$

Durch die Quadrierung des Strukturfaktors (Gleichung 3) geht jedwede Information über dessen Vorzeichen verloren, was als Phasenproblem in der Röntgenbeugung bekannt ist. Aus diesem Grund ist eine direkte Zuordnung hoher bzw. niedriger Elektronendichte nicht möglich, weshalb die Gleichung 4 durch die Phase ϕ_{hkl} ergänzt wird.

$$\rho_{hkl} = \sum_{hkl} \sqrt{I_{hkl}} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky+lz)+\phi_{hkl}]} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Diese Gleichung vereinfacht sich für den Fall von zentrosymmetrischen Raum- und Ebenengruppen. Dies hat zur Folge, dass der Strukturfaktor nur reale Werte annehmen kann ($\phi_{hkl} = 0$ oder π). Für jeden Reflex resultieren demzufolge zwei Elektronendichtekarten (ED-Karten), je eine mit der Phase 0 und eine mit der Phase π . Aus diesem Grund können aus n Reflexen 2^n ED-Karten erhalten werden, wobei n die Anzahl der zur Berechnung herangezogenen Reflexe angibt. Die Kriterien für die Auswahl einer Elektronendichtekarte sollen im Folgenden beispielhaft anhand eines innerhalb dieser Arbeit vorgestellten Röntgendiffraktogramms näher erläutert werden. Bei der ausgewählten Mesophase handelt es sich um eine kolumnare Phase mit Dreieck- und Viereckwabenstruktur, $p6mm$ -Symmetrie und dodekagonaler Überstruktur (Col_{hexG} , siehe Abschnitt 5.1.1.2). Für die Rekonstruktion der ED-Karte werden hier zuerst die drei intensivsten Reflexe (21), (50) und (33) gewählt (Abb. 7-9). Anschließend wird eine Verfeinerung geeigneter ED-Karten durch „zumischen“ des nächst intensiveren (20)-Reflexes vorgenommen. Die Intensitäten der gewählten Reflexe sind in Tabelle 7-2 angegeben.

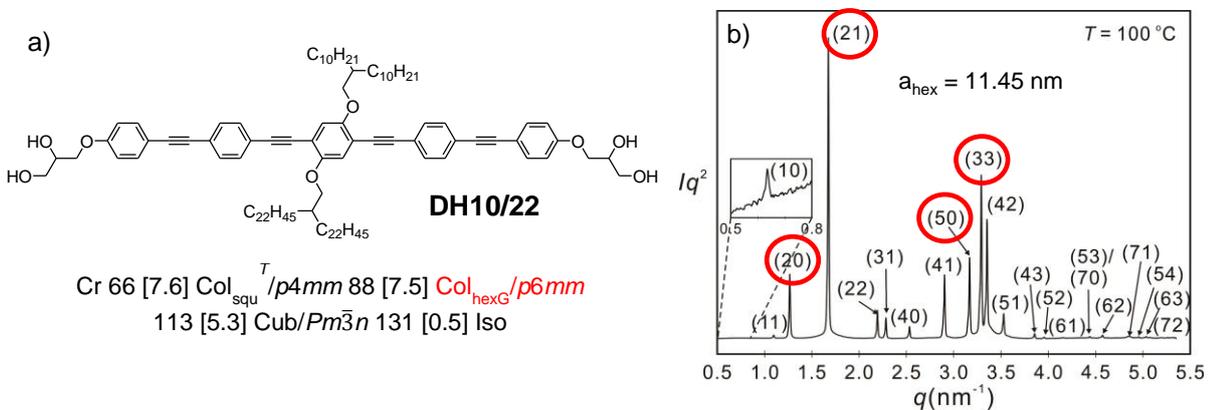


ABBILDUNG 7-9: a) Struktur und Mesophasenverhalten der Verbindung **DH10/22** und b) Diffraktogramm der Col_{hexG} LC-Phase bei 100 °C. Die zur Rekonstruktion der Elektronendichtekarten herangezogenen BRAGG-Reflexe sind rot markiert. Für eine detaillierte Auflistung der Reflexe mit entsprechender Phasenzuordnung siehe Tabelle 7-2 oder Tabelle An-3 im Anhang.

TABELLE 7-2: Vergleich der experimentellen und kalkulierten SAXS-Reflexe der Col_{hexG} Phase aus Abb. 7-9b.

(hk)	2θ (°)	q _{obs} (nm ⁻¹)	d _{obs} (nm)	d _{calc} (nm)	Δ	Multiplizität	Intensität
(20)	1.78	1.26	4.96	4.96	0.00	6	35.6
(21)	2.36	1.67	3.75	3.75	0.00	12	76.9
(50)	4.46	3.17	1.98	1.98	0.00	6	43.1
(33)	4.63	3.29	1.91	1.91	0.00	6	100

θ – Streuwinkel, q_{obs} – aus der Messung erhaltener Streuvektor, d_{obs} – aus der Messung erhaltener Abstand gleicher Netzebenen, d_{calc} – kalkulierter Abstand der Netzebenen, Δ – Differenz zwischen Experiment und Theorie.

Aus den drei intensivsten BRAGG-Reflexen (rot eingekreist in Abb. 7-9b) lassen sich gemäß 2ⁿ 8 verschiedene ED-Karten erhalten (Abb. 7-10). In allen Fällen repräsentieren dabei violett bis blaue Bereiche hohe, grüne mittlere und rote niedrige Elektronendichten.

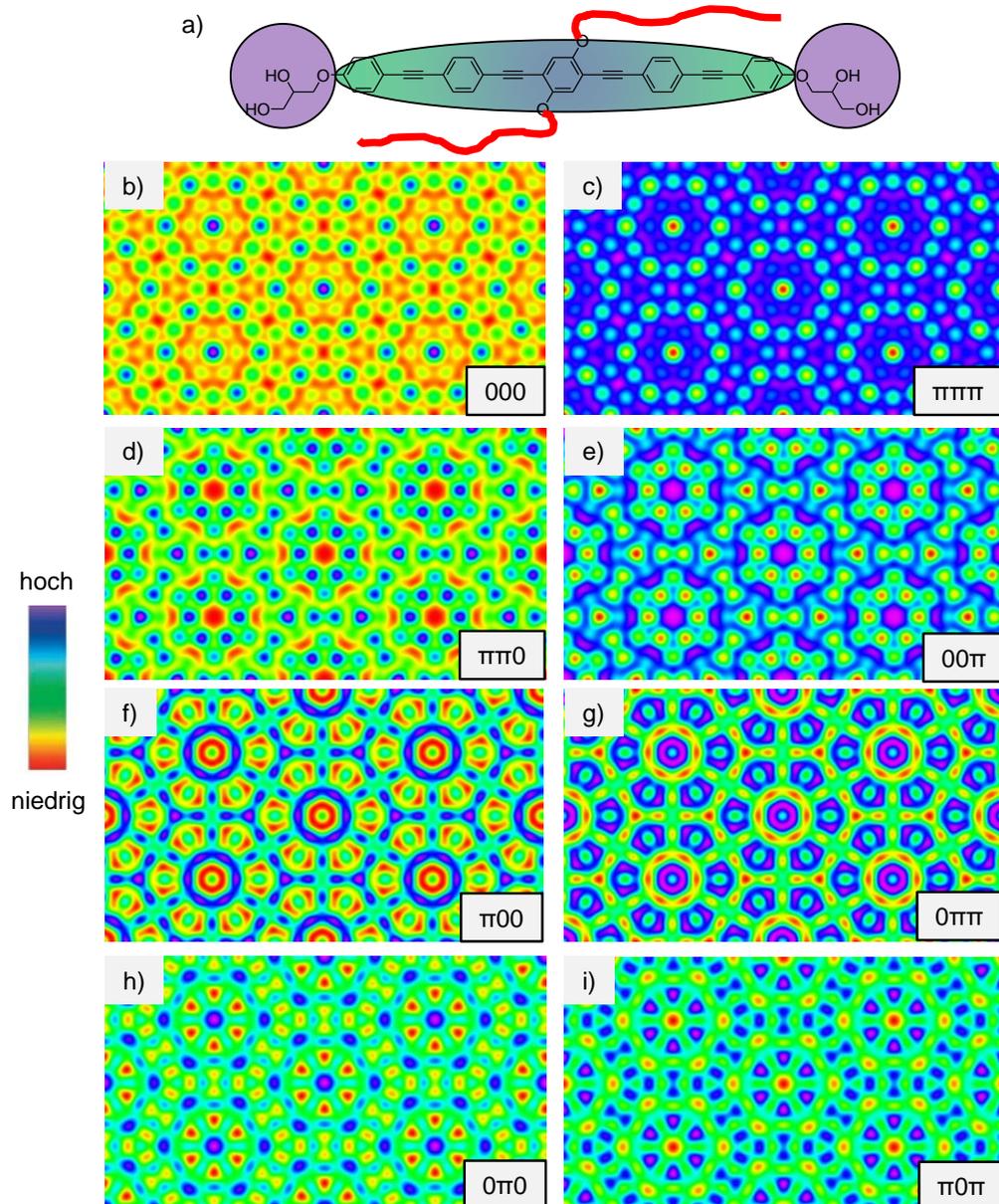


ABBILDUNG 7-10: a) Elektronendichte der einzelnen molekularen Segmente der untersuchten Bolapolyphile. b-i) Die aus den Kleinwinkelreflexen (21), (33) und (50) rekonstruierten Elektronendichteverteilungen mit verschiedener Phasenkombination. b) 000, c) πππ, d) ππ0, e) 00π, f) π00, g) 0ππ, h) π0π und i) π0π.

Die erhaltenen Elektronendichteverteilungen (Abb. 7-10b-i) weisen unterschiedlich große Bereiche der einzelnen Elektronendichten auf. Auf Grundlage der Elektronendichten der einzelnen molekularen Bestandteile (Abb. 7-10a) muss nun die am besten zutreffende Elektronendichteverteilung selektiert werden. Dabei lässt sich zunächst ganz Allgemein festhalten, dass die polaren Glycerol-Kopfgruppen die Segmente mit der höchsten Elektronendichte darstellen, jedoch den kleinsten Volumenanteil innerhalb des Moleküls einnehmen. Aus diesem Grund können ED-Karten mit einem großen Anteil hoher Elektronendichte, wie z.B. die Phasenkombination $\pi\pi\pi$ (Abb. 7-10c), bereits ausgeschlossen werden. Bereiche mittlerer Elektronendichte stellen die aromatischen Systeme der Bolapolyphile dar, welche zwei polare Kopfgruppen linear miteinander verknüpfen. Da bereits aus Vorarbeiten bekannt ist, dass der verwendete Verbindungstyp bevorzugt kolumnare Phasen mit Wabenstrukturen ausbildet, kann von einer parallelen Anordnung der Moleküle innerhalb der von den Elektronendichtekarten abgebildeten a^*,b^* -Ebene ausgegangen werden. Eine direkte Verknüpfung zweier elektronenreicher Bereiche über einen Bereich mit mittlerer Elektronendichte ist für die ED-Karten mit der Phasenkombination 00π (Abb. 7-10e) und $0\pi\pi$ (Abb. 7-10g) nicht gegeben, weshalb diese ebenfalls ausgeschlossen werden können. Für kürzere homologe Verbindungen ist bekannt, dass diese eine hexagonal kolumnare Phase mit Dreieckswabenstruktur ausbilden. Es ist also prinzipiell möglich, dass sich dieses Strukturelement auch in der untersuchten Phase wiederfindet. Dies trifft auf die Elektronendichtekarten mit der Phasenkombination 000 (Abb. 7-10b) und $0\pi0$ (Abb. 7-10h) zu, weshalb diese beiden genaueren Untersuchungen unterzogen werden.

Die Verfeinerung der Elektronendichtekarten mit der Phasenkombination 000 (Abb. 7-10b) und $0\pi0$ (Abb. 7-10h) erfolgt durch „zumischen“ des nächst intensiveren (20)-Reflexes. Für beide Phasenkombinationen ergeben sich jeweils zwei weitere Elektronendichtekarten (Abb. 7-11).

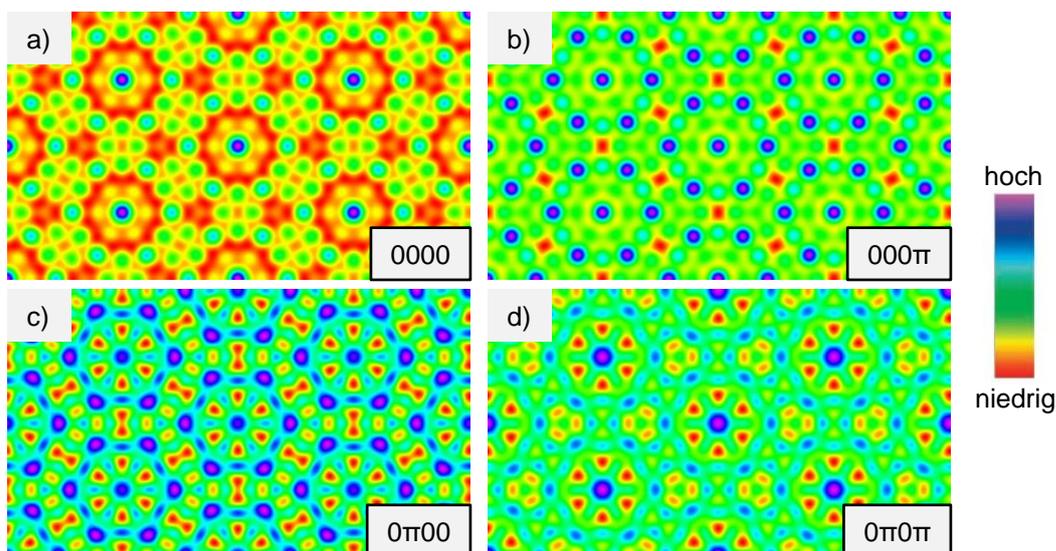


ABBILDUNG 7-11: Verfeinerung der Elektronendichteverteilungen der Phasenkombination 000 und $0\pi0$ durch „zumischen“ des (20)-Reflexes. Die erhaltenen Elektronendichtekarten weisen die Phasenkombinationen a) 0000 , b) 000π , c) $0\pi00$ und d) $0\pi0\pi$ auf.

Die Selektion der einzelnen Elektronendichteverteilungen erfolgt nach dem gleichen Prinzip, welches bereits oben angewandt wurde. So kann die Dichtekarte mit der Phasenkombination

0000 (Abb. 7-11a) auf Grund der geringen Elektronendichte zwischen zwei Bereichen hoher Elektronendichte (innerhalb der hexagonalen Cluster) ausgeschlossen werden. Aus dem gleichen Grund werden auch die Phasenkombinationen $0\pi00$ (Abb. 7-11c) und $0\pi0\pi$ als nicht zutreffend erachtet. Es verbleibt die ED-Karte mit der Phasenkombination 000π (Abb. 7-11b), zu welcher sich die molekulare Struktur gut zuordnen lässt (Abb. 7-12a). Somit wird für die Col_{hexG} -Phase eine Kombination aus Dreieck- und Viereckwaben erhalten, welche sich durch die „Zumischung“ weiterer Reflexe grundsätzlich bestätigen lässt (Abb. 7-12b). Es wird jedoch ersichtlich, dass bereits die drei bis vier intensivsten Reflexe zur Rekalkulation komplexer Elektronendichteverteilung ausreichen, um eine erste Näherung der Phasenstruktur zu erhalten.

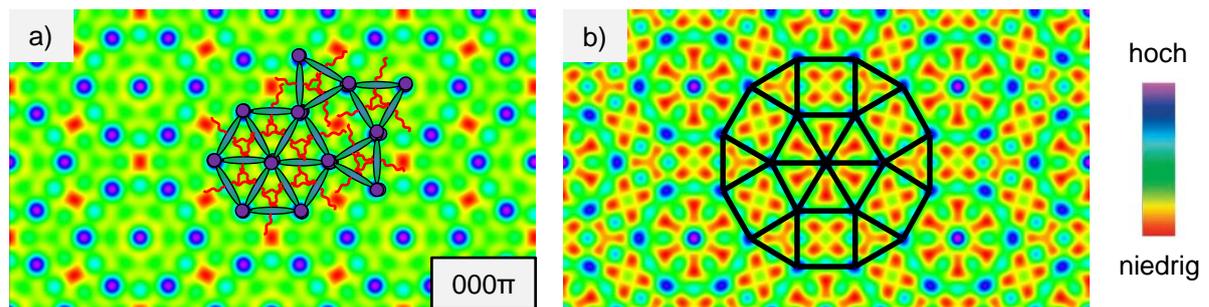


ABBILDUNG 7-12: a) Zuordnung der Moleküle zur selektierten Elektronendichtekarte mit der Phasenkombination 000π . b) Verfeinerte Elektronendichte nach Verwendung weiterer Reflexe (Phasenkombination siehe Tabelle An-3 im Anhang).

7.1.3.2 GISAXS-Methode

Die GISAXS-Methode (*grazing-incidence small-angle scattering*) ist eine besondere Form des Röntgenbeugungsexperimentes und eignet sich zur Untersuchung von dünnen Filmen selbstorganisierender Nanostrukturen. Im Gegensatz zum Röntgenbeugungsexperiment (Abschnitt 7.3.1.1.) werden beim GISAXS-Experiment, die von der Probe reflektierten Röntgenstrahlen detektiert. Dazu wird der Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung so gewählt, dass eine Totalreflexion dieser am Substrat stattfindet ($\theta < 3^\circ$, Abb. 7-13a). Auf Grund der Totalreflexion wird die Transmission des Röntgenstrahls durch die Probe verhindert und die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung verringert. Dadurch können gezielt die orientierten Strukturen an der Luft/Substrat-Grenzfläche untersucht werden.^[170-172] An der Probenoberfläche findet analog zum Röntgenbeugungsexperiment eine Diffraktion der Röntgenstrahlung statt. GISAXS-Experimente eignen sich somit zur genaueren Strukturanalyse und zur Bestätigung der aus Transmissionsexperimenten erhaltenen Strukturen.

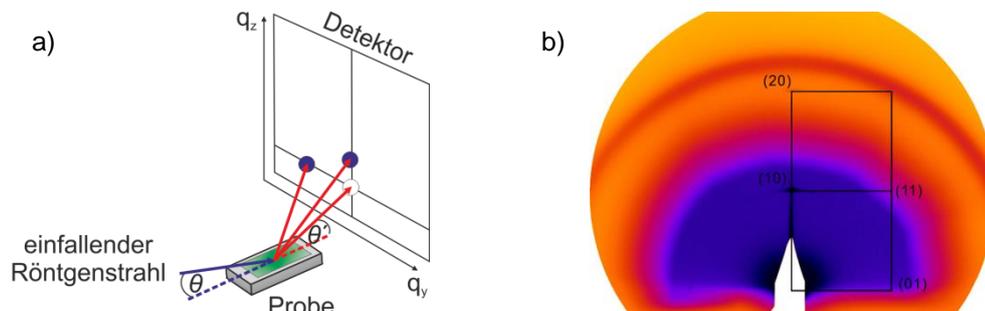


ABBILDUNG 7-13: a) Schematischer Aufbau des GISAXS-Experimentes zur Untersuchung dünner Filme. Blau dargestellt sind detektierte BRAGG-Reflexe, weiß entsprechend der Primärstrahlröhre b) Erhaltenes GISAXS-Streubild einer $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ LC-Phase mit quadratischer Wabenstruktur.

7.1.3.3 Durchführung der Röntgenmessungen

Die Durchführung der XRD-Messungen erfolgte durch Dr. Marko PREHM und Dr. Silvio POPPE, am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Die Probenpräparation erfolgte auf zwei Wegen. Zum einen wurden isotrope Proben in eine Glaskapillare (Firma HILGENBERG) gefüllt und anschließend bestrahlt. Eine weitere Methode bestand in der Untersuchung eines Materialtropfens. Dazu wurde die Probe auf einem Glasträger platziert, in den isotropen Zustand gebracht und anschließend langsam abgekühlt. Dadurch konnten teilweise orientierte Proben erhalten werden. Die Röntgendiffraktionen wurden mit einem Flächendetektor (*Vantec-500*, Firma BRUKER) detektiert. Die Auswertung der Röntgenstreubilder erfolgte mit der Software GADDS.

Die röntgenographischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung, sowie die GISAXS-Messungen, wurden von Prof. Dr. Feng LIU, State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University China, am *Shanghai Synchrotron* durchgeführt. Für die Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden die Proben zunächst in Kapillaren von 1 mm Durchmesser gefüllt, anschließend evakuiert und in einen Heiztisch, Fa. LINKAM, eingebracht. Als Heizmedium diente ein Silberblock, als Detektor ein *MarCCD*. Die Kalibrierung des Systems wurde durch die Messung von verschiedenen *n*-Alkanen und Silberbehenat durchgeführt. Auf Grund der deutlich höheren Intensität der Synchrotron-Röntgenstrahlung und der kürzeren Messzeiten konnten mit dieser Methode hoch komplexe und rasch kristallisierende Mesophasen untersucht werden.

7.1.4 Bestimmung von Molekülgeometrien und -parametern

Die Ermittlung der molekularen Abmessungen und der mesophasenspezifischen Parameter spielt eine wesentliche Rolle bei der Modellentwicklung.

7.1.4.1 Bestimmung der molekularen Abmessungen

Die Bestimmung der molekularen Ausdehnung erfolgte mit Hilfe sogenannter CPK-Modelle (*Space-Filling Modelle*). Dadurch konnten die Moleküle in ihren Dimensionen und in verschiedenen möglichen Konformationen dargestellt werden. Des Weiteren konnte eine exakte Analyse der molekularen Gestalt und die Ermittlung der molekularen Länge (L_{Mol}) vorgenommen werden. Für OPE-basierten Verbindungen ergab sich so in Abhängigkeit der Konformation der terminalen Glycerol-Kopfgruppen eine molekulare Länge von $L_{\text{Mol}} \approx 4.0 - 4.4$ nm. Die Länge des π -konjugierten Systems beträgt dabei in etwa 3.0 nm (Abb. 7-14a).

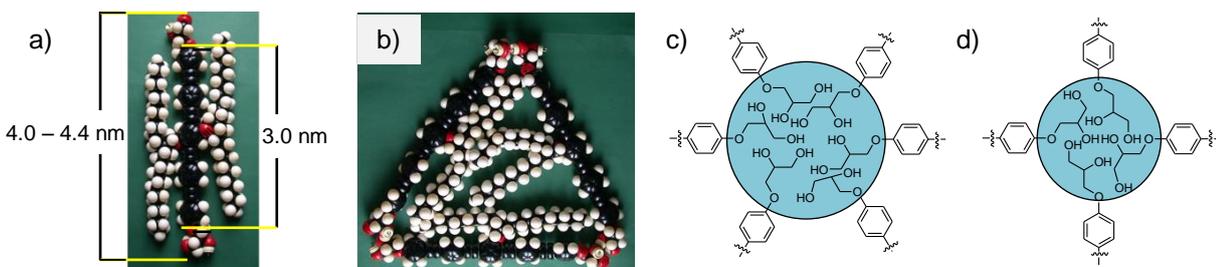


ABBILDUNG 7-14: a) Molekulare Abmessungen der OPE-basierten Bolapolyphile mit lateralen, verzweigten Alkylketten. b) Fragment der Col_{hex}-Phase mit Dreieckswabenstruktur. c) Valenz des polaren Knotens der Dreieckswabenstruktur mit 6 Glycerol-Einheiten. d) Valenz des polaren Knotens der quadratischen Wabenstruktur mit 4 Glycerol-Kopfgruppen. Anordnung der Glycerol-Kopfgruppen repräsentiert nicht die tatsächlich vorliegenden Bindungswinkel.

Mit Hilfe von L_{Mol} kann eine zusätzliche Bestätigung der molekularen Organisation, welche durch Röntgenmessungen bestimmt wurde, erhalten werden. So zeigt die Dreieckwabenstruktur im Allgemeinen Gitterparameter ($a_{\text{squ}} \approx 4.2 - 4.4 \text{ nm}$), welche im Bereich von L_{Mol} liegen (Abb. 7-14b), jedoch größer als die der $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ Phasen ($a_{\text{squ}} \approx 4.0 - 4.1 \text{ nm}$) mit quadratischen Waben sind. Dies ist im Wesentlichen auf die Valenz der polaren Säulen/Knoten der jeweiligen Wabenstrukturen zurückzuführen. Während innerhalb der quadratischen Wabenstrukturen 4 Moleküle die polaren Knoten bilden (Abb. 7-14d), liegen in der Dreieckwabenstrukturen 6 Glycerol-Einheiten je polarem Knoten vor (Abb. 7-14c). Die effektive molekulare Länge ($L_{\text{Mol,eff}}$) ist mesophasenspezifisch und kann anhand der Inversion von Δn , nach einem in Publikation D beschriebenen Verfahren, ermittelt werden.^[98]

7.1.4.2 Bestimmung der molekularen Volumina

Die Bestimmung der molekularen Volumina erfolgte nach den Kristallvolumeninkrementen von IMMIRZI und PERINI (Tabelle 7-3).^[120]

Tabelle 7-3: Ausgewählte Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI und PERINI.^[120]

Atomgruppe	Volumeninkrement (\AA^3)	Atomgruppe	Volumeninkrement (\AA^3)
-H	6.9	-O-	9.2
-C \equiv	15.3	-F	12.8
-CH<	17.9	-Cl	26.7
-CH ₂ -	24.8	Benzenring (nur C-Atome)	75.2
-CH ₃	31.7	-O-H...O	-2.6

Die angegebenen Volumina beziehen sich auf den kristallinen Zustand und müssen entsprechend für den flüssigkristallinen angepasst werden. Die Umrechnung der Molekülvolumina für die einzelnen Aggregatzustände erfolgte gemäß der Gleichung 5 unter Berücksichtigung der jeweiligen Packungsparameter der festen (0.7) und der flüssigen Phase (0.55).^[121] Zur Ermittlung des Volumens im flüssigkristallinen Zustand wurde das arithmetische Mittel beider Zustände gebildet (Gleichung 6).

$$V_{\text{liq}} = \frac{V_{\text{kr}} \cdot 0.7}{0.55} \quad (\text{Gleichung 5})$$

$$V_{\text{LC}} = \frac{V_{\text{kr}} + V_{\text{liq}}}{2} \quad (\text{Gleichung 6})$$

V_{kr} – Volumen des Moleküls im festen Zustand, V_{liq} – Volumen des Moleküls im flüssigen Zustand, V_{LC} – Volumen des Moleküls im flüssigkristallinen Zustand.

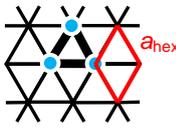
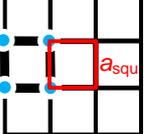
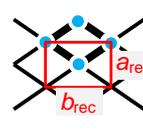
7.1.4.3 Bestimmung des Zellvolumens und der Molekülanzahl je Einheitszelle

Kolumnare Phasen mit Wabenstruktur zeichnen sich vor allem durch eine definierte Geometrie und eine regelmäßige Anordnung der Zylinderwaben aus. Mit Hilfe der kristallographischen Einheitszellen können so strukturelle Parameter, wie das Zellvolumen (V_{Zelle}) und die Anzahl der Moleküle je Einheitszelle (n_{Zelle}), berechnet werden. Grundlage dafür sind entsprechende mathematische Beziehungen, welche sich je nach Form der Waben, sowie der Einheitszelle ergeben (Tabelle 7-4 und 7-5). Auf Basis der Gitterparameter und der

Höhe der Einheitszelle h , welche aus dem Maximum der Weitwinkelstreuung erhalten werden kann, können so die mesophasenspezifischen Parameter berechnet werden.

Die Bestimmung der Molekülanzahl pro Einheitszelle (n_{Zelle}) wird aus der Division des Volumens der Einheitszelle durch das Volumen des Moleküls (V_{mol} , kalkuliert nach IMMIRZI und PERINI, siehe Abschnitt 7.1.4.2) erhalten. Anschließend kann für die kolumnaren Phasen die Anzahl der Moleküle je Kolumnenwand (n_{Wand}), für die entsprechenden kubischen Phasen die Anzahl der Moleküle je Bündel ($n_{Bündel}$), berechnet werden. Wichtig für diese Kalkulationen ist dabei die Anzahl der Kolumnenwände je Einheitszelle. Für die Col_{hex} LC-Phasen mit Dreieckswaben ergeben sich drei Kolumnenwände je Einheitszelle, für die Col_{squ} -Phasen mit quadratischer Wabenstruktur hingegen nur zwei (Tabelle 7-4).

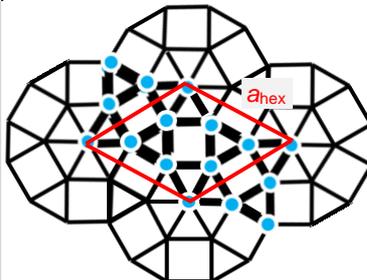
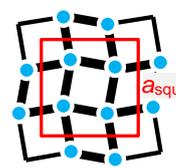
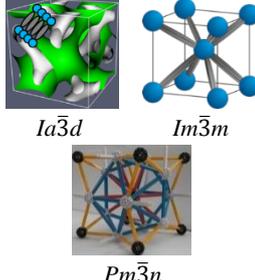
TABELLE 7-4: Bestimmung der molekularen Parameter für verschiedene Wabenstrukturen.

Phasentyp	$Col_{hex}/p6mm$ Dreieckswaben	$Col_{squ}/p4mm$ Quadratische Waben	$Col_{rec}/c2mm$ Rhombische Waben
Struktur			
Volumen der Einheitszelle	$V_{EZ} = (3^{1/2}/2) \cdot a_{hex}^2 \cdot h$	$V_{EZ} = a_{squ}^2 \cdot h$	$V_{EZ} = a_{rec} \cdot b_{rec} \cdot h$
Molekül-anzahl	• pro Zelle	$n_{EZ} = V_{EZ}/V_{Mol}$	$n_{EZ} = V_{EZ}/V_{Mol}$
	• pro Kolumnenwand	$n_{Wand} = n_{EZ}/3$	$n_{Wand} = n_{EZ}/4$

a_{hex} , a_{squ} , a_{rec} , b_{rec} – Gitterparameter der jeweiligen Einheitszellen. h – Höhe der Einheitszelle. V_{EZ} – Volumen der Einheitszelle. V_{Mol} – Volumen des Moleküls, erhalten aus den Kristallvolumina nach IMMIRZI und PERINI.^[120] n_{EZ} – Molekülanzahl innerhalb der Einheitszelle. n_{Wand} – Molekülanzahl je Kolumnenwand.

Unabhängig von der Komplexität der Phasenstruktur lässt sich n_{Wand} für alle Typen kolumnarer Wabenstrukturen und kubischer Phasen bestimmen. Ausschlaggebend ist dabei lediglich die Anzahl der Kolumnenwände je Einheitszelle bzw. der Bündel je kubischer Einheitszelle (Tabelle 7-5).

TABELLE 7-5: Bestimmung der molekularen Parameter für komplexere Wabenstrukturen und kubische Phasen.

Phasentyp	$Col_{hexG}/p6mm$ Dreiecke + Quadrate	$Col_{squ}/p4gm$ Quadrate + Rhomben	Cub ($Ia\bar{3}d, Im\bar{3}m, Pm\bar{3}n$)
Struktur			
Volumen der Einheitszelle	$V_{EZ} = (3^{1/2}/2) \cdot a_{hex}^2 \cdot h$	$V_{EZ} = a_{squ}^2 \cdot h$	$V_{EZ} = a_{cub}^3$
Molekül-anzahl	• pro Zelle	$n_{EZ} = V_{EZ}/V_{Mol}$	$n_{EZ} = V_{EZ}/V_{Mol}$
	• pro Kolumnenwand	$n_{Wand} = n_{EZ}/18$	$n_{Wand} = n_{EZ}/8$
			<u>Moleküle je Bündel:</u> $Im\bar{3}m$: $n_{Bündel} = n_{EZ}/18$ $Pm\bar{3}n$: $n_{Bündel} = n_{EZ}/52$

Tabellenunterschrift analog zu Tabelle 7-4. a_{cub} – Gitterparameter der jeweiligen kubischen Phase. $n_{Bündel}$ – Anzahl der OPE-Segmente je bündelförmigem Aggregat der kubischen Phase.

7.1.4.4 Bestimmung des Neigungswinkels der OPE-Stäbchen in kolumnaren Phasen

Innerhalb dieser Arbeit weisen einige kolumnare Phasen geneigte Organisationen der π -konjugierten Stäbchen innerhalb der Kolumnenwände auf. Dies führt zur Ausbildung kleinerer Gitterparameter bzw. einer Verzerrung der Mesophasensymmetrie im Vergleich zu analogen Phasen mit nichtgeneigter Anordnung. Die Neigung der Moleküle kann dabei durch die Winkel φ (Winkel gegenüber der Kolumnenlängsachse) und β (Winkel gegenüber der Normalen der Kolumnenlängsachse) beschrieben werden und ist direkt mit dem Vorzeichen von Δn verknüpft (Abb. 7-5, siehe Abschnitt 7.1.2). Beispielhaft ist die Kalkulation des Tiltwinkels β anhand der quadratischen Wabenstruktur mit geneigter Organisation der Mesogene innerhalb der Kolumnenwände ($\text{Col}_{\text{squ}}^T$ -Phase) gezeigt.

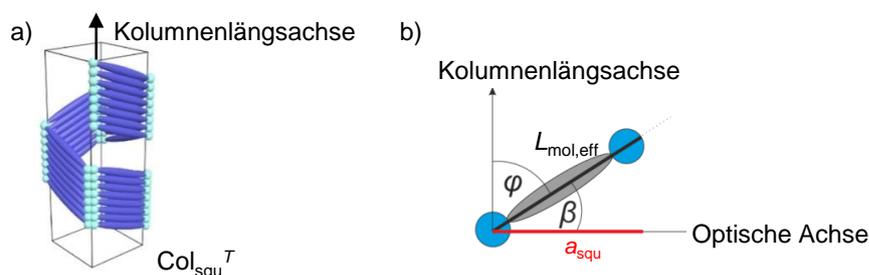


Abbildung 7-15: Illustration der Tiltwinkel φ und β , welche bei kolumnaren Phasen mit geneigter Anordnung der π -Systeme in den Wänden ausgebildet werden. a) Darstellung der Struktur einer Kolumne der $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ -Phase. b) Analyse der geneigten Anordnung und Zuordnung der jeweiligen Parameter und Winkel.

Der zwischen Molekül und der Normalen zur Kolumnenlängsachse eingeschlossene Winkel β wird als Tiltwinkel bezeichnet und kann gemäß der Gleichung 7 berechnet werden. $L_{\text{Mol,eff}}$ kann mit Hilfe der Inversion von Δn berechnet werden. Details dazu sind in Publ. D aufgeführt.^[98]

$$\cos \beta = \frac{a_{\text{squ}}}{L_{\text{Mol,eff}}} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Durch die Neigung der OPE-Stäbchen muss die Höhe der Einheitszelle h , welche dem Maximum in der Weitwinkelstreuung entspricht, angepasst werden, da sich der Abstand h_{tilt} zwischen zwei benachbarten aromatischen Systemen erhöht (Abb. 7-16). Dies kann gemäß Gleichung 8 erfolgen.

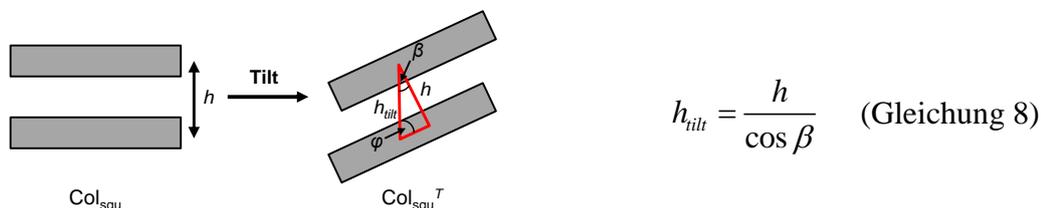


ABBILDUNG 7-16: Vergrößerung der Höhe der Einheitszelle, welche durch die einsetzende Neigung der π -konjugierten Stäbchen verursacht wird. Die Höhe h lässt sich aus dem Maximum der Weitwinkelstreuung erhalten. Dargestellt ist jeweils die Seitenansicht auf eine Kolumnenwand (Blickrichtung senkrecht zur Kolumnenlängsachse).

7.1.5 Bestimmung des elektrostatischen Oberflächenpotentials

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden von Dr. Christoph KERZIG, Institut für Organische Chemie, MLU Halle-Wittenberg, mit *Gaussian 09* durchgeführt.^[173]

DFT Kalkulationen wurden mit dem B3LYP functional und dem 6-31G Basisset ausgeführt und die erhaltenen Molekülgeometrien mittels Frequenzanalyse optimiert. Basierend darauf wurde das elektrostatische Oberflächenpotential berechnet.

7.1.6 UV-VIS Absorptions- und Emissionsmessungen

Die Messung der Absorptions- bzw. Emissionsspektren wurde in Kooperation mit Dr. Christoph KERZIG, Institut für Org. Chemie, MLU Halle-Wittenberg durchgeführt. Alle Absorptions- und Emissionsspektren wurden im Gleichgewichtszustand an einem SHIMADZU UV-1800 Spektrophotometer und einem PERKIN-ELMER LS 50B Spektrometer aufgenommen. Dabei diente absolutes THF (Reinheit > 99.9%) als Lösungsmittel.

Für die Absorptionsspektren wurden Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ M und $2 \cdot 10^{-6}$ M verwendet. Es wurden weder Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen-Gesetz, noch Veränderungen der Gestalt des Absorptionsspektrums beobachtet.

Für die Fluoreszenzspektren wurden, bedingt durch die hohe Fluoreszenz der Proben, hoch verdünnte Lösungen verwendet ($c < 1 \cdot 10^{-6}$ M).

Um fluoreszierende Verunreinigungen des Lösungsmittels auszuschließen, wurden entsprechende Kontrollexperimente durchgeführt. Das Fluoreszenzspektrometer wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode kalibriert.^[174]

7.2 Synthetischer Teil

An dieser Stelle sind die experimentellen und analytischen Daten der nicht veröffentlichten bolapolyphilen Verbindungen **A – E** zusammengefasst. Die Daten der Vorstufen sind im Anhang und die analytischen Daten der bereits publizierten Verbindungen in den entsprechenden Publikationsanhängen der Publikationen **A – D** zu finden.

7.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet^[175]. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße: 0.04 – 0.063 mm) der Firmen MERCK und MACHEREY-NAGEL verwendet. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. MERCK) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht der Wellenlängen 254 nm bzw. 332 nm. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die reinen, nach Destillation bzw. Umkristallisation, erhaltenen Substanzmengen und sind nicht optimiert.

7.2.2 Identifizierung der Verbindungen

Die Identität der Verbindungen wurde durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Geräten VARIAN GEMINI 2000 und UNITY INOVA 500 sichergestellt. Falls nicht anders vermerkt wurden alle Messungen bei 27 °C durchgeführt, wobei Tetramethylsilan (TMS) als Standard diente. Für die Auswertung der NMR-Spektren stand *MestReNova* 6.0.2 von MESTRELAB zur Verfügung. Die Signalmultiplizitäten wurden durch folgende Symbole zum Ausdruck gebracht: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von

Dubletts), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett), br (breites Signal) und pt (pseudotriplett). Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden ausschließlich ausgewählte, charakteristische Signale zugeordnet.

Schmelzpunkte wurden am BOETIUS-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die elementare Zusammensetzung der Zielverbindungen wurde am Gerät CHNS-932, Fa. LECO Co., ermittelt.

Massenspektroskopische Analysen wurden am Gerät HR-ESI-TOF (Fa. BRUKER) durchgeführt. Die Proben wurden dazu in THF (1 mg/mL) gelöst und mit LiCl (0.1 mg/mL) versetzt.

7.2.3 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

Chemikalie	Firma	Chemikalie	Firma
1) Solketal	<i>Sigma-Aldrich</i>	16) <i>n</i> -Bromoctan	<i>Sigma-Aldrich</i>
2) 4-Bromphenol	<i>Sigma-Aldrich</i>	17) <i>n</i> -Bromdecan	<i>Sigma-Aldrich</i>
3) Triisopropylsilylchlorid	<i>Sigma-Aldrich</i>	18) <i>n</i> -Bromdodecan	<i>Sigma-Aldrich</i>
4) Ethinyltrimethylsilan	<i>Sigma-Aldrich</i>	19) <i>n</i> -Bromtetradecan	<i>Sigma-Aldrich</i>
5) 1,2-Difluorobenzen	<i>abcr</i>	20) <i>n</i> -Bromhexadecan	<i>Sigma-Aldrich</i>
6) <i>n</i> -Bromethan	<i>VEB Apolda</i>	21) <i>n</i> -Bromoctadecan	<i>abcr</i>
7) <i>n</i> -Brombutan	<i>VEB Apolda</i>	22) <i>n</i> -Bromeicosan	<i>Sigma-Aldrich</i>
8) <i>n</i> -Bromhexan	<i>VEB Apolda</i>	23) <i>n</i> -Bromdocosan	<i>abcr</i>
9) (4-Iodophenylethinyl)-trimethylsilan	<i>Sigma-Aldrich</i>	24) 3,5-Difluoro-4-iodobenzen	<i>abcr</i>
10) Iodopentafluorobenzen	<i>Sigma-Aldrich</i>	25) 3-Fluoro-4-iodobenzen	<i>Sigma-Aldrich</i>
11) 4-Bromo-2-fluorophenol	<i>abcr</i>	26) 4-Bromo-2,3-difluorophenol	<i>abcr</i>
12) 4-Bromo-3-fluorophenol	<i>abcr</i>	27) 4-Bromo-2-chlorophenol	<i>abcr</i>
13) 3,5-Difluoro-4-iodophenol	<i>abcr</i>	28) 2,6-Difluoro-4-iodobenzen	<i>abcr</i>
14) 4-Bromo-2,6-difluorophenol	<i>abcr</i>	29) 1,4-Dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzen	<i>Sigma-Aldrich</i>
15) 2-Fluoro-4-iodobromobenzen	<i>abcr</i>	30) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	<i>Sigma-Aldrich</i>

Folgende Chemikalien standen bereits im Arbeitskreis zur Verfügung:

- 1) *n*-Bromotetracosan
- 2) 2-Hexylmalonsäurediethylester
- 3) 2-Octylmalonsäuredimethylester
- 4) 2-Decylmalonsäurediethylester
- 5) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

7.2.4 Arbeitsvorschriften

Die aufgeführten Synthesvorschriften wurden der angegebenen Literatur entnommen und entsprechend angepasst. Die Synthese der bereits veröffentlichten Verbindungen ist in den entsprechenden *Supporting Information* der Veröffentlichungen A – D nachzulesen.^[95-98]

7.2.4.1 AAV 1: Ethersynthese nach WILLIAMSON^[103]

Das entsprechende Phenol (1 Äqu.) wird mit dem entsprechenden Alkylbromid (1.1 Äqu je phenolische OH-Gruppe), Kaliumcarbonat (5 Äqu) und Tetrabutylammoniumiodid in DMF (10 mL je mmol Phenol) vorgelegt und 24h bei 150 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt, mit H₂O und DCM versetzt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wird noch zweimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinten org. Extrakte werden mit LiCl-Lsg., H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet, das LM abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.2 AAV 2: Kreuzkupplung nach SONOGASHIRA^[111]

Die Reaktion ist unter einer Argonatmosphäre durchzuführen.

Das entsprechende Arylhalogenid (1 Äqu.) wird zusammen mit dem entsprechenden Acetylid (1.1 Äqu. je Halogenid) in absolutiertem Triethylamin (5 mL je mmol Arylhalogenid) gelöst und für 30 min. mit Argon entgast. Anschließend wird das Katalysatorsystem aus Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (3 mol-%) und Kupfer(I)-iodid (2 mol-%) zugesetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das LM abdestilliert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.3 AAV 3: Schützung von Phenolen mit Triisopropylsilylchlorid^[176]

Das entsprechende Phenol (1 Äqu.) wird zusammen mit Triisopropylsilylchlorid (1.3 Äqu. je phenolischer OH-Gruppe) und Imidazol (2,5 Äqu.) in DCM (1 mL je mmol Phenol) gelöst und 12h bei RT gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das LM abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.4 AAV 4 :Entschützung von Silylschutzgruppen

a) Entfernung von Trimethylsilylschutzgruppen

Variante A: mit Kaliumcarbonat^[75]

Das entsprechende TMS-geschützte Acetylderivat (1 Äqu.) wird in DCM/MeOH (2:1, 5 mL je mmol TMS) gelöst und nach Zugabe von Kaliumcarbonat (5 Äqu.) bei RT gerührt. Das Ende der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch bestimmt. Durch Zusatz von Wasser wird die Reaktion beendet. Die Phasen werden anschließend getrennt und die wässr. Phase mit DCM extrahiert (2 x 50 mL). Die vereinigten org. Extrakte werden mit Wasser und NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird abdestilliert und das erhaltene Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Variante B: mit methanolischer KOH-Lösung^[75]

Das entsprechende TMS-geschützte Acetylderivat (1 Äqu.) wird in THF (5 mL je mmol TMS) gelöst und anschließend mit einer 0.5 M methanolischen NaOH-Lsg. versetzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das LM abdestilliert, der Rückstand in H₂O/DCM aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wird noch zweimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinten org. Extrakte werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird abdestilliert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

b) Entfernung von Triisopropylsilylschutzgruppen^[117]

Das entsprechende TiPS-geschützte Phenol (1 Äqu.) wird in THF (20 mL je mmol geschütztes Phenol) gelöst und anschließend erfolgt die Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (1.3 Äqu.). Es wird 1h bei RT gerührt, wobei die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird Wasser und DCM zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wird noch zweimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser und NaCl-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.5 AAV 5: Darstellung der verzweigten Malonsäureester^[104]

Die entsprechende Menge Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 1.3 Äqu. pro acidem Wasserstoffatom) wird zunächst in DMF (5 mL je mmol NaH) suspendiert. Malonsäurediethylester (1 Äqu.) oder der entsprechend einfach substituierte Malonsäurediester wird unter Eiskühlung zugetropft und nach vollständiger Zugabe noch 10 min. unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 20 °C erwärmt, das entsprechende *n*-Alkylbromid (1.3 Äqu. pro abstrahiertem Wasserstoffatom) zugefügt und über Nacht bei RT gerührt. Durch langsame Zugabe von Wasser unter Eiskühlung (Vorsicht Gasentwicklung!) erfolgt die Beendigung der Reaktion. Diethylether wird zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (2 x 50 mL). Die vereinten org. Phasen werden mit LiCl-Lsg. (ges.), Wasser und NaCl-Lsg. (ges.) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.6 AAV 6: Dealkoxycarboxylierung^[105]

Der entsprechende alkylsubstituierte Malonsäurediester (1 Äqu.) wird zusammen mit Lithiumchlorid (1.3 Äqu.) und Wasser (1.3 Äqu.) in DMSO (50 mL) vorgelegt und 24h bei 200 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt, Wasser und Diethylether zugesetzt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert (2 x 50 mL) und die vereinten org. Phasen mit Wasser und NaCl-Lsg. gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet, das LM abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.7 AAV 7: Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid^[106]

Lithiumaluminiumhydrid (1.3 Äqu.) wird in einem Rundkolben vorgelegt und in absolutem Et₂O (5 mL je mmol LiAlH₄) suspendiert. Anschließend wird das in Et₂O gelöste, alkylsubstituierte Carbonsäureesterderivat (1 Äqu.) langsam zur LiAlH₄-Suspension getropft (Vorsicht Gasentwicklung!). Es wird 6h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt der vorsichtige Zusatz von Wasser unter Eiskühlung. Durch die Zugabe von verdünnter Schwefelsäure (25%ig) werden während der Reaktion gebildete Aluminate zerstört. Im Anschluss werden die Phasen getrennt, die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert (2 x 50 mL) und die vereinten org. Phasen mit Na₂S₂O₃-Lsg, Wasser und NaCl-Lsg. gewaschen. Im Anschluss wird über Na₂SO₄ getrocknet, das LM abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert.

7.2.4.8 AAV 8: Bromierung von primären Alkoholen mit HBr^[107]

Der entsprechende primäre Alkohol (1.3 Äqu.) wird mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Spatelspitze) und Schwefelsäure (1 mL) in Bromwasserstoffsäure (30 mL, 48%ige Lösung in Wasser) vorgelegt und 6h bei 100 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden Wasser und Et₂O zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässr. Phase noch dreimal mit je 50 mL Et₂O ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Extrakte werden mit Wasser und NaCl-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das LM abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.9 AAV 9: Iodierung von Hydrochinonethern

a) Iodierung mit elementarem Iod in Essigsäure^[177]

Der entsprechende Hydrochinondiether (1 Äqu.) wird mit Iod (1.3 Äqu) und Kaliumiodat (0.5 Äqu.) versetzt und in einer Mischung aus konz. Essigsäure (30 mL), Schwefelsäure (1 mL) und Wasser (5 mL) gelöst. Anschließend wird für 6h am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt, mit Na₂S₂O₃-Lsg. versetzt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wird anschließend mit Ethanol gewaschen und aus EtOH/H₂O umkristallisiert.

b) Iodierung mit Hilfe von hypervalentem Iod^[109]

Der entsprechende Hydrochinondiether (1 Äqu.) wird zusammen mit elementarem Iod (1,1 Äqu.) und [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzen (1.1 Äqu.) in DCM (50 mL) vorgelegt und 6h am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Iod mit Na₂S₂O₃-Lsg. vernichtet, die Phasen getrennt und die wässr. Phase noch je zweimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit H₂O und NaCl-Lsg. gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet, das LM abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.2.4.10 AAV 10: Abspaltung von Benzylschutzgruppen durch Hydrogenolyse^[108]

Das Benzyl-geschützte Phenolderivat wird zunächst in THF (5 mL je mmol Phenol) oder 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon entgast. Anschließend wird der Hydrierkatalysator (Pd/C

mit 10 Gew.-% Pd oder Pd(OH)₂/C mit 20 Gew.-% Pd(OH)₂) zugegeben und die Reaktionslösung unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert, das LM abdestilliert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereingt.

7.2.4.11 AAV 11: Entfernen von Isopropylidenschutzgruppen^[116]

Das entsprechende Acetonid wird mit katalytischen Mengen PPTS versetzt und in einem Gemisch aus THF und Methanol (1:1, 60 mL) gelöst. Es wird 20h bei 55 °C gerührt, wobei die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird das LM abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

7.3 Analytische Daten der Bolapolyphile A – E

7.3.1 Verbindungen mit lateralen, linearen *n*-Alkylketten – AHm

1,4-Didocosyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AH22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

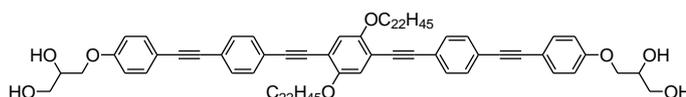
Ansatzgrößen:

AH22A

PPTS

MeOH

THF



220 mg, 0.16 mmol

Spatelspitze

30 mL

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 95 mg (0.07 mmol, 45% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₂₂O₈, *M* = 1306.91 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.81 – 7.75 (m, 4H, Ar-H), 7.73 – 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.54 (m, 2H, –OCH–), 4.52 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.15 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.96 – 1.86 (m, 4H, –CH₂–), 1.69 – 1.59 (m, 4H, –CH₂–), 1.48 – 1.21 (m, 72H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.86 (–OCH₂–), 152.92 (–OCH₂–), 132.17 (C_{Ar}–H), 130.63 (C_{Ar}–H), 130.56, 116.13, 116.09, 113.98, 113.77, 113.16, 113.14, 94.02 (–C≡C–), 91.26 (–C≡C–), 87.72 (–C≡C–), 87.12 (–C≡C–), 69.91 (HOCH₂–), 69.66 (–OCH₂–), 68.36, 62.83 (–OCH₂–), 30.70 (–CH₂–), 28.59, 28.49, 28.26, 28.18, 25.03, 21.51, 12.85 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₂₂O₈Li, 1313.929; gef. 1313.933. **EA:** ber. für C₈₈H₁₂₂O₈·H₂O [%]: C 79.71, H 9.43; gef. C 79.53, H 9.32.

1,4-Ditetracosyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AH24)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

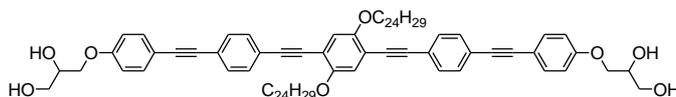
Ansatzgrößen:

AH24A

PPTS

MeOH

THF



180 mg, 0.12 mmol

Spatelspitze

30 mL

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF
Ausbeute: 123 mg (0.09 mmol, 75% d. Th.), gelblicher Feststoff
Analytik: C₉₂H₁₃₀O₈, *M* = 1362.98 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.81 – 7.75 (m, 4H, Ar-H), 7.74 – 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.09 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.54 (m, 2H, –OCH–), 4.52 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.15 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.96 – 1.85 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.58 (m, 4H, –CH₂–), 1.51 – 1.14 (m, 80H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.11 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}–H), 131.82 (C_{Ar}–H), 131.74, 117.28, 115.17, 114.96, 114.35, 95.21 (–C≡C–), 92.44 (–C≡C–), 88.91 (–C≡C–), 88.31 (–C≡C–), 71.11 (HOCH₂–), 70.85 (–OCH₂–), 69.54, 64.03 (–OCH₂–), 31.89 (–CH₂–), 29.80, 29.78, 29.68, 29.45, 29.37, 26.22, 22.70, 14.04 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₉₂H₁₃₀O₈Li, 1369.992; gef. 1369.992. **EA:** ber. für C₉₂H₁₃₀O₈·H₂O [%]: C 79.95, H 9.63; gef. C 79.91, H 9.68.

7.3.2 Verbindungen mit verschiedenen Fluorierungsmustern im äußeren Ring – AF_{*m*}

1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis[4-[3-fluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AF₃18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

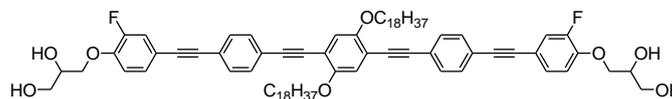
Ansatzgrößen:

AF₃18A

PPTS

MeOH

THF



240 mg, 0.18 mmol

Spatelspitze

30 mL

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF
Ausbeute: 168 mg (0.14 mmol, 76% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff
Analytik: C₈₀H₁₀₄F₂O₈, *M* = 1230.77 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.82 – 7.77 (m, 4H, Ar-H), 7.74 – 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (s, 2H, Ar-H), 7.49 – 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (ddd, ³J_{H,F} = 8.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 – 7.23 (m, 2H, Ar-H), 4.64 – 4.56 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.54 – 4.46 (m, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.15 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.98 – 1.84 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.58 (m, 4H, –CH₂–), 1.51 – 1.17 (m, 56H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -133.28 – -133.41 (m, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 152.94 (–OCH₂–), 150.87 (d, ¹J_{C,F} = 246.2 Hz, C_{Ar}), 147.31 (d, ³J_{C,F} = 10.6 Hz, C_{Ar}), 130.66, 127.55, 127.51, 118.02 (d, ²J_{C,F} = 19.7 Hz, C_{Ar}), 116.10, 114.07 (d, ⁴J_{C,F} = 8.3 Hz, C_{Ar}), 113.82 (d, ⁵J_{C,F} = 2.4 Hz, C_{Ar}), 113.15 (C_{Ar}), 93.96 (–C≡C–), 89.93 (–C≡C–), 87.88 (–C≡C–), 87.62 (–C≡C–), 78.34 (–OCH₂–), 70.69, 69.80, 68.37, 62.72 (–OCH₂–), 30.70 (–CH₂–), 28.61, 28.58, 28.57, 28.50, 28.27, 28.25, 28.19, 25.04, 21.51, 12.85 (–CH₃) ppm. **EA:** ber. für C₈₀H₁₀₄F₂O₈·H₂O [%]: C 76.89, H 8.55; gef. C 76.93, H 8.54.

1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis[4-[3,5-difluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AF₃₅18)

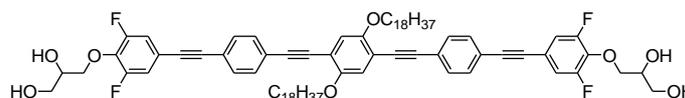
Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF₃₅18A

PPTS

MeOH



400 mg, 0.29 mmol

Spatelspitze

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF
Ausbeute: 168 mg (0.11 mmol, 72% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff
Analytik: C₈₈H₁₁₄F₈O₈, *M* = 1450.84 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.83 – 7.77 (m, 4H, Ar-H), 7.74 – 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (s, 2H, Ar-H), 4.94 – 4.86 (m, 2H, –OCH₂–), 4.85 – 4.76 (m, 2H, –OCH₂–), 4.61 – 4.53 (m, 2H, –OCH–), 4.26 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.16 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.99 – 1.86 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.59 (m, 4H, –CH₂–), 1.52 – 1.18 (m, 72H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -139.82 – -139.97 (m, Ar-F), -158.01 – -158.18 (m, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 154.18 (–OCH₂–), 132.15 (C_{Ar}-F), 131.89 (C_{Ar}-H), 124.81, 121.83, 117.28, 114.31 (C_{Ar}), 99.97 (–C≡C–), 94.95 (–C≡C–), 89.63 (–C≡C–), 77.58 (HOCH₂–), 76.40, 71.73, 69.56, 63.53 (–OCH₂–), 31.90 (–CH₂–), 29.80, 29.70, 29.48, 29.43, 29.39, 26.24, 22.71, 14.05 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₁₄F₈O₈Li, 1457.854, gef. 1457.855. **EA:** ber. für C₈₈H₁₁₄F₈O₈·H₂O [%]: C 71.91, H 7.95; gef. C 71.58, H 7.70.

7.3.3 Verbindungen mit verschiedenen Fluorierungsmustern im inneren Ring – AF'₂m

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2-fluorophenylethynyl}benzen (AF'₂12)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF'₂12A

240 mg, 0.21 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 136 mg (0.13 mmol, 61% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₆₈H₈₀F₂O₈, *M* = 1062.58 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.72 (pt, 2H, Ar-H), 7.68 – 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.55 – 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.48 – 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.09 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.55 (m, 2H, –OCH–), 4.53 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.44 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.11 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.85 (m, 4H, –CH₂–), 1.69 – 1.58 (m, 4H, –CH₂–), 1.50 – 1.15 (m, 32H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -110.94 – -110.84 (m, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.70 (d, ¹J_{C,F} = 251.5 Hz, C_{Ar}-F), 158.74 (–OCH₂–), 152.61 (–OCH₂–), 132.09 (C_{Ar}), 132.08, 131.95, 126.11 (d, ⁵J_{C,F} = 3.3 Hz, C_{Ar}), 124.32 (d, ³J_{C,F} = 9.4 Hz, C_{Ar}), 116.90 (d, ²J_{C,F} = 22.5 Hz, C_{Ar}), 115.65, 113.67, 112.82 (d, ²J_{C,F} = 26.4 Hz, C_{Ar}), 110.44 (d, ³J_{C,F} = 16.0 Hz, C_{Ar}), 91.99 (–C≡C–), 91.84 (–C≡C–), 87.16 (–C≡C–), 85.70 (–C≡C–), 78.14 (–OCH₂–), 69.55, 69.33, 68.01, 62.46 (–OCH₂–), 30.36 (–CH₂–), 28.21, 28.17, 28.15, 28.12, 27.92, 27.88, 27.85, 24.62, 21.17, 12.50 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₈₀F₂O₈Li, 1069.598, gef. 1069.597. **EA:** ber. für C₆₈H₈₀F₂O₈·H₂O [%]: C 75.53, H 7.64; gef. C 75.78, H 7.54.

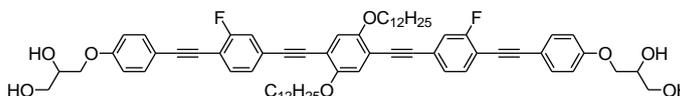
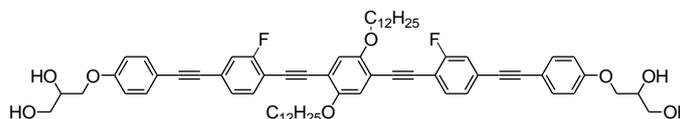
1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-3-fluorophenylethynyl}benzen (AF'₃12)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF'₃12A

190 mg, 0.16 mmol



PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 120 mg (0.11 mmol, 70% d. Th.), gelber Feststoff

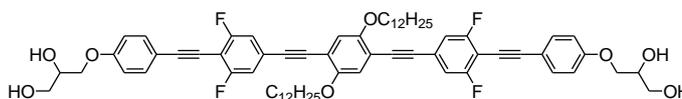
Analytik: C₆₈H₈₀F₂O₈, *M* = 1062.58 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.66 (pt, 2H, Ar-*H*), 7.66 – 7.62 (m, 4H, Ar-*H*), 7.56 (dd, ³J_{H,F} = 5.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H), 7.53 (d, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.51 (s, 2H, Ar-*H*), 7.13 – 7.07 (m, 4H, Ar-*H*), 4.60 – 4.54 (m, 2H, –OCH–), 4.51 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.42 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.16 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.87 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.58 (m, 4H, –CH₂–), 1.49 – 1.19 (m, 32H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -111.45 – -111.35 (m, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 161.63 (–OCH₂–), 160.63 (d, ¹J_{C,F} = 250.9 Hz, C_{Ar}-*F*), 159.64 (–OCH₂–), 158.75 (–OCH₂–), 152.65, 132.07 (C_{Ar}), 132.05, 131.91, 126.23 (d, ⁵J_{C,F} = 3.4 Hz, C_{Ar}), 123.45 (d, ³J_{C,F} = 9.5 Hz, C_{Ar}), 116.93 (d, ²J_{C,F} = 22.7 Hz, C_{Ar}), 115.74, 113.64, 112.80 (d, ²J_{C,F} = 40.2 Hz, C_{Ar}), 111.20 (d, ³J_{C,F} = 16.1 Hz, C_{Ar}), 95.79 (–C≡C–), 92.55 (–C≡C–), 88.14 (–C≡C–), 80.18 (–C≡C–), 69.55 (–OCH₂–), 69.32, 68.03, 62.46 (–OCH₂–), 30.35 (–CH₂–), 28.22, 28.20, 28.13, 28.13, 27.92, 27.86, 27.85, 24.71, 21.16, 12.50 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₈₀F₂O₈Li, 1069.598, gef. 1069.597. **EA:** ber. für C₆₈H₈₀F₂O₈·H₂O [%]: C 75.53, H 7.64; gef. C 75.52, H 7.55.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-3,5-difluoro-phenylethynyl]benzen (AF' 3512)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF' 2512A	200 mg, 0.18 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL



Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 105 mg (0.09 mmol, 53% d. Th.), gelblicher Feststoff

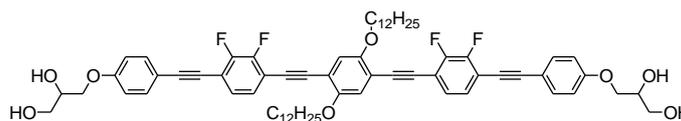
Analytik: C₆₈H₇₈F₄O₈, *M* = 1098.56 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-*H*), 7.53 (s, 2H, Ar-*H*), 7.54 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.44 – 7.36 (m, 4H, Ar-*H*), 7.12 – 7.05 (m, 4H, Ar-*H*), 4.61 – 4.53 (m, 2H, –OCH–), 4.53 – 4.47 (m, 2H, –OCH₂–), 4.46 – 4.38 (m, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.18 (t, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.01 – 1.86 (m, 4H, –CH₂–), 1.73 – 1.58 (m, 4H, –CH₂–), 1.52 – 1.16 (m, 32H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -109.13 – -109.25 (m, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 162.85 (d, ¹J_{C,F} = 252.2 Hz, C_{Ar}-*F*), 162.78 (d, ¹J_{C,F} = 252.2 Hz, C_{Ar}-*F*), 160.88 (–OCH₂–), 154.61 (–OCH₂–), 133.89 (C_{Ar}), 125.14, 117.60, 115.53, 114.95 (d, ²J_{C,F} = 26.0 Hz, C_{Ar}), 114.95 (d, ³J_{C,F} = 12.6 Hz, C_{Ar}-*F*), 114.37 (C_{Ar}), 103.85, 103.65, 103.45, 102.24, 93.63 (–C≡C–), 90.95 (–C≡C–), 75.64 (–OCH₂–), 71.40, 71.19, 69.93, 64.31 (–OCH₂–), 32.22 (–CH₂–), 30.11, 30.07, 30.01, 29.82, 29.72, 26.61, 23.03, 14.37 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈Li, 1105.579, gef. 1105.577. **EA:** ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈·H₂O [%]: C 73.09, H 7.22; gef. C 73.40, H 7.27.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3-difluorophenylethynyl}benzen (AF' 2312)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF' 2312A	200 mg, 0.16 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL



Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 114 mg (0.10 mmol, 65% d. Th.), gelber Feststoff

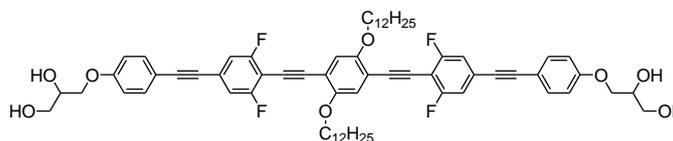
Analytik: C₆₈H₇₈F₄O₈, *M* = 1098.56 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.49 (s, 2H, Ar-H), 7.48 – 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.14 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.12 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.87 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.59 (m, 4H, –CH₂–), 1.49 – 1.18 (m, 32H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -136.04 (dd, ³J_{F,F} = 21.2 Hz, ⁴J_{F,H} = 5.9 Hz, Ar-F), -136.62 (dd, ³J_{F,F} = 21.2 Hz, ⁴J_{F,H} = 6.0 Hz, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 159.00 (–OCH₂–), 152.70 (–OCH₂–), 132.06 (C_{Ar}), 126.50 (d, ⁴J_{C,F} = 6.1 Hz, C_{Ar}), 126.46 (d, ⁴J_{C,F} = 6.0 Hz, C_{Ar}), 115.58, 113.69, 112.55, 112.55, 112.49 (C_{Ar}), 97.00 (–C≡C–), 93.04 (–C≡C–), 86.11 (–C≡C–), 77.98 (–OCH₂–), 69.53, 69.34, 68.02, 66.05, 62.44 (–OCH₂–), 30.35 (–CH₂–), 28.21, 28.19, 28.14, 28.12, 27.92, 27.85, 24.62, 24.03, 21.16, 12.49 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈Li, 1105.579; gef. 1105.579. **EA:** ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈·H₂O [%]: C 73.09, H 7.22; gef. C 73.00, H 7.18.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,6-difluorophenylethynyl}benzen (AF' 2612)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

Ansatzgrößen:

AF' 2612A	240 mg, 0.20 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL



Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

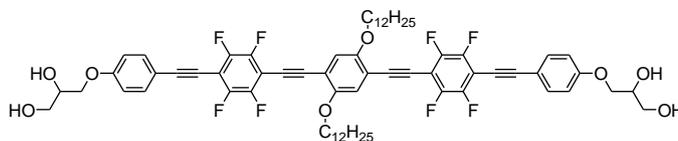
Ausbeute: 153 mg (0.14 mmol, 70% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C₆₈H₇₈F₄O₈, *M* = 1098.56 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.37 – 7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.16 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.50 (m, 4H, –OCH–), 4.49 – 4.40 (m, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.07 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.86 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.60 (m, 4H, –CH₂–), 1.48 – 1.18 (m, 32H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -108.73 – -108.87 (m, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 161.39 (d, ¹J_{C,F} = 252.7 Hz, C_{Ar}-F), 161.32 (d, ¹J_{C,F} = 252.8 Hz, C_{Ar}-F), 159.34 (–OCH₂–), 153.02 (–OCH₂–), 132.45 (C_{Ar}), 124.66 (t, ³J_{C,F} = 12.1 Hz, C_{Ar}), 115.89, 114.07, 113.46, 113.33 (d, ²J_{C,F} = 25.9 Hz, C_{Ar}), 113.33 (d, ³J_{C,F} = 12.8 Hz, C_{Ar}), 113.39, 113.26, 113.20, 112.98, 112.91 (d, ³J_{C,F} = 13.9 Hz, C_{Ar}), 112.84 (C_{Ar}), 101.34, 96.68 (–C≡C–), 93.31 (–C≡C–), 85.34 (–C≡C–), 81.18 (–C≡C–), 69.89 (–OCH₂–), 69.72, 68.36, 62.81 (–OCH₂–), 30.72 (–CH₂–), 28.58, 28.51, 28.49, 28.29, 28.24, 28.22, 24.92, 21.53,

12.86 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈Li, 1105.579; gef. 1105.579. **EA**: ber. für C₆₈H₇₈F₄O₈·H₂O [%]: C 73.09, H 7.22; gef. C 73.41, H 7.38.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethinyl]benzen (AF' 235612)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

AF' 235612A	230 mg, 0.18 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

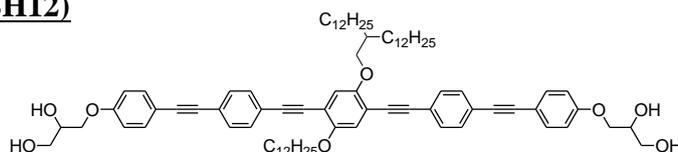
Ausbeute: 55 mg (0.05 mmol, 26% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₆₈H₇₄F₈O₈, *M* = 1170.53 g/mol, **¹H-NMR** (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar–H), 7.50 (s, 2H, Ar–H), 7.15 – 7.10 (m, 4H, Ar–H), 4.61 – 4.55 (m, 2H, –OCH–), 4.53 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.2 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.44 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.26 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.11 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.01 – 1.91 (m, 4H, –CH₂–), 1.73 – 1.62 (m, 4H, –CH₂–), 1.49 – 1.21 (m, 32H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (470 MHz, Pyridin-d₅) δ -137.39 (dd, ³J_{F,F} = 22.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.1 Hz, Ar–F), -137.98 (dd, ³J_{F,F} = 22.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.2 Hz, Ar–F) ppm. **¹³C-NMR** (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 167.78 (–OCH₂–), 161.13 (–OCH₂–), 140.71 (C_{Ar}), 140.50, 129.52, 123.77, 123.60, 122.04, 120.58, 119.86, 112.21, 111.33, 106.87 (C_{Ar}), 87.50 (–C≡C–), 80.51 (–C≡C–), 77.77 (–OCH₂–), 77.65, 76.28, 70.66 (–OCH₂–), 38.60 (–CH₂–), 36.47, 36.44, 36.41, 36.22, 36.13, 32.84, 29.41, 20.74 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₈H₇₄F₈O₈Li, 1177.541, gef. 1177.538. **EA**: ber. für C₆₈H₇₄F₈O₈·H₂O [%]: C 68.67, H 6.44; gef. C 68.65, H 6.30.

7.3.4 Verbindungen BHm

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-dodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (BH12)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

BH12A	420 mg, 0.32 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 202 mg (0.16 mmol, 52% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₈₂H₁₁₀O₈, *M* = 1222.82 g/mol, **¹H-NMR** (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.79 (m, 2H, Ar–H), 7.80 – 7.67 (m, 4H, Ar–H), 7.67 – 7.60 (m, 6H, Ar–H), 7.57 (s, 1H, Ar–H), 7.50 (s, 1H, Ar–H), 7.15 – 7.05 (m, 4H, Ar–H), 6.94 (br, 2H, –OH), 6.53 (br, 2H, –OH), 4.63 – 4.48 (m, 4H, –OCH₂–, –OCH–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.99 (m, 1H, –CH–), 1.96 – 1.85 (m, 2H, –CH₂–), 1.84 – 1.71 (m, 2H, –CH₂–), 1.71 – 1.09 (m, 61H, –CH₂–), 0.94 – 0.82 (m, 9H, –CH₃) ppm. **¹³C-NMR** (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.37 (–OCH₂–), 154.08 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}–H), 131.81 (C_{Ar}–H), 131.78

(C_{Ar-H}), 131.74, 117.23, 117.11, 115.17, 114.97, 114.95, 114.36, 114.28 (C_{Ar-H}), 95.16 ($-C\equiv C-$), 92.43 ($-C\equiv C-$), 88.96 ($-C\equiv C-$), 88.24 ($-C\equiv C-$), 72.34 ($-OCH_2-$), 71.11, 70.86, 70.21, 69.56, 64.53, 64.03 ($-OCH_2-$), 63.76, 38.40 ($-CH-$), 31.91 ($-CH_2-$), 31.73, 30.24, 29.81, 29.79, 29.76, 29.73, 29.69, 29.67, 29.46, 29.41, 27.09, 26.22, 22.71, 14.05 ($-CH_3$) ppm. **EA:** ber. für $C_{82}H_{110}O_8$ [%]: C 80.48, H 9.06; gef. C 80.07, H 8.91.

1-(2-Octadecyleicos-1-yloxy)-4-octadecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (BH18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

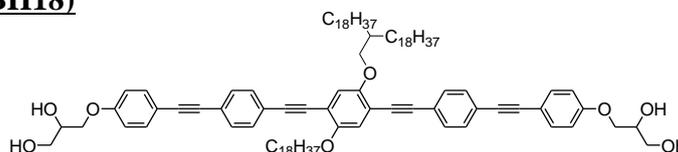
Ansatzgrößen:

BH18A

PPTS

MeOH

THF



110 mg, 0.07 mmol

Spatelspitze

30 mL

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

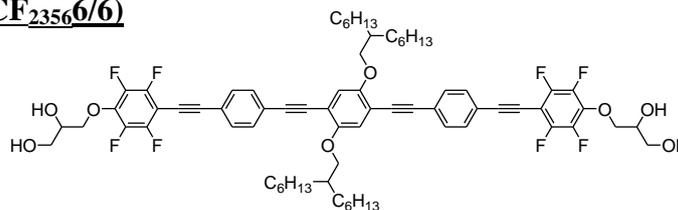
Ausbeute: 76 mg (0.05 mmol, 74% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{100}H_{146}O_8$, $M = 1475.10$ g/mol, ^1H-NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.87 – 7.61 (m, 12H, Ar-H), 7.57 (s, 1H, Ar-H), 7.50 (s, 1H, Ar-H), 7.16 – 7.05 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J_{H,H} = 4.7$ Hz, 2H, -OH), 6.53 (t, $^3J_{H,H} = 5.0$ Hz, 2H, -OH), 4.63 – 4.34 (m, 6H, $-OCH_2-$, $-OCH-$), 4.29 – 4.06 (m, 2H, $-OCH_2-$), 3.67 – 3.57 (m, 4H, $-OCH_2-$), 2.10 – 1.99 (m, 1H, $-CH-$), 1.98 – 1.06 (m, 102H, $-CH_2-$), 0.98 – 0.83 (m, 9H, $-CH_3$) ppm. $^{13}C-NMR$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.37 ($-OCH_2-$), 154.69 ($-OCH_2-$), 154.39 ($-OCH_2-$), 133.68 (C_{Ar-H}), 132.13, 132.10, 132.07, 117.54, 115.48, 115.28, 114.67, 114.60 (C_{Ar-H}), 95.55 ($-C\equiv C-$), 92.77 ($-C\equiv C-$), 89.22 ($-C\equiv C-$), 88.63 ($-C\equiv C-$), 71.43 ($-OCH_2-$), 71.18, 69.88, 64.35, 49.75 ($-OCH_2-$), 38.71 ($-CH-$), 32.22 ($-CH_2-$), 32.04, 30.55, 30.13, 30.09, 30.02, 29.78, 29.71, 27.39, 26.54, 23.03, 14.37 ($-CH_3$) ppm. **EA:** ber. für $C_{100}H_{146}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.38, H 9.98; gef. C 80.38, H 9.88.

7.3.5 Verbindungen CF₂₃₅₆m/m

1,4-Di(2-hexyloct-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (CF₂₃₅₆6/6)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF₂₃₅₆6/6A

PPTS

MeOH

THF

240 mg, 0.18 mmol

Spatelspitze

30 mL

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

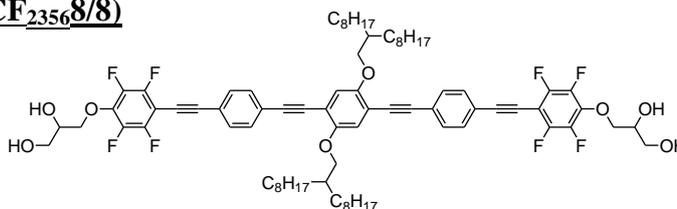
Ausbeute: 163 mg (0.13 mmol, 73% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{72}H_{82}F_8O_8$, $M = 1226.59$ g/mol, ^1H-NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.76 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.59 (s, 2H, Ar-H), 4.90 (dd, $^2J_{H,H} = 10.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 3.9$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.80 (dd, $^2J_{H,H} = 10.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.61 – 4.52 (m, 2H, $-OCH-$), 4.26 – 4.20 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.12 (d, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.06 – 1.94 (m, 2H, $-CH-$), 1.81 – 1.67 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.67

– 1.21 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, Pyridin- d_5) δ -139.88 – -140.01 (m, Ar-F), -158.04 – -158.17 (m, Ar-F) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 153.20 ($-\text{OCH}_2-$), 130.97, 130.66, 123.63, 120.66, 115.86, 113.04 (C_{Ar}), 98.73 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 93.77 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 88.41 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 76.40, 76.37, 76.34, 75.21, 71.14, 70.54, 62.33, 37.19 ($-\text{CH}-$), 30.68 ($-\text{CH}_2-$), 30.52, 28.68, 25.83, 21.55, 12.84 ($-\text{CH}_3$) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl $^-$ -ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{F}_8\text{O}_8\text{Cl}$, 1261.558; gef. 1261.552. **EA**: ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{F}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]: C 69.44, H 6.80; gef. C 69.54, H 6.74.

1,4-Di(2-octyldec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆8/8)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF₂₃₅₆8/8A

250 mg, 0.17 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

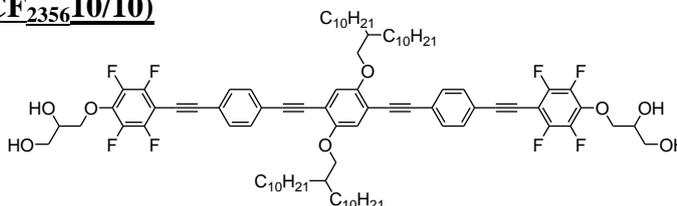
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 173 mg (0.13 mmol, 76% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{F}_8\text{O}_8$, $M = 1338.71$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.76 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.59 (s, 2H, Ar-H), 4.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.80 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.60 – 4.53 (m, 2H, $-\text{OCH}-$), 4.24 – 4.18 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.07 – 1.98 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.82 – 1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.68 – 1.58 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.58 – 1.17 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, Pyridin- d_5) δ -140.25 – -140.39 (m, Ar-F), -158.41 – -158.53 (m, Ar-F) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 153.21 ($-\text{OCH}_2-$), 130.97, 130.67, 123.64, 120.67, 115.84, 113.04 (C_{Ar}), 98.74 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 93.77 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 88.42 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 78.34 ($-\text{OCH}_2-$), 76.37, 76.33, 75.20, 71.17, 70.53, 62.32 ($-\text{OCH}_2-$), 37.21 ($-\text{CH}-$), 30.73 ($-\text{CH}_2-$), 30.54, 29.05, 28.50, 28.25, 25.90, 21.54, 12.85 ($-\text{CH}_3$) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl $^-$ -ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{F}_8\text{O}_8\text{Cl}$, 1373.683; gef. 1373.674. **EA**: ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{F}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]: C 70.77, H 7.42; gef. C 70.87, H 7.19.

1,4-Di(2-decyldodec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆10/10)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF₂₃₅₆10/10A

170 mg, 0.11 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

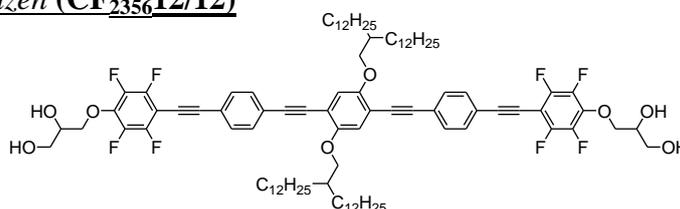
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 98 mg (0.07 mmol, 62% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{88}H_{114}F_8O_8$, $M = 1450.84$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.86 – 7.81 (m, 4H, Ar- H), 7.77 – 7.73 (m, 4H, Ar- H), 7.59 (s, 2H, Ar- H), 4.90 (dd, $^3J_{H,H} = 10.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.2$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.80 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.60 – 4.52 (m, 2H, $-OCH-$), 4.24 – 4.18 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.15 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.09 – 1.98 (m, 2H, $-CH-$), 1.86 – 1.72 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.71 – 1.18 (m, 68H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, Pyridin- d_5) δ -138.67 – -138.79 (m, Ar- F), -156.85 – -156.98 (m, Ar- F) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 154.35 ($-OCH_2-$), 132.14 (C_{Ar}), 131.84, 124.81, 121.83, 116.98, 114.18 (C_{Ar}), 94.94 ($-C\equiv C-$), 89.61 ($-C\equiv C-$), 77.54 ($-OCH_2-$), 72.29, 71.70, 63.48 ($-OCH_2-$), 38.35 ($-CH-$), 31.89 ($-CH_2-$), 31.70, 30.22, 29.77, 29.73, 29.70, 29.39, 27.06, 22.69, 14.01 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{88}H_{114}F_8O_8Cl$, 1485.808; gef. 1485.796.

1,4-Di(2-dodecyltetradec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (CF₂₃₅₆12/12)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF ₂₃₅₆ 12/12A	160 mg, 0.10 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

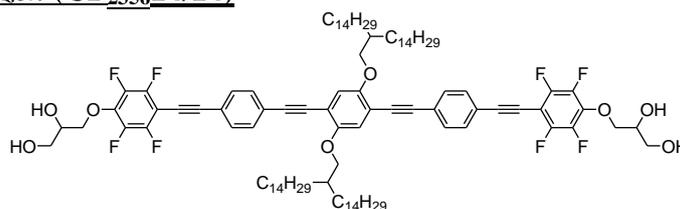
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 60 mg (0.04 mmol, 38% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{96}H_{130}F_8O_8$, $M = 1562.96$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.87 – 7.80 (m, 4H, Ar- H), 7.79 – 7.71 (m, 4H, Ar- H), 7.59 (s, 2H, Ar- H), 7.15 – 7.08 (br, 2H, $-OH$), 6.69 – 6.59 (br, 2H, $-OH$), 4.98 – 4.85 (m, 2H, $-OCH_2-$), 4.80 (dd, $^3J_{H,H} = 9.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.62 – 4.52 (m, 2H, $-OCH-$), 4.26 – 4.20 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.16 (d, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.10 – 1.99 (m, 2H, $-CH-$), 1.86 – 1.72 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.71 – 1.18 (m, 84H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, Pyridin- d_5) δ -139.82 – -139.99 (m, Ar- F), -158.01 – -158.19 (m, Ar- F) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 153.21 ($-OCH_2-$), 130.98 (C_{Ar}), 130.68, 123.66, 120.67, 115.86, 113.05 (C_{Ar}), 93.78 ($-C\equiv C-$), 88.45 ($-C\equiv C-$), 78.34 ($-OCH_2-$), 76.39, 71.18, 70.53, 62.33 ($-OCH_2-$), 37.21 ($-CH-$), 30.72 ($-CH_2-$), 30.55, 29.06, 28.63, 28.60, 28.57, 28.53, 28.22, 25.90, 21.53, 12.84 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{96}H_{130}F_8O_8Cl$, 1597.933; gef. 1597.923. **EA:** ber. für $C_{96}H_{130}F_8O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 72.88, H 8.41; gef. C 72.66, H 8.36.

1,4-Di(2-tetradecylhexadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (CF₂₃₅₆14/14)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF ₂₃₅₆ 14/14A	160 mg, 0.09 mmol
PPTS	Spatelspitze

MeOH 30 mL
THF 30 mL

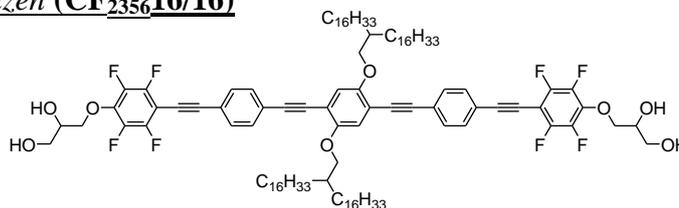
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 118 mg (0.07 mmol, 74% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₄₆F₈O₈, *M* = 1675.09 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.82 (m, 4H, Ar-*H*), 7.78 – 7.74 (m, 4H, Ar-*H*), 7.59 (s, 2H, Ar-*H*), 4.99 – 4.86 (m, 2H, –OCH₂–), 4.84 – 4.76 (m, 2H, –OCH₂–), 4.61 – 4.53 (m, 2H, –OCH–), 4.26 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.16 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.99 (m, 2H, –CH–), 1.86 – 1.72 (m, 4H, –CH₂–), 1.72 – 1.16 (m, 100H, –CH₂–), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -139.81 – -139.97 (m, Ar-*F*), -158.05 – -158.17 (m, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 154.41 (–OCH₂–), 132.19 (C_{Ar}), 131.89, 124.87, 121.88, 114.26 (C_{Ar}), 94.98 (–C≡C–), 89.65 (–C≡C–), 77.60 (–OCH₂–), 72.39, 71.73, 63.53 (–OCH₂–), 38.41 (–CH–), 31.92 (–CH₂–), 31.75, 30.26, 29.83, 29.82, 29.81, 29.79, 29.77, 29.73, 29.42, 27.10, 22.72, 14.05 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₁₀₄H₁₄₆F₈O₈Cl, 1710.058; gef. 1710.052.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆16/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF₂₃₅₆16/16A 250 mg, 0.13 mmol
PPTS Spatelspitze
MeOH 30 mL
THF 30 mL

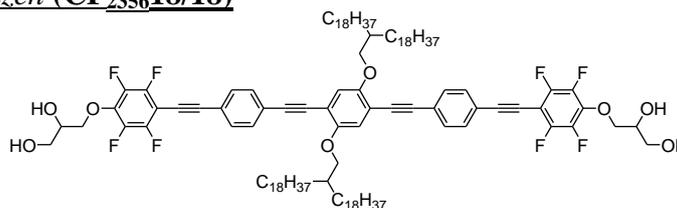
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 234 mg (0.13 mmol, 98% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₁₂H₁₆₂F₈O₈, *M* = 1787.21 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.82 (m, 4H, Ar-*H*), 7.78 – 7.74 (m, 4H, Ar-*H*), 7.59 (s, 2H, Ar-*H*), 7.12 (d, ³*J*_{H,H} = 4.6 Hz, 2H, –OH), 6.64 (t, ³*J*_{H,H} = 5.0 Hz, 2H, –OH), 4.95 – 4.86 (m, 4H, –OCH₂–), 4.81 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.61 – 4.52 (m, 2H, –OCH–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.19 – 4.11 (m, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 2.00 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.72 (m, 4H, –CH₂–), 1.72 – 1.19 (m, 116H, –CH₂–), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -139.78 – -139.96 (m, Ar-*F*), -158.03 – -158.18 (m, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 154.41 (–OCH₂–), 149.99 (–OCH₂–), 132.19 (C_{Ar}), 131.89, 124.87, 121.88, 117.07, 114.26 (C_{Ar}), 94.98 (–C≡C–), 89.66 (–C≡C–), 77.60 (–OCH₂–), 72.39, 71.73, 63.53 (–OCH₂–), 38.40 (–CH–), 31.92 (–CH₂–), 31.74, 30.25, 29.82, 29.80, 29.79, 29.77, 29.72, 29.41, 27.09, 22.72, 14.05 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₁₁₂H₁₆₂F₈O₈Cl, 1822.184; gef. 1822.174. **EA:** ber. für C₁₁₂H₁₆₂F₈O₈ [%]: C 75.22, H 9.13; gef. C 75.10, H 9.28.

1,4-Di(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆18/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF₂₃₅₆18/18A

140 mg, 0.07 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

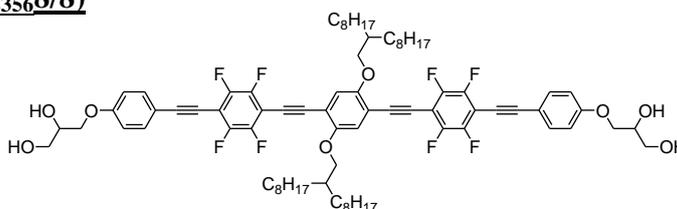
Ausbeute: 86 mg (0.04 mmol, 61% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₂₀H₁₇₈F₈O₈, *M* = 1899.34 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.87 – 7.81 (m, 4H, Ar-*H*), 7.80 – 7.73 (m, 4H, Ar-*H*), 7.59 (s, 2H, Ar-*H*), 4.90 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.9 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.80 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.59 – 4.52 (m, 2H, –OCH–), 4.26 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.16 (d, ³*J*_{H,H} = 5.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.11 – 2.01 (m, 2H, –CH₂–), 1.86 – 1.73 (m, 4H, –CH₂–), 1.73 – 1.14 (m, 142H, –CH₂–), 0.90 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅) δ -140.13 – -140.33 (m, Ar-*F*), -158.41 – -158.52 (m, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 152.84 (–OCH₂–), 130.61 (C_{Ar}), 130.32, 123.32, 120.32, 115.49, 112.70 (C_{Ar}), 98.43 (–C≡C–), 93.41 (–C≡C–), 88.09 (–C≡C–), 77.97 (–OCH₂–), 76.05, 76.03, 76.00, 74.84, 70.82, 70.16, 61.97 (–OCH₂–), 47.88, 36.84 (–CH–), 30.36 (–CH₂–), 30.18, 28.69, 28.27, 28.23, 28.22, 28.21, 28.16, 27.85, 25.53, 21.16, 19.58, 12.49 (–CH₃) ppm. **HRMS** (*m/z*): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₁₂₀H₁₇₈F₈O₈Cl, 1934.309; gef. 1934.293.

7.3.6 Verbindungen CF'₂₃₅₆m/m

1,4-Di(octyldec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF'₂₃₅₆8/8)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF'₂₃₅₆8/8A

250 mg, 0.17 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

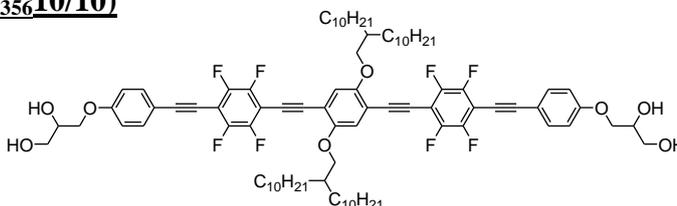
Ausbeute: 188 mg (83% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₀H₉₈F₈O₈, *M* = 1338.71 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.62 (s, 2H, Ar-*H*), 7.15 – 7.09 (m, 4H, Ar-*H*), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.44 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.26 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.12 (d, ³*J*_{H,H} = 4.9 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 1.97 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.19 (m, 52H, –CH₂–), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -138.42 (dd, ³*J*_{F,F} = 22.3 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.2 Hz, Ar-*F*), -139.14 (dd, ³*J*_{F,F} = 22.3 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.3 Hz, Ar-*F*) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 159.53 (–OCH₂–), 153.03 (–OCH₂–), 146.14, 144.15, 132.34 (C_{Ar}), 115.37, 113.78, 112.26, 111.58 (C_{Ar}), 104.62, 103.16, 103.13 (–C≡C–), 98.71 (–C≡C–), 79.17 (–OCH₂–), 77.98, 72.23,

70.68, 69.52, 69.40, 62.42 ($-\text{OCH}_2-$), 36.84 ($-\text{CH}-$), 30.38 ($-\text{CH}_2-$), 29.92, 28.65, 28.15, 27.89, 25.52, 21.17, 12.48 ($-\text{CH}_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[\text{M}]+\text{Cl}^-$ -ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{F}_8\text{O}_8\text{Cl}$, 1373.683; gef. 1373.678. **EA**: ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{F}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]: C 70.77, H 7.42; gef. C 70.64, H 7.18.

1,4-Di(decyldodec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF' 2356/10/10)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF' 2356/10/10A	250 mg, 0.16 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

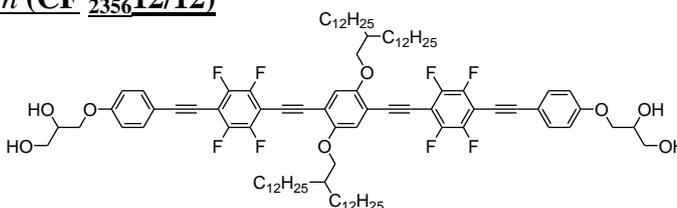
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 168 mg (0.11 mmol, 73% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $\text{C}_{88}\text{H}_{114}\text{F}_8\text{O}_8$, $M = 1450.84$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.68 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.62 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.50 (m, 4H, $-\text{OCH}-$, $-\text{OCH}_2-$), 4.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.27 – 4.19 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.11 – 1.99 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.87 – 1.73 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 – 1.17 (m, 68H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, Pyridin- d_5) δ -138.40 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 11.2$ Hz, Ar-F), -139.13 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 22.4$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 11.3$ Hz, Ar-F) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 159.54 ($-\text{OCH}_2-$), 153.02 ($-\text{OCH}_2-$), 146.14, 144.02, 132.34 (C_{Ar}), 115.37, 113.78, 112.26, 111.59 (C_{Ar}), 103.09 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 98.72 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 79.14 ($-\text{OCH}_2-$), 77.98, 72.10, 70.69, 69.52, 69.40, 62.42 ($-\text{OCH}_2-$), 36.84 ($-\text{CH}-$), 30.36 ($-\text{CH}_2-$), 29.94, 28.65, 28.25, 28.21, 28.18, 27.86, 25.52, 21.16, 12.48 ($-\text{CH}_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[\text{M}]+\text{Cl}^-$ -ber. für $\text{C}_{88}\text{H}_{114}\text{F}_8\text{O}_8\text{Cl}$, 1485.808; gef. 1485.802. **EA**: ber. für $\text{C}_{88}\text{H}_{114}\text{F}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%]: C 71.04, H 7.99; gef. C 71.31, H 7.73.

1,4-Di(dodecyltetradec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF' 2356/12/12)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF' 2356/12/12A	200 mg, 0.13 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

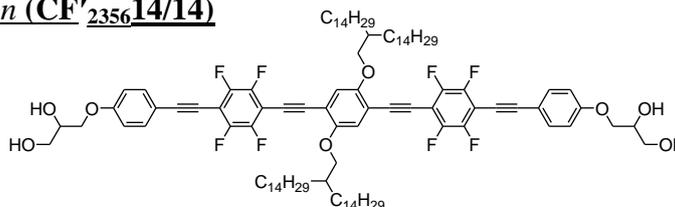
Ausbeute: 156 mg (0.09 mmol, 71% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $\text{C}_{96}\text{H}_{130}\text{F}_8\text{O}_8$, $M = 1562.96$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.69 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.61 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 4.60 – 4.51 (m, 4H, $-\text{OCH}-$, $-\text{OCH}_2-$), 4.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.26 – 4.19 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.10 – 2.00 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.85 – 1.74 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.74 – 1.62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.62 – 1.16 (m, 84H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t,

$^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5) δ -137.18 (dd, $^3J_{F,F} = 22.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar-F), -137.92 (dd, $^3J_{F,F} = 22.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.3$ Hz, Ar-F) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 161.11 ($-OCH_2-$), 154.59 ($-OCH_2-$), 149.20, 147.56, 145.69, 133.92 (C_{Ar}), 116.81, 115.34, 113.84, 113.16 (C_{Ar}), 104.74, 104.38 ($-C\equiv C-$), 100.28 ($-C\equiv C-$), 80.68 ($-C\equiv C-$), 73.86 ($-OCH_2-$), 72.25, 71.09, 70.97, 63.99 ($-OCH_2-$), 38.39 ($-CH-$), 31.92 ($-CH_2-$), 31.49, 30.21, 29.83, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.73, 29.41, 27.07, 22.72, 14.05 ($-CH_3$) ppm. HRMS (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{96}H_{130}F_8O_8Cl$, 1597.933; gef. 1597.930. EA: ber. für $C_{96}H_{130}F_8O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 72.88, H 8.41; gef. C 72.64, H 8.36.

1,4-Di(tetradecylhexadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF' 2356/14/14)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF' 2356/14/14A

250 mg, 0.14 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

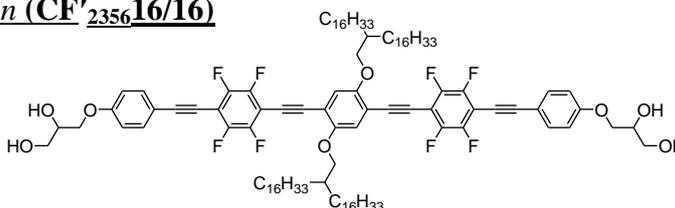
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 178 mg (0.10 mmol, 76% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{104}H_{146}F_8O_8$, $M = 1675.09$ g/mol, 1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.69 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.62 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.11 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.51 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.45 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.26 – 4.19 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.13 (d, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.10 – 2.00 (m, 2H, $-CH-$), 1.85 – 1.74 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.71 – 1.62 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.60 – 1.15 (m, 96H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5) δ -137.18 (dd, $^3J_{F,F} = 22.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar-F), -137.91 (dd, $^3J_{F,F} = 22.4$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar-F) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 161.10 ($-OCH_2-$), 154.58 ($-OCH_2-$), 147.58, 145.57, 133.91 (C_{Ar}), 116.93, 115.34, 113.83, 113.16 (C_{Ar}), 105.63, 104.70 ($-C\equiv C-$), 100.29 ($-C\equiv C-$), 80.75 ($-C\equiv C-$), 73.80 ($-OCH_2-$), 72.25, 71.09, 70.97, 63.99 ($-OCH_2-$), 38.40 ($-CH-$), 31.93 ($-CH_2-$), 31.50, 30.22, 29.84, 29.83, 29.81, 29.79, 29.74, 29.42, 27.08, 22.73, 14.05 ($-CH_3$) ppm. HRMS (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{104}H_{146}F_8O_8Cl$, 1710.058; gef. 1710.050. EA: ber. für $C_{104}H_{146}F_8O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 73.73, H 8.80; gef. C 73.55, H 8.54.

1,4-Di(hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF' 2356/16/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF' 2356/16/16A

240 mg, 0.13 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

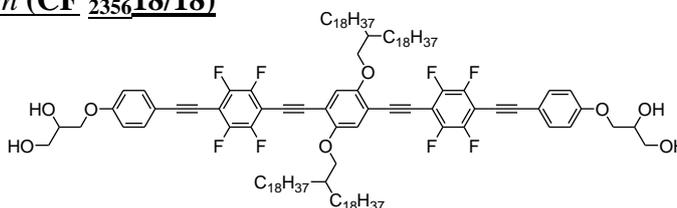
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 177 mg (0.09 mmol, 75% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{112}H_{162}F_8O_8$, $M = 1787.21$ g/mol, 1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.70 – 7.63 (m, 4H, Ar- H), 7.61 (s, 2H, Ar- H), 7.16 – 7.11 (m, 4H, Ar- H), 4.61 – 4.50 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.44 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.26 – 4.19 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.10 – 2.01 (m, 2H, $-CH-$), 1.86 – 1.75 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.74 – 1.19 (m, 116H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5) δ -138.74 (dd, $^3J_{F,F} = 22.2$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar- F), -139.47 (dd, $^3J_{F,F} = 22.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar- F) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 159.90 ($-OCH_2-$), 153.37 ($-OCH_2-$), 146.68, 144.15, 132.71 (C_{Ar}), 115.72, 114.13, 112.63, 111.96 (C_{Ar}), 104.36 ($-C\equiv C-$), 103.47 ($-C\equiv C-$), 99.02 ($-C\equiv C-$), 79.45 ($-OCH_2-$), 72.46, 71.07, 69.88, 69.77, 62.79 ($-OCH_2-$), 37.19 ($-CH-$), 30.72 ($-CH_2-$), 30.28, 29.01, 28.63, 28.62, 28.60, 28.59, 28.52, 28.21, 25.86, 21.52, 12.85 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{112}H_{162}F_8O_8Cl$, 1822.184; gef. 1822.171. **EA:** ber. für $C_{112}H_{162}F_8O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 74.47, H 9.15; gef. C 74.20, H 9.06.

1,4-Di(octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}benzen (CF'235618/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF'235618/18A	110 mg, 0.05 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

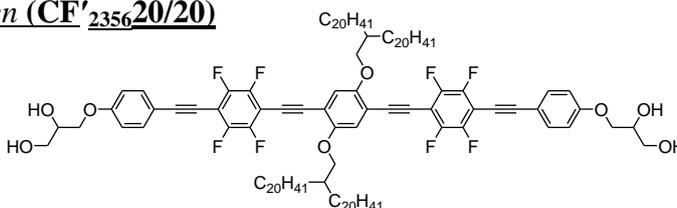
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 71 mg (0.04 mmol, 71% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{120}H_{178}F_8O_8$, $M = 1899.34$ g/mol, 1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.68 – 7.64 (m, 4H, Ar- H), 7.61 (s, 2H, Ar- H), 7.15 – 7.11 (m, 4H, Ar- H), 4.60 – 4.51 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.45 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.26 – 4.19 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.11 – 2.01 (m, 2H, $-CH-$), 1.87 – 1.76 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.73 – 1.16 (m, 132H, $-CH_2-$), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5) δ -138.74 (dd, $^3J_{F,F} = 22.2$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar- F), -139.46 (dd, $^3J_{F,F} = 22.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 11.2$ Hz, Ar- F) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 159.54 ($-OCH_2-$), 153.02 ($-OCH_2-$), 146.04, 144.22, 132.35 (C_{Ar}), 115.36, 113.77, 112.27, 111.61 (C_{Ar}), 103.22 ($-C\equiv C-$), 98.77 ($-C\equiv C-$), 79.19 ($-OCH_2-$), 77.98, 72.21, 70.67, 69.52, 69.41, 62.43 ($-OCH_2-$), 36.83 ($-CH-$), 30.35 ($-CH_2-$), 29.91, 28.64, 28.27, 28.23, 28.22, 28.16, 27.84, 25.50, 21.16, 12.49 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{120}H_{178}F_8O_8Cl$, 1934.309; gef. 1934.300.

1,4-Di(eicosyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}benzen (CF'235620/20)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

CF'235620/20A	70 mg, 0.03 mmol
PPTS	Spatelspitze

MeOH 30 mL
THF 30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

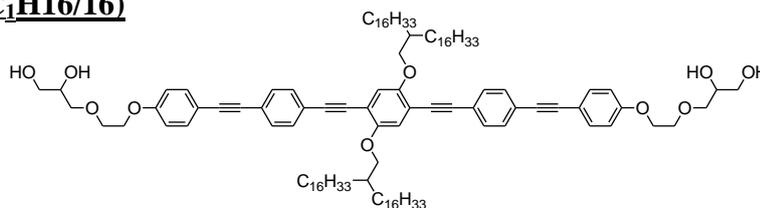
Ausbeute: 36 mg (0.02 mmol, 60% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₂₈H₁₉₄F₈O₈, *M* = 2011.46 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.69 – 7.65 (m, 4H, Ar-H), 7.62 (s, 2H, Ar-H), 7.17 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.51 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.45 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.26 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.12 – 2.00 (m, 2H, –CH–), 1.87 – 1.75 (m, 4H, –CH₂–), 1.73 – 1.61 (m, 4H, –CH₂–), 1.61 – 1.17 (m, 144H, –CH₂–), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, –CH₂–) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅) δ -137.19 (dd, ³J_{F,F} = 22.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.2 Hz, Ar-F), -137.91 (dd, ³J_{F,F} = 22.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.3 Hz, Ar-F) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 161.09 (–OCH₂–), 154.57 (–OCH₂–), 133.90 (C_{Ar}), 116.90, 115.32, 113.81, 113.15 (C_{Ar}), 87.54 (–C≡C–), 71.07 (–OCH₂–), 70.96, 70.05, 63.98 (–OCH₂–), 38.37 (–CH–), 31.90 (–CH₂–), 31.46, 30.18, 29.81, 29.76, 29.70, 29.39, 27.03, 22.71, 14.04 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber. für C₁₂₈H₁₉₄F₈O₈Cl, 2046.434; gef. 2046.420. **EA:** ber. für C₁₂₈H₁₉₄F₈O₈·H₂O [%]: C 75.03, H 9.74; gef. C 74.81, H 9.45.

7.3.7 Verbindungen mit vergrößerter polarer Kopfgruppe – C_xH_m/m

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxy-4-oxahex-6-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (C₁H_{16/16})

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

C₁H_{16/16A} 80 mg, 0.05 mmol
PPTS Spatelspitze
MeOH 30 mL
THF 30 mL

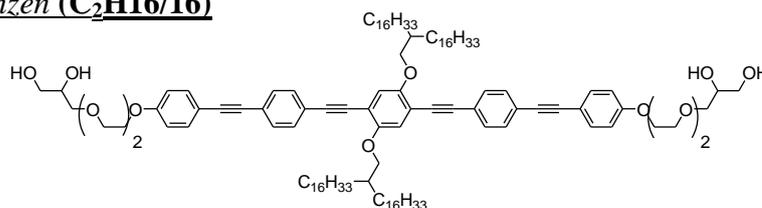
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 40 mg (0.02 mmol, 52% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₁₆H₁₇₈O₁₀, *M* = 1731.34 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.87 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.10 – 7.03 (m, 4H, Ar-H), 6.51 (br, 2H, –OH), 6.26 (br, 2H, –OH), 4.45 – 4.36 (m, 2H, –OCH–), 4.23 – 4.09 (m, 12H, –OCH₂–), 4.02 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 – 3.89 (m, 6H, –OCH₂–), 2.10 – 1.99 (m, 2H, –CH–), 1.87 – 1.72 (m, 4H, –CH₂–), 1.72 – 1.19 (m, 112H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.48 (–OCH₂–), 153.14 (–OCH₂–), 132.19 (C_{Ar}), 130.63, 130.60, 115.86, 113.93, 113.10 (C_{Ar}), 94.05 (–C≡C–), 91.18 (–C≡C–), 87.76 (–C≡C–), 87.18 (–C≡C–), 78.34 (–OCH₂–), 72.90, 71.19, 70.60, 68.62, 66.65, 63.19 (–OCH₂–), 37.20 (–CH–), 30.72 (–CH₂–), 30.53, 29.05, 28.62, 28.60, 28.59, 28.56, 28.52, 28.21, 25.88, 21.52, 12.86 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber. für C₁₁₆H₁₇₈O₁₀Cl, 1766.311; gef. 1766.308.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxy-4,7-dioxanon-9-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (C₂H16/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

C₂H16/16A

50 mg, 0.03 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

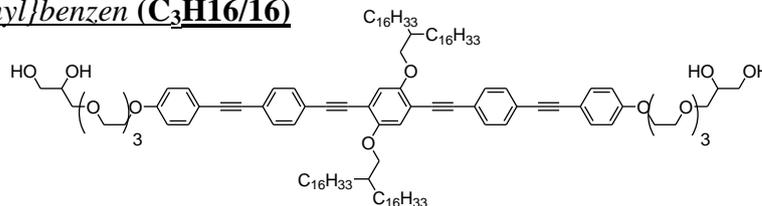
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 26 mg (0.01 mmol, 51% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₂₀H₁₈₆O₁₂, *M* = 1819.39 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.80 (m, 4H, Ar-*H*), 7.77 – 7.72 (m, 4H, Ar-*H*), 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.57 (s, 2H, Ar-*H*), 7.09 – 7.04 (m, 4H, Ar-*H*), 4.42 – 4.35 (m, 2H, –OCH–), 4.20 – 4.07 (m, 12H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.8 Hz, ³*J*_{H,H} = 4.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.90 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.8 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.88 – 3.84 (m, 4H, –OCH₂–), 3.81 – 3.71 (m, 8H, –OCH₂–), 2.09 – 2.01 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.73 (m, 4H, –CH₂–), 1.69 – 1.18 (m, 112H, –CH₂–), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 159.65 (–OCH₂–), 154.32 (–OCH₂–), 133.39 (C_{Ar}), 131.82, 131.82, 131.80, 117.06, 115.13, 114.33 (C_{Ar}), 95.25 (–C≡C–), 92.42 (–C≡C–), 88.94 (–C≡C–), 88.39 (–C≡C–), 79.54 (–OCH₂–), 73.95, 72.37, 71.79, 70.93, 70.80, 69.51, 67.80, 64.47 (–OCH₂–), 38.40 (–CH–), 31.92 (–CH₂–), 31.73, 30.25, 29.82, 29.80, 29.79, 29.76, 29.72, 29.41, 27.08, 22.73, 14.07 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber.. für C₁₂₀H₁₈₆O₁₂Cl, 1854.364; gef. 1854.357.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxy-4,7,10-trioxadodec-12-yloxy)phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (C₃H16/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

C₃H16/16A

90 mg, 0.05 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 42 mg (0.02 mmol, 48% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

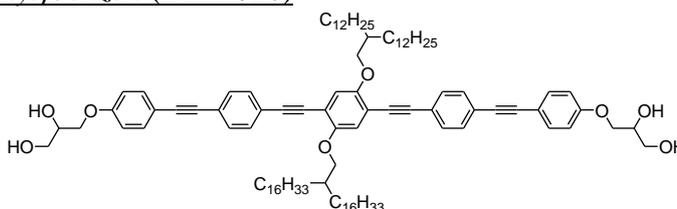
Analytik: C₁₂₄H₁₉₄O₁₄, *M* = 1907.45 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.79 (m, 4H, Ar-*H*), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-*H*), 7.69 – 7.63 (m, 4H, Ar-*H*), 7.57 (s, 2H, Ar-*H*), 7.11 – 7.04 (m, 4H, Ar-*H*), 4.42 – 4.34 (m, 2H, –OCH–), 4.21 – 4.07 (m, 12H, –OCH₂–), 3.95 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 4.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.89 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.8 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.86 – 3.82 (m, 4H, –OCH₂–), 3.79 – 3.59 (m, 16H, –OCH₂–), 2.10 – 1.99 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.18 (m, 112H, –CH₂–), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 164.01 (–OCH₂–), 157.85 (–OCH₂–), 132.20 (C_{Ar}), 130.62, 113.93, 113.05, 107.22, 106.91, 104.67, 103.50 (C_{Ar}), 95.42 (–C≡C–), 92.65 (–C≡C–), 88.61 (–C≡C–), 87.55 (–C≡C–), 72.67 (–OCH₂–), 70.43, 69.80, 69.48, 68.30, 63.21, 62.68 (–OCH₂–), 30.72 (–CH₂–), 28.62, 28.52, 28.21,

133.40 (C_{Ar}), 131.83, 131.81, 117.11, 115.18, 115.13, 114.31, 111.15, 109.92 (C_{Ar}), 95.25 ($-C\equiv C-$), 92.43 ($-C\equiv C-$), 88.95 ($-C\equiv C-$), 88.38 ($-C\equiv C-$), 73.92 ($-OCH_2-$), 72.39, 71.76, 70.92, 70.80, 70.66, 70.63, 69.51, 67.81, 64.45 ($-OCH_2-$), 38.40 ($-CH-$), 31.92 ($-CH_2-$), 31.73, 30.25, 29.82, 29.80, 29.79, 29.76, 29.72, 29.66, 29.41, 27.08, 22.73, 14.07 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[M]+Cl^-$ -ber. für $C_{132}H_{210}O_{18}Cl$, 2118.521; gef. 2118.511.

7.3.8 Verbindungen mit verschiedenen Alkylketten – DHm/n

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH12/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH12/16A	160 mg, 0.10 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

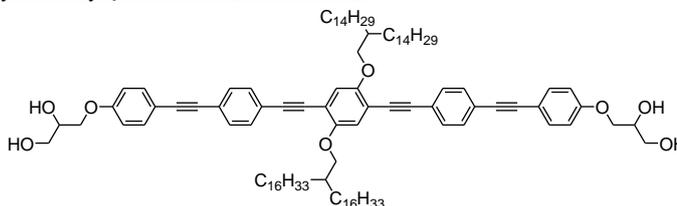
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 102 mg (0.07 mmol, 67% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{104}H_{154}O_8$, $M = 1531.16$ g/mol, ^1H-NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.48 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.28 – 4.18 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.10 – 1.99 (m, 2H, $-CH-$), 1.84 – 1.71 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.71 – 1.17 (m, 100H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. $^{13}C-NMR$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 158.86 ($-OCH_2-$), 153.14 ($-OCH_2-$), 132.17 (C_{Ar}), 130.61, 130.58, 115.85, 113.97, 113.78, 113.10 (C_{Ar}), 94.05 ($-C\equiv C-$), 91.25 ($-C\equiv C-$), 87.74 ($-C\equiv C-$), 87.11 ($-C\equiv C-$), 71.20 ($-OCH_2-$), 69.91, 69.66, 62.84 ($-OCH_2-$), 37.21 ($-CH-$), 30.73 ($-CH_2-$), 30.71, 30.54, 29.06, 28.62, 28.61, 28.59, 28.57, 28.54, 28.52, 28.23, 28.21, 25.90, 21.53, 21.52, 12.86 ($-CH_3$). **EA:** ber. für $C_{104}H_{154}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.57, H 9.99.

1-(2-Tetradecylhexadec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH14/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH14/16A	230 mg, 0.14 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus MeOH/THF

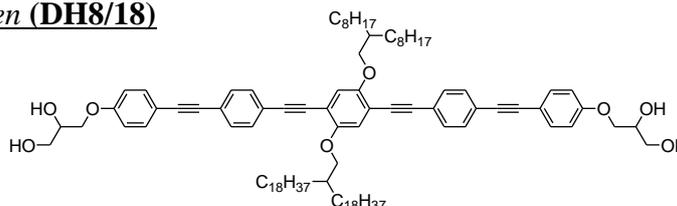
Ausbeute: 97 mg (0.06 mmol, 68% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{108}H_{162}O_8$, $M = 1587.23$ g/mol, ^1H-NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.81 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H,

Ar-H), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.97 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.16 (m, 106H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.49 (–OCH₂–), 152.76 (–OCH₂–), 131.82 (C_{Ar}), 130.26, 130.23, 115.42, 113.59, 113.40, 112.71 (C_{Ar}), 93.69 (–C=C–), 90.90 (–C≡C–), 87.38 (–C≡C–), 86.75 (–C≡C–), 70.75 (–OCH₂–), 69.55, 69.30, 62.48 (–OCH₂–), 36.82 (–CH–), 30.36 (–CH₂–), 30.16, 28.69, 28.27, 28.25, 28.21, 28.17, 27.86, 25.52, 21.17, 12.51 (–CH₃) ppm. **EA**: ber. für C₁₀₈H₁₆₂O₈·H₂O [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.32, H 10.11.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH8/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH8/18A	230 mg, 0.15 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

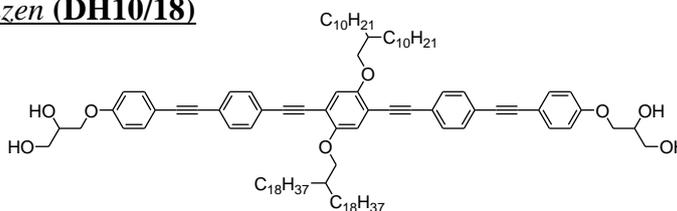
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 193 mg (0.13 mmol, 88% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₀H₁₄₆O₈, M = 1475.10 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.87 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.67 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.56 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.48 (m, 4H, –OCH–), 4.46 – 4.38 (m, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.18 – 4.10 (m, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 1.99 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.70 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.19 (m, 92H, –CH₂–), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.85 (–OCH₂–), 153.14 (–OCH₂–), 132.17 (C_{Ar}), 132.15, 130.61, 130.58, 130.57, 115.85, 113.96, 113.79, 113.77, 113.10 (C_{Ar}), 94.04 (–C≡C–), 91.26 (–C≡C–), 87.72 (–C≡C–), 87.09 (–C≡C–), 71.18 (–OCH₂–), 69.91, 69.65, 62.83, 62.82 (–OCH₂–), 48.24, 37.23 (–CH–), 37.19 (–CH–), 30.74 (–CH₂–), 30.72, 30.53, 29.06, 28.63, 28.59, 28.58, 28.56, 28.52, 28.51, 28.25, 28.21, 25.91, 25.88, 21.55, 21.53, 12.88 (–CH₃), 12.86 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈Cl, 1510.070; gef. 1510.063. **EA**: ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈·H₂O [%]: C 80.38, H 9.98; gef. C 80.34, H 10.05.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH10/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH10/18A	350 mg, 0.22 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

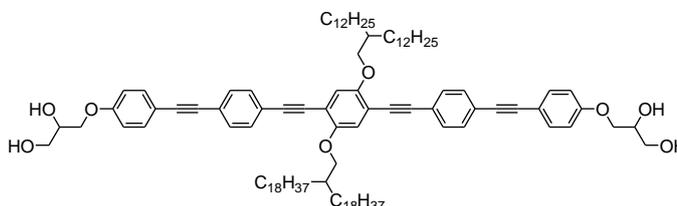
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 222 mg (0.15 mmol, 66% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{104}H_{154}O_8$, $M = 1531.16$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.87 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.69 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.06 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.47 – 4.39 (m, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.18 – 4.11 (m, 4H, –OCH₂–), 2.11 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.70 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.16 (m, 100H, –CH₂–), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6H–CH₃) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.33 (–OCH₂–), 133.35 (C_{Ar}), 131.81, 131.77, 124.00, 117.03, 115.16, 114.97, 114.29 (C_{Ar}), 95.24 (–C≡C–), 92.44 (–C≡C–), 88.93 (–C≡C–), 88.30 (–C≡C–), 72.38 (–OCH₂–), 71.10, 70.85, 67.60, 64.02 (–OCH₂–), 49.43, 38.40 (–CH–), 31.93 (–CH₂–), 31.91, 31.73, 30.25, 30.24, 29.81, 29.78, 29.77, 29.76, 29.73, 29.71, 29.43, 29.40, 27.10, 27.07, 25.58, 22.73, 22.72, 14.07 (–CH₃), 14.05 (–CH₃) ppm. **EA:** ber. für $C_{104}H_{154}O_8 \cdot 2H_2O$ [%]: C 79.64, H 10.15; gef. C 79.99, H 9.87.

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH12/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH12/18A

240 mg, 0.14 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

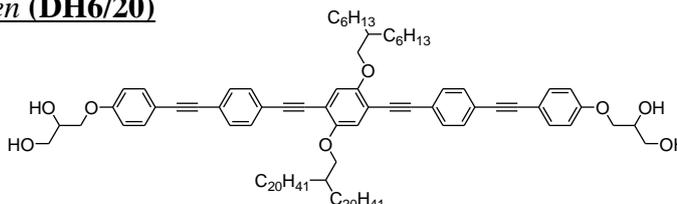
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 168 mg (0.10 mmol, 76% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{108}H_{162}O_8$, $M = 1587.23$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.87 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.69 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.17 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.63 – 4.49 (m, 4H, –OCH–), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.3$ Hz, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.15 (m, 108H, –CH₂–), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 12H, –CH₃) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.33 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}), 131.81, 131.78, 124.00, 117.04, 115.16, 114.97, 114.29 (C_{Ar}), 95.24 (–C≡C–), 92.45 (–C≡C–), 88.93 (–C≡C–), 88.30 (–C≡C–), 72.38 (–OCH₂–), 71.11, 70.85, 64.02 (–OCH₂–), 38.39 (–CH–), 31.92 (–CH₂–), 31.90, 31.73, 30.25, 30.22, 29.81, 29.76, 29.73, 29.70, 29.41, 29.39, 27.09, 27.06, 22.72, 22.71, 14.06 (–CH₃) ppm. **EA:** ber. für $C_{108}H_{162}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.56, H 10.18.

1-(2-Hexyloct-1-yloxy)-4-(2-eicosyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH6/20)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH6/20A

200 mg, 0.14 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF 30 mL

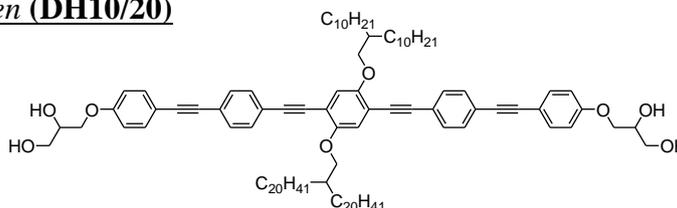
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 137 mg (0.09 mmol, 72% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₀H₁₄₆O₈, *M* = 1475.10 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.69 – 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.56 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.48 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.47 – 4.39 (m, 2H, –OCH₂–), 4.26 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.12 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 2.10 – 1.94 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.02 (m, 96H, –CH₂–), 0.93 – 0.85 (m, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.04 (–OCH₂–), 154.32 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}), 131.79, 131.78, 131.76, 124.00, 117.03, 115.16, 114.97, 114.94, 114.27 (C_{Ar}), 95.24 (–C≡C–), 92.45 (–C≡C–), 88.92 (–C≡C–), 88.30 (–C≡C–), 72.38 (–OCH₂–), 71.10, 70.84, 64.01 (–OCH₂–), 49.42, 38.38 (–CH–), 31.90 (–CH₂–), 31.87, 31.70, 30.22, 29.86, 29.81, 29.76, 29.76, 29.70, 29.38, 27.06, 27.02, 22.74, 22.71, 14.04 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈Cl, 1510.071; gef. 1510.064. **EA:** ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈·H₂O [%]: C 80.38, H 9.98; gef. C 80.25, H 9.93.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-eicosyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (DH10/20)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH10/20A	210 mg, 0.13 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

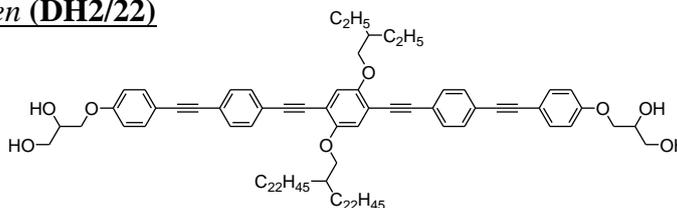
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 158 mg (0.10 mmol, 79% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₈H₁₆₂O₈, *M* = 1587.23 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.69 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.09 (m, 108H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.01 (–OCH₂–), 154.29 (–OCH₂–), 133.32 (C_{Ar}), 133.31, 131.76, 131.73, 123.96, 116.99, 115.12, 114.93, 114.25 (C_{Ar}), 95.19 (–C≡C–), 92.40 (–C≡C–), 88.88 (–C≡C–), 88.26 (–C≡C–), 72.34 (–OCH₂–), 71.06, 70.80, 63.98 (–OCH₂–), 38.37 (–CH–), 38.34 (–CH–), 31.89 (–CH₂–), 31.86, 31.70, 31.67, 30.21, 30.19, 29.77, 29.75, 29.72, 29.71, 29.69, 29.66, 29.39, 29.35, 27.06, 27.02, 22.69, 22.67, 14.03 (–CH₃), 14.01 (–CH₃) ppm. **EA:** ber. für C₁₀₈H₁₆₂O₈·H₂O [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.69, H 10.30.

1-(2-Ethylbut-1-yloxy)-4-(2-docostetracos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (DH2/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH2/22A	240 mg, 0.16 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

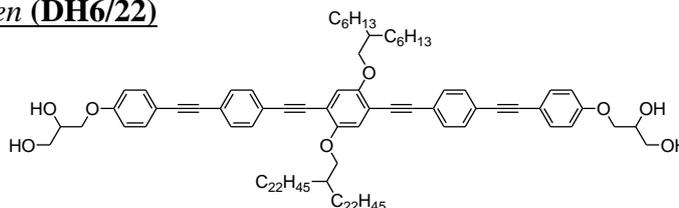
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 163 mg (0.11 mmol, 71% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₉₆H₁₃₈O₈, *M* = 1419.04 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.87 – 7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.80 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.72 – 7.62 (m, 6H, Ar-H), 7.56 (s, 2H, Ar-H), 7.49 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.48 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.46 – 4.40 (m, 2H, –OCH₂–), 4.29 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.15 (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.03 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, –OCH₂–), 2.10 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.86 – 1.14 (m, 88H, –CH₂–), 0.99 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.86 (–OCH₂–), 153.15 (–OCH₂–), 153.10, 132.18 (C_{Ar}), 130.63, 130.60, 130.54, 122.75, 115.80, 113.98, 113.79, 113.06 (C_{Ar}), 94.05 (–C≡C–), 91.27 (–C≡C–), 87.73 (–C≡C–), 87.12 (–C≡C–), 70.36 (–OCH₂–), 69.92, 69.67, 62.84 (–OCH₂–), 48.24, 40.06 (–CH–), 37.19 (–CH–), 30.70 (–CH₂–), 30.52, 29.04, 28.62, 28.59, 28.56, 28.50, 28.19, 25.88, 22.51, 21.51, 12.85 (–CH₃), 10.04 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₉₆H₁₃₈O₈Cl, 1510.008; gef. 1510.001. **EA:** ber. für C₉₆H₁₃₈O₈·H₂O [%]: C 80.18, H 9.81; gef. C 80.11, H 9.55.

1-(2-Hexyloct-1-yloxy)-4-(2-docostetracos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH6/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.

**Ansatzgrößen:**

DH6/22A	360 mg, 0.23 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

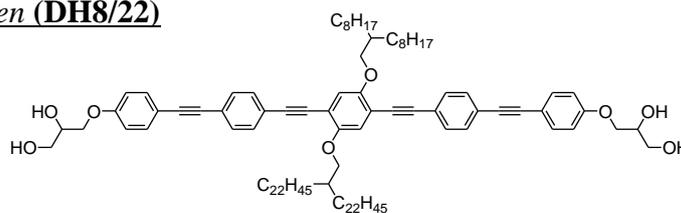
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 238 mg (0.16 mmol, 71% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₅₄O₈, *M* = 1531.16 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.78 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 1H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, Ar-H), 7.14 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.54 (m, 2H, –OCH–), 4.54 – 4.48 (m, 2H, –OCH₂–), 4.47 – 4.40 (m, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.17 – 4.08 (m, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 1.96 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.69 (m, 4H, –CH₂–), 1.69 – 1.15 (m, 100H, –CH₂–), 0.93 – 0.83 (m, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.06 (–OCH₂–), 154.34 (–OCH₂–), 133.38 (C_{Ar}), 133.37, 131.79, 131.77, 117.05, 115.18, 114.30 (C_{Ar}), 95.25 (–C≡C–), 92.47 (–C≡C–), 88.94 (–C≡C–), 88.31 (–C≡C–), 72.39 (–OCH₂–), 72.35, 71.11, 70.86, 64.04, 64.03 (–OCH₂–), 49.44, 38.40 (–CH–), 31.91 (–CH₂–), 31.89, 31.72, 30.24, 29.88, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 29.77, 29.76, 29.71, 29.40, 27.08, 27.04, 22.76, 22.73, 14.06 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₄H₁₅₄O₈Cl, 1566.134; gef. 1566.128. **EA:** ber. für C₁₀₄H₁₅₄O₈·H₂O [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.35, H 10.07.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-docostetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH8/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH8/22A	350 mg, 0.22 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

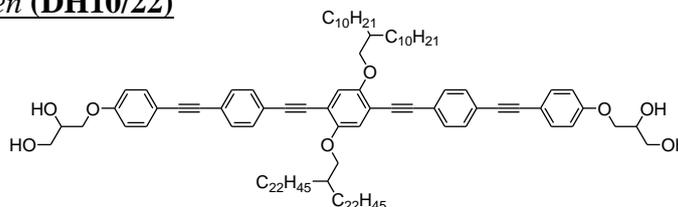
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 260 mg (0.17 mmol, 75% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₈H₁₆₂O₈, *M* = 1587.23 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.83 – 7.78 (m, 4H, Ar–H), 7.76 – 7.70 (m, 4H, Ar–H), 7.67 – 7.60 (m, 4H, Ar–H), 7.55 (s, 2H, Ar–H), 7.15 – 7.06 (m, 4H, Ar–H), 4.59 – 4.53 (m, 2H, –OCH–), 4.53 – 4.48 (m, 2H, –OCH₂–), 4.44 – 4.38 (m, 2H, –OCH₂–), 4.25 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.16 – 4.08 (m, 4H, –OCH₂–), 2.07 – 1.97 (m, 2H, –CH–), 1.82 – 1.70 (m, 4H, –CH₂–), 1.68 – 1.46 (m, 4H, –CH₂–), 1.46 – 1.16 (m, 104H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.07 (–OCH₂–), 154.36 (–OCH₂–), 150.00, 149.21, 133.38 (C_{Ar}), 133.36, 115.18, 114.31 (C_{Ar}), 95.25 (–C≡C–), 72.40 (–OCH₂–), 71.12, 70.87, 64.04 (–OCH₂–), 38.43 (–CH–), 31.93 (–CH₂–), 31.91, 31.73, 30.26, 30.24, 29.82, 29.80, 29.79, 29.77, 29.71, 29.45, 29.40, 27.11, 27.07, 22.75, 22.72, 14.08 (–CH₃), 14.06 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₈H₁₆₂O₈Li, 1594.242; gef. 1594.245. **EA:** ber. für C₁₀₈H₁₆₂O₈·H₂O [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.35, H 10.04.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-docostetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH10/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

DH10/22A	130 mg, 0.07 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 78 mg (0.05 mmol, 68% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

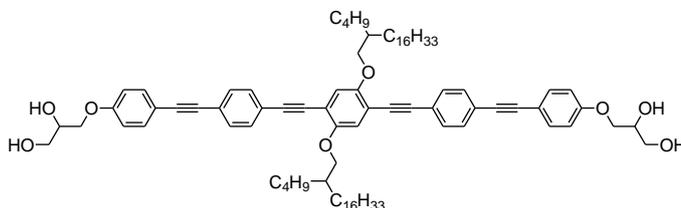
Analytik: C₁₁₂H₁₇₀O₈, *M* = 1643.29 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.86 – 7.80 (m, 4H, Ar–H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar–H), 7.69 – 7.62 (m, 4H, Ar–H), 7.57 (s, 2H, Ar–H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar–H), 6.93 (br, 2H, –OH), 6.52 (br, 2H, –OH), 4.61 – 4.48 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.47 – 4.39 (m, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.72 (m, 4H, –CH₂–), 1.72 – 1.15 (m, 116H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.86 (–OCH₂–), 153.14 (–OCH₂–), 132.17 (C_{Ar}), 132.17, 130.62, 130.59, 122.81, 113.97, 113.79, 113.10 (C_{Ar}), 94.05 (–C≡C–), 87.11 (–C≡C–), 78.34 (–OCH₂–), 71.18, 69.92, 69.66, 62.84 (–OCH₂–), 37.22 (–CH–), 30.74 (–CH₂–), 30.71,

30.54, 29.06, 29.04, 28.62, 28.57, 28.54, 28.51, 28.24, 28.20, 25.91, 25.87, 21.54, 21.52, 12.88 (–CH₃), 12.86 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₁₂H₁₇₀O₈Cl, 1678.259; gef. 1678.251. **EA**: ber. für C₁₁₂H₁₇₀O₈·H₂O [%]: C 80.91, H 10.43; gef. C 80.61, H 10.43.

7.3.9 Verbindungen mit unsymmetrisch verzweigten Alkylketten – EHm/n

1,4-Di(2-butyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl]benzen (EH4/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH4/16A	340 mg, 0.26 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

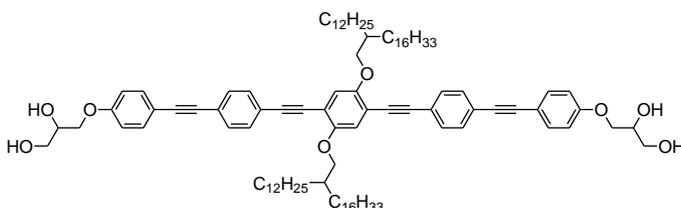
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 246 mg (0.19 mmol, 78% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₂₂O₈, *M* = 1306.91 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.87 – 7.77 (m, 4H, Ar–H), 7.77 – 7.70 (m, 4H, Ar–H), 7.70 – 7.61 (m, 4H, Ar–H), 7.55 (s, 2H, Ar–H), 7.16 – 7.07 (m, 4H, Ar–H), 4.62 – 4.48 (m, 4H, –OCH–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.11 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.06 – 1.94 (m, 2H, –CH–), 1.81 – 1.66 (m, 4H, –CH₂–), 1.66 – 1.18 (m, 72H, –CH₂–), 0.94 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, –CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.37 (–OCH₂–), 154.63 (–OCH₂–), 133.69 (C_{Ar}–H), 132.12, 132.09, 117.33, 115.49, 115.24, 114.57 (C_{Ar}–H), 95.52 (–C≡C–), 92.78 (–C≡C–), 89.22 (–C≡C–), 88.63 (–C≡C–), 72.66 (–OCH₂–), 71.43, 71.18, 64.35 (–OCH₂–), 38.66 (–CH–), 32.21 (–CH₂–), 32.02, 31.72, 30.56, 30.12, 30.02, 29.71, 29.55, 27.37, 23.51, 23.03, 14.37 (–CH₃) ppm. **EA**: ber. für C₈₈H₁₂₂O₈·H₂O [%]: C 79.71, H 9.43; gef. C 79.56, H 9.50.

1,4-Di(2-dodecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl]benzen (EH12/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH12/16A	90 mg, 0.06 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

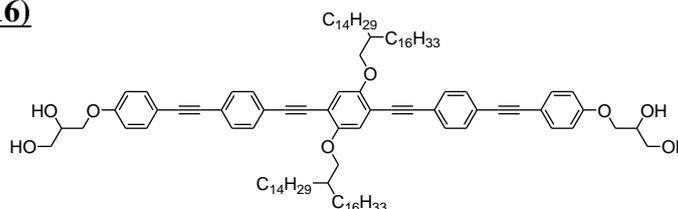
Ausbeute: 53 mg (0.03 mmol, 58% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₅₄O₈, *M* = 1531.16 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar–H), 7.77 – 7.72 (m, 4H, Ar–H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar–H), 7.57 (s, 2H, Ar–H), 7.15 – 7.09 (m, 4H, Ar–H), 4.62 – 4.54 (m, 2H, –OCH–), 4.52 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.17 – 4.10 (m, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.99 (m, 2H, –CH–), 1.84 –

1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 – 1.15 (m, 100H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.05 ($-\text{OCH}_2-$), 154.33 ($-\text{OCH}_2-$), 133.36 ($C_{\text{Ar-H}}$), 131.81, 131.78, 124.00, 117.04, 115.16, 114.97, 114.29 ($C_{\text{Ar-H}}$), 95.24 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 92.45 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 88.93 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 88.30 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 72.38 ($-\text{OCH}_2-$), 71.10, 70.86, 64.03 ($-\text{OCH}_2-$), 38.39 ($-\text{CH}-$), 31.92 ($-\text{CH}_2-$), 31.90, 31.72, 30.24, 29.81, 29.77, 29.73, 29.71, 29.42, 29.39, 27.07, 22.72, 22.71, 14.06 ($-\text{CH}_3$) ppm. **HRMS** (m/z): $[\text{M}]+\text{Cl}^-$ -ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{154}\text{O}_8\text{Cl}$, 1566.134; gef. 1566.128. **EA**: ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{154}\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.36, H 10.05.

1,4-Di(2-tetradecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH14/16)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH14/16A	210 mg, 0.12 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

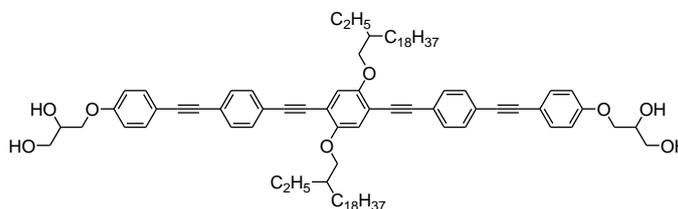
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 85 mg (0.05 mmol, 45% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $\text{C}_{108}\text{H}_{162}\text{O}_8$, $M = 1587.23$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.87 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.67 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J_{H,H} = 4.1$ Hz, 2H, $-\text{OH}$), 6.54 (t, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H, $-\text{OH}$), 4.63 – 4.48 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}-$), 4.48 – 4.37 (m, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.29 – 4.19 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 3.0$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.11 – 1.98 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.87 – 1.10 (m, 116H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.37 ($-\text{OCH}_2-$), 154.65 ($-\text{OCH}_2-$), 133.69 ($C_{\text{Ar-H}}$), 132.13, 132.10, 117.36, 115.48, 115.30, 114.61 ($C_{\text{Ar-H}}$), 95.57 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 92.80 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 89.29 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 88.59 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 71.43 ($-\text{OCH}_2-$), 71.18, 64.36 ($-\text{OCH}_2-$), 38.58 ($-\text{CH}-$), 32.23 ($-\text{CH}_2-$), 32.04, 30.56, 30.13, 30.04, 29.72, 27.40, 23.04, 14.37 ($-\text{CH}_3$) ppm. **EA**: ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{162}\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.73, H 10.29.

1,4-Di(2-ethyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH2/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH2/18A	190 mg, 0.14 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

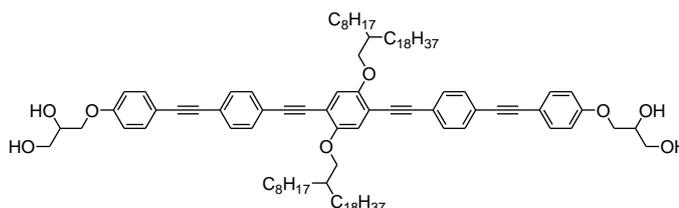
Ausbeute: 112 mg (0.09 mmol, 60% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $\text{C}_{88}\text{H}_{122}\text{O}_8$, $M = 1306.91$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.83 – 7.78 (m, 4H, Ar-H), 7.75 – 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.53 (s, 2H,

Ar-H), 7.14 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.46 – 4.39 (m, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.09 (d, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.85 (m, 2H, –CH–), 1.80 – 1.16 (m, 72H, –CH₂–), 1.05 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6H, –CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.31 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}–H), 131.79, 131.77, 117.01, 115.17, 114.96, 114.27 (C_{Ar}–H), 95.22 (–C≡C–), 92.46 (–C≡C–), 88.90 (–C≡C–), 88.31 (–C≡C–), 71.95 (–OCH₂–), 71.11, 70.85, 64.03 (–OCH₂–), 39.82 (–CH–), 31.89 (–CH₂–), 31.21, 30.21, 29.80, 29.76, 29.69, 29.38, 27.03, 24.23, 22.70, 14.04 (–CH₃), 11.30 (–CH₃) ppm. **EA**: ber. für C₈₈H₁₂₂O₈·H₂O [%]: C 79.71, H 9.43; gef. C 79.60, H 9.34.

1,4-Di(2-octyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH8/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH8/18A	70 mg, 0.05 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

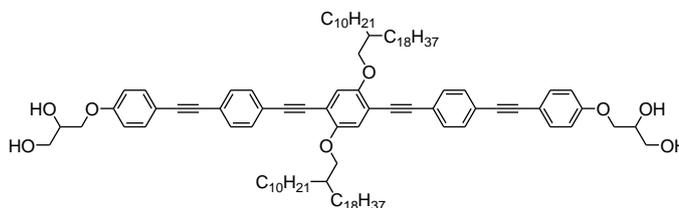
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 36 mg (0.02 mmol, 54% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₀H₁₄₆O₈, M = 1475.10 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.97 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.17 (m, 92H, –CH₂–), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.05 (–OCH₂–), 154.34 (–OCH₂–), 133.36 (C_{Ar}–H), 131.80, 131.77, 117.04, 115.16, 114.97, 114.29 (C_{Ar}–H), 95.24 (–C≡C–), 92.45 (–C≡C–), 88.92 (–C≡C–), 88.30 (–C≡C–), 79.53 (–OCH₂–), 72.37, 71.10, 70.85, 64.02 (–OCH₂–), 38.40 (–CH–), 31.92 (–CH₂–), 31.90, 31.74, 30.24, 29.80, 29.76, 29.70, 29.44, 29.38, 27.10, 27.06, 22.74, 22.71, 14.07 (–CH₃), 14.05 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–]-ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈Cl, 1510.070; gef. 1510.064. **EA**: ber. für C₁₀₀H₁₄₆O₈·H₂O [%]: C 80.38, H 9.98; gef. C 80.24, H 9.94.

1,4-Di(2-decyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH10/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH10/18A	110 mg, 0.07 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

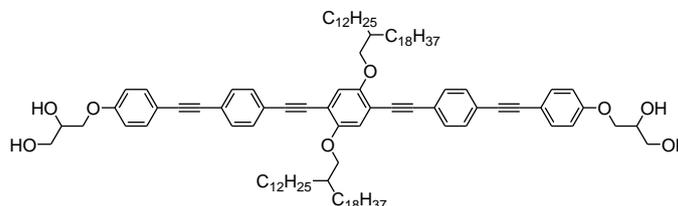
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 66 mg (0.04 mmol, 62% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{104}H_{154}O_8$, $M = 1531.16$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.76 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.67 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 4H, –OCH₂–), 2.08 – 2.00 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.72 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.18 (m, 100H, –CH₂–), 0.89 (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, –CH₃) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.06 (–OCH₂–), 154.34 (–OCH₂–), 133.37 (C_{Ar-H}), 131.81, 131.78, 117.05, 115.17, 114.98, 114.30 (C_{Ar-H}), 95.25 (–C≡C–), 92.46 (–C≡C–), 88.94 (–C≡C–), 88.31 (–C≡C–), 79.54 (–OCH₂–), 72.45, 71.11, 70.86, 64.03 (–OCH₂–), 38.40 (–CH–), 31.93 (–CH₂–), 31.91, 31.75, 30.26, 29.81, 29.77, 29.74, 29.71, 29.43, 29.39, 27.10, 22.74, 22.72, 14.08 (–CH₃), 14.06 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]+Cl[–] ber. für $C_{112}H_{170}O_8Cl$, 1678.259; gef. 1678.254. **EA:** ber. für $C_{104}H_{154}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.64, H 10.10.

1,4-Di(2-dodecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH12/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH12/18A

280 mg, 0.17 mmol

PPTS

Spatelspitze

MeOH

30 mL

THF

30 mL

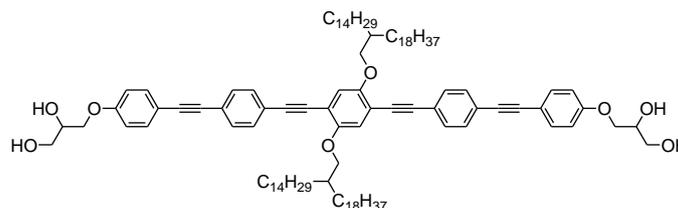
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 173 mg (0.11 mmol, 64% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{108}H_{162}O_8$, $M = 1587.23$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.86 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J_{H,H} = 4.9$ Hz, 2H, –OH), 6.53 (t, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, –OH), 4.62 – 4.49 (m, 4H, –OCH–), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, –OCH₂–), 4.29 – 4.18 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 4H, –OCH₂–), 2.10 – 1.98 (m, 2H, –CH–), 1.85 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.17 (m, 108H, –CH₂–), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 12H, –CH₃) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.07 (–OCH₂–), 154.35 (–OCH₂–), 133.37 (C_{Ar-H}), 131.82, 131.79, 117.05, 115.17, 114.99, 114.31 (C_{Ar-H}), 95.25 (–C≡C–), 92.46 (–C≡C–), 88.94 (–C≡C–), 88.31 (–C≡C–), 72.40 (–OCH₂–), 71.12, 70.87, 64.04 (–OCH₂–), 38.41 (–CH–), 31.93 (–CH₂–), 31.91, 31.75, 30.26, 30.24, 29.82, 29.81, 29.78, 29.77, 29.76, 29.75, 29.71, 29.43, 29.40, 27.10, 27.08, 22.74, 22.72, 14.07 (–CH₃), 14.06 (–CH₃) ppm. **EA:** ber. für $C_{108}H_{162}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.45, H 10.24.

1,4-Di(2-tetradecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH14/18)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH14/18A

180 mg, 0.11 mmol

PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

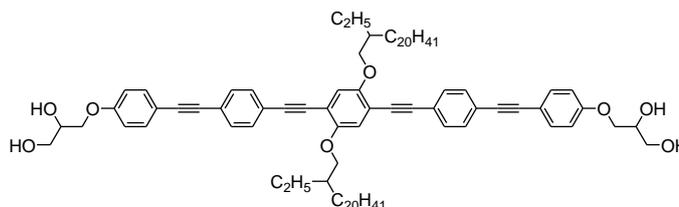
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 74 mg (0.04 mmol, 69% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₁₂H₁₇₀O₈, *M* = 1643.29 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.81 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.73 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.55 (m, 2H, –OCH–), 4.54 – 4.50 (m, 2H, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.20 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 2.00 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.73 (m, 4H, –CH₂–), 1.70 – 1.16 (m, 116H, –CH₂–), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.01 (–OCH₂–), 154.29 (–OCH₂–), 133.32 (C_{Ar}-H), 131.77, 131.74, 123.96, 117.04, 115.12, 114.94, 114.29 (C_{Ar}-H), 95.17 (–C≡C–), 92.35 (–C≡C–), 88.87 (–C≡C–), 88.22 (–C≡C–), 72.32 (–OCH₂–), 71.06, 70.82, 63.99 (–OCH₂–), 38.35 (–CH–), 31.87 (–CH₂–), 31.86, 31.68, 30.20, 29.77, 29.72, 29.68, 29.66, 29.36, 29.35, 27.04, 22.67, 14.01 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₁₀₄H₁₅₄O₈Cl, 1566.134, gef. 1566.126. **EA:** ber. für C₁₁₂H₁₇₀O₈·H₂O [%]: C 80.91, H 10.43; gef. C 81.11, H 10.23.

1,4-Di(2-ethyldocos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH2/20)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH2/20A	180 mg, 0.12 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

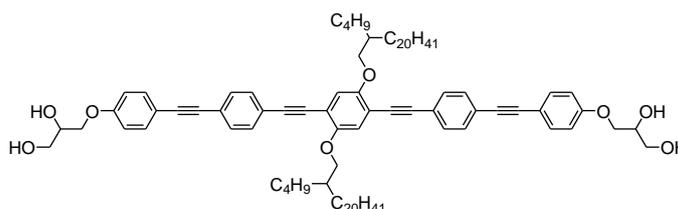
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 126 mg (0.09 mmol, 77% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₉₂H₁₃₀O₈, *M* = 1362.98 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.83 – 7.77 (m, 4H, Ar-H), 7.75 – 7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.48 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.09 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, –OCH₂–), 1.97 – 1.85 (m, 2H, –CH–), 1.80 – 1.17 (m, 68H, –CH₂–), 1.05 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.02 (–OCH₂–), 154.29 (–OCH₂–), 133.33 (C_{Ar}-H), 131.76, 131.74, 116.98, 115.14, 114.94, 114.25 (C_{Ar}-H), 95.19 (–C≡C–), 92.42 (–C≡C–), 88.87 (–C≡C–), 88.28 (–C≡C–), 79.50 (–OCH₂–), 71.92, 71.07, 70.81, 63.99 (–OCH₂–), 39.80 (–CH–), 31.87 (–CH₂–), 31.18, 30.19, 29.78, 29.75, 29.74, 29.73, 29.72, 29.67, 29.36, 27.01, 24.21, 22.68, 14.02 (–CH₃), 11.29 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₉₂H₁₃₀O₈Cl, 1397.945; gef. 1397.934. **EA:** ber. für C₉₂H₁₃₀O₈·H₂O [%]: C 79.95, H 9.63; gef. C 79.75, H 9.70.

1,4-Di(2-butyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH4/20)

Durchgeföhrt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH4/20A	180 mg, 0.12 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

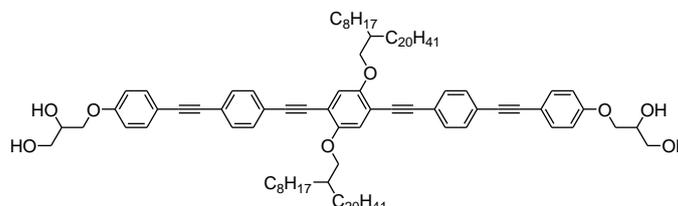
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 108 mg (0.07 mmol, 63% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₉₆H₁₃₈O₈, *M* = 1419.04 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.84 – 7.79 (m, 4H, Ar-H), 7.75 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.55 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.09 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.28 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.11 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.06 – 1.93 (m, 2H, –CH–), 1.82 – 1.66 (m, 4H, –CH₂–), 1.66 – 1.20 (m, 84H, –CH₂–), 0.94 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ 160.01 (–OCH₂–), 154.27 (–OCH₂–), 133.32 (C_{Ar}-H), 131.75, 131.73, 116.97, 115.13, 114.92, 114.22 (C_{Ar}-H), 95.19 (–C≡C–), 92.42 (–C≡C–), 88.87 (–C≡C–), 88.27 (–C≡C–), 72.30 (–OCH₂–), 71.07, 70.81, 63.99 (–OCH₂–), 38.30 (–CH–), 31.85 (–CH₂–), 31.66, 31.36, 30.20, 29.76, 29.74, 29.72, 29.71, 29.65, 29.34, 29.20, 27.00, 23.15, 22.66, 14.01 (–CH₃), 14.00 (–CH₃) ppm. **HRMS** (m/z): [M]⁺Cl[–]-ber. für C₉₆H₁₃₈O₈Cl, 1454.008; gef. 1454.000. **EA:** ber. für C₉₆H₁₃₈O₈·H₂O [%]: C 80.18, H 9.81; gef. C 80.24, H 10.03.

1,4-Di(2-octyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH8/20)

Durchgeföhrt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH8/20A	240 mg, 0.15 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH 9:1), UK aus MeOH/THF

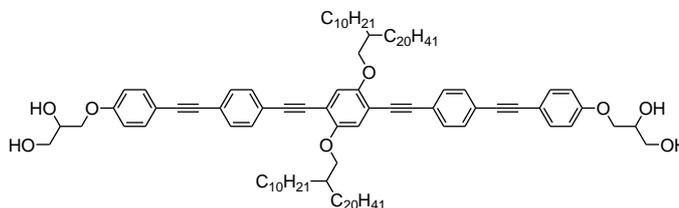
Ausbeute: 193 mg (0.12 mmol, 84% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₅₄O₈, *M* = 1531.16 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.77 – 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.67 – 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.09 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, –OCH–, –OCH₂–), 4.43 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.27 – 4.19 (m, 4H, –OCH₂–), 4.14 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, –OCH₂–), 2.09 – 1.97 (m, 2H, –CH–), 1.84 – 1.71 (m, 4H, –CH₂–), 1.71 – 1.19 (m, 94H, –CH₂–), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ 158.86 (–OCH₂–), 153.15 (–OCH₂–), 132.16 (C_{Ar}-H), 130.61, 130.58, 115.85, 113.97, 113.78, 113.10 (C_{Ar}-H), 94.05 (–C≡C–), 91.25 (–C≡C–), 87.73 (–C≡C–), 87.11 (–C≡C–), 71.18 (–OCH₂–), 69.91, 69.66, 62.83

($-\text{OCH}_2-$), 37.21 ($-\text{CH}-$), 30.73 ($-\text{CH}_2-$), 30.70, 30.55, 30.51, 29.05, 28.61, 28.59, 28.57, 28.56, 28.50, 28.25, 28.19, 25.91, 25.87, 21.55, 21.52, 12.88 ($-\text{CH}_3$), 12.85 ($-\text{CH}_3$). **EA**: ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{154}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.64, H 10.18.

1,4-Di(2-decyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl}benzen (EH10/20)

Durchgeföhrt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH10/20A	170 mg, 0.11 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

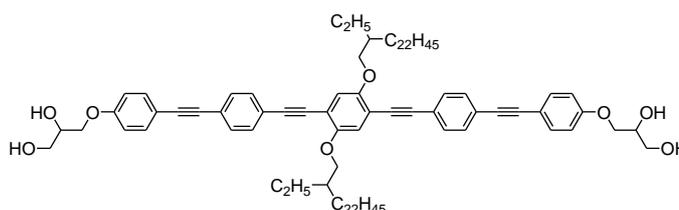
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 101 mg (0.06 mmol, 58% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $\text{C}_{108}\text{H}_{162}\text{O}_8$, $M = 1587.23$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.76 – 7.71 (m, 4H, Ar-H), 7.68 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (s, 2H, Ar-H), 7.14 – 7.09 (m, 4H, Ar-H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, $-\text{OCH}-$, $-\text{OCH}_2-$), 4.43 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.27 – 4.19 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.09 – 1.99 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.84 – 1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.70 – 1.19 (m, 108H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 158.86 ($-\text{OCH}_2-$), 153.14 ($-\text{OCH}_2-$), 132.17 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 130.62, 130.58, 115.88, 113.97, 113.78, 113.04 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 94.00 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 91.29 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 87.75 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 87.11 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 78.46 ($-\text{OCH}_2-$), 70.93, 69.91, 69.67, 62.83 ($-\text{OCH}_2-$), 37.20 ($-\text{CH}-$), 30.73 ($-\text{CH}_2-$), 30.70, 30.55, 29.06, 28.61, 28.56, 28.50, 28.23, 28.19, 25.87, 21.54, 21.51, 12.87 ($-\text{CH}_3$), 12.85 ($-\text{CH}_3$) ppm. **EA**: ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{162}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%]: C 79.85, H 10.30; gef. C 80.03, H 10.17.

1,4-Di(2-ethyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl}benzen (EH2/22)

Durchgeföhrt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH2/22A	120 mg, 0.08 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 9:1), UK aus MeOH/THF

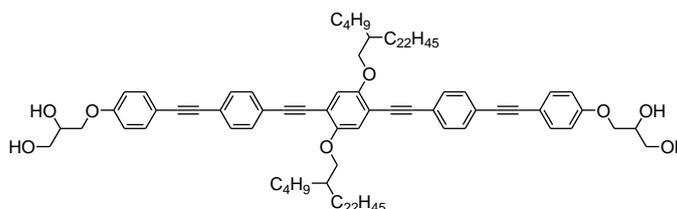
Ausbeute: 87 mg (0.06 mmol, 77% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $\text{C}_96\text{H}_{138}\text{O}_8$, $M = 1419.04$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.84 – 7.77 (m, 4H, Ar-H), 7.76 – 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.69 – 7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (s, 2H, Ar-H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar-H), 4.62 – 4.49 (m, 4H, $-\text{OCH}-$), 4.43 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.28 – 4.18 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.97 – 1.84 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.81 – 1.17 (m, 88H, $-\text{CH}_2-$), 1.05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz,

6H, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.05 ($-OCH_2-$), 154.31 ($-OCH_2-$), 133.36 (C_{Ar}), 131.79, 131.77, 117.01, 115.17, 114.97, 114.27 (C_{Ar}), 95.22 ($-C\equiv C-$), 92.46 ($-C\equiv C-$), 88.90 ($-C\equiv C-$), 88.31 ($-C\equiv C-$), 71.94 ($-OCH_2-$), 71.11, 70.85, 64.03 ($-OCH_2-$), 39.83 ($-CH-$), 31.89 ($-CH_2-$), 31.21, 30.22, 29.80, 29.78, 29.75, 29.69, 29.38, 27.03, 24.24, 22.70, 14.04 ($-CH_3$), 11.31 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): [M] $^+$ Cl $^-$ -ber. für $C_96H_{138}O_8Cl$, 1454.009; gef. 1454.001. **EA**: ber. für $C_96H_{138}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.18, H 9.81; gef. C 80.00, H 9.65.

1,4-Di(2-butyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH4/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH4/22A	150 mg, 0.10 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

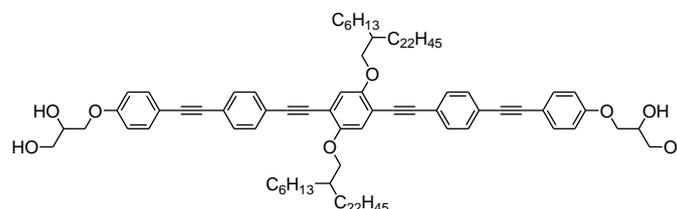
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 112 mg (0.08 mmol, 76% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{100}H_{146}O_8$, $M = 1475.10$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.86 – 7.78 (m, 4H, Ar- H), 7.76 – 7.70 (m, 4H, Ar- H), 7.69 – 7.62 (m, 4H, Ar- H), 7.55 (s, 2H, Ar- H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar- H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, $-OCH-$), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.28 – 4.19 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.10 (d, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.05 – 1.94 (m, 2H, $-CH-$), 1.82 – 1.66 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.66 – 1.17 (m, 92H, $-CH_2-$), 0.94 (t, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.05 ($-OCH_2-$), 154.31 ($-OCH_2-$), 133.36 (C_{Ar}), 131.79, 131.77, 123.50, 117.00, 115.17, 114.96, 114.25 (C_{Ar}), 95.22 ($-C\equiv C-$), 92.46 ($-C\equiv C-$), 88.91 ($-C\equiv C-$), 88.31 ($-C\equiv C-$), 79.53 ($-OCH_2-$), 72.33, 71.10, 70.85, 64.02 ($-OCH_2-$), 38.34 ($-CH-$), 31.89 ($-CH_2-$), 31.70, 31.40, 30.24, 29.80, 29.78, 29.75, 29.69, 29.38, 29.24, 27.04, 23.20, 22.70, 14.06 ($-CH_3$), 14.05 ($-CH_3$) ppm. **HRMS** (m/z): [M] $^+$ Cl $^-$ -ber. für $C_{100}H_{146}O_8Cl$, 1510.070; gef. 1510.063. **EA**: ber. für $C_{100}H_{146}O_8 \cdot 2H_2O$ [%]: C 79.42, H 10.00; gef. C 79.81, H 9.43.

1,4-Di(2-hexyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH6/22)

Durchgeführt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH6/22A	240 mg, 0.16 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

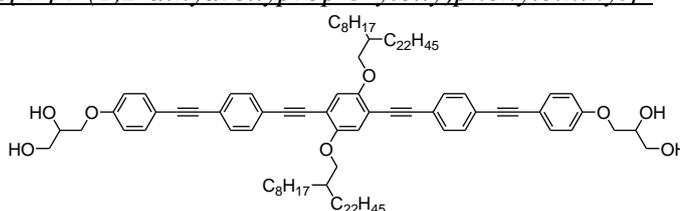
Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus $MeOH/THF$

Ausbeute: 163 mg (0.10 mmol, 71% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{104}H_{154}O_8$, $M = 1531.16$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.85 – 7.80 (m, 4H, Ar- H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar- H), 7.69 – 7.62 (m, 4H, Ar- H), 7.57 (s, 2H, Ar- H), 7.14 – 7.08 (m, 4H, Ar- H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.27 – 4.19 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.13 (d, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.07 – 1.95 (m, 2H, $-CH-$), 1.84 – 1.69 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.69 – 1.18 (m, 100H, $-CH_2-$), 0.92 – 0.86 (m, 12H, $-CH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.07 ($-OCH_2-$), 154.34 ($-OCH_2-$), 133.38 (C_{Ar}), 131.82, 131.79, 117.15, 115.18, 114.98, 114.28 (C_{Ar}), 95.28 ($-C\equiv C-$), 92.48 ($-C\equiv C-$), 88.92 ($-C\equiv C-$), 88.30 ($-C\equiv C-$), 72.32 ($-OCH_2-$), 71.12, 70.87, 64.04 ($-OCH_2-$), 38.40 ($-CH-$), 31.90 ($-CH_2-$), 31.89, 31.74, 30.25, 29.88, 29.82, 29.79, 29.76, 29.70, 29.39, 27.06, 22.76, 22.72, 14.06 ($-CH_3$) ppm. HRMS (m/z): $[M]+Li^+$ -ber. für $C_{104}H_{154}O_8Cl$, 1566.134; gef. 1566.128. EA: ber. für $C_{104}H_{154}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.57, H 10.14; gef. C 80.44, H 10.04.

1,4-Di(2-octyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-phenylethinyl]benzen (EH8/22)

Durchgeföhrt gemäß AAV 11.



Ansatzgrößen:

EH8/22A	280 mg, 0.17 mmol
PPTS	Spatelspitze
MeOH	30 mL
THF	30 mL

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 9:1), UK aus MeOH/THF

Ausbeute: 190 mg (0.12 mmol, 70% d. Th.), gelb-grünlicher Feststoff

Analytik: $C_{108}H_{162}O_8$, $M = 1587.23$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.86 – 7.79 (m, 4H, Ar- H), 7.77 – 7.71 (m, 4H, Ar- H), 7.68 – 7.62 (m, 4H, Ar- H), 7.57 (s, 2H, Ar- H), 7.15 – 7.08 (m, 4H, Ar- H), 4.62 – 4.49 (m, 4H, $-OCH-$, $-OCH_2-$), 4.43 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.28 – 4.18 (m, 4H, $-OCH_2-$), 4.14 (d, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 2.08 – 1.98 (m, 2H, $-CH-$), 1.85 – 1.70 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.70 – 1.18 (m, 108H, $-CH_2-$), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ 160.06 ($-OCH_2-$), 154.35 ($-OCH_2-$), 133.37 (C_{Ar}), 131.82, 131.79, 117.06, 115.18, 114.98, 114.31 (C_{Ar}), 95.25 ($-C\equiv C-$), 92.46 ($-C\equiv C-$), 88.94 ($-C\equiv C-$), 88.31 ($-C\equiv C-$), 72.39 ($-OCH_2-$), 71.12, 70.87, 64.04 ($-OCH_2-$), 38.42 ($-CH-$), 31.94 ($-CH_2-$), 31.91, 31.76, 31.72, 30.26, 29.82, 29.80, 29.77, 29.76, 29.71, 29.46, 29.39, 27.12, 27.07, 22.75, 22.72, 14.09 ($-CH_3$), 14.06 ($-CH_3$) ppm. HRMS (m/z): $[M]+Li^+$ -ber. für $C_{108}H_{162}O_8Cl$, 1622.196; gef. 1622.189. EA: ber. für $C_{108}H_{162}O_8 \cdot H_2O$ [%]: C 80.75, H 10.29; gef. C 80.77, H 10.31.

8

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Clark, *The life and work of J. B. S. Haldane*, Oxford, Oxford University Press, **1984**.
- [2] S. L. Miller, *Science* **1953**, *117*, 528–529.
- [3] G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.* **1988**, *52*, 452–484.
- [4] D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature* **1994**, *369*, 221–224.
- [5] A. I. Oparin, *Adv. Enzymol.* **1965**, *27*, 347–380.
- [6] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [7] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2906–2921.
- [8] N. Podbregar, D. Lohmann, *Im Fokus: Paläontologie: Spurensuche in der Urzeit*, Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 2014, S. 7–17.
- [9] J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, (Eds) *Handbook of Liquid Crystals 2nd Ed.* Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Vol. 5.
- [10] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907–961.
- [11] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [12] M. Kumar, S. Kumar, *Polymer Journal* **2017**, *49*, 85–111.
- [13] D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1219–1227.
- [14] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880–8896.
- [15] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, *9*, 421–441.
- [16] J. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanostructures*, Weinheim, Wiley-VCH, **2007**, 1–97.
- [17] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* 1991, *254*, 1312–1319.
- [18] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmermann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446–2492.
- [19] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions*, Chichester, Wiley, **2006**.
- [20] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296.
- [21] H. Rehaag, H. A. Stuart, *Phys. Z.* **1937**, *38*, 1027.
- [22] W. Kast, H. A. Stuart, *Phys. Z.* **1939**, *40*, 714.
- [23] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschg.* **1957**, *12a*, 668–669.
- [24] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforschg.* **1959**, *14a*, 882–889.
- [25] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [26] N. S. Scrutton, A. R. C. Raine, *Biochem. J.* **1996**, *319*, 1–8.
- [27] C. Grauffel, B. Yang, T. He, M. F. Roberts, A. Gershenson, N. Reuter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5740–5750.
- [28] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [29] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. U. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669.
- [30] S. W. Watt, C. Dai, A. J. Scott, J. M. Burke, R. L. Thomas, J. C. Collings, C. Viney, W. Clegg, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3061–3063.
- [31] C. Dai, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, C. Viney, *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 2493–2494.
- [32] K. Kishikawa, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 800–808.

- [33] K. T. Woody, J. E. Bullock, S. R. Parkin, M. D. Watson, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4470–4473.
- [34] K. Reichenbacher, H. I. Süss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, S. 22–30.
- [35] S. A. Sharber, R. N. Baral, F. Frausto, T. E. Haas, P. Müller, S. W. Thomas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5164–5174.
- [36] C. Tschierske, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *318*, 1–108
- [37] L. da Campo, T. Varslot, M. J. Moghaddam, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, S. T. Hyde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3139.
- [38] I. W. Hamley, *Soft Matter*, 2010, *6*, 1863–1871.
- [39] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Gortz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2794–2828.
- [40] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* **2007**, *14*, 3–14.
- [41] D. Demus, H. Stegemeyer (Ed.), *Topics in Physical Chemistry: Liquid Crystals*, Darmstadt, Steinkopff Verlag, **1994**, S. 6–49.
- [42] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6080–6083.
- [43] C. Carboni, A. Straw, R. Al-Nadhiri, *Ferroelectrics* **2000**, *246*, 79–86.
- [44] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828–8878.
- [45] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Muller, C. Tschierske, *C. Liquid Crystals* **2010**, *22*, 427–443.
- [46] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711–2712.
- [47] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Langmuir* **2000**, *16*, 6701–6708.
- [48] N. Lindner, M. Kölbl, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5261–5273.
- [49] C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13115–13120.
- [50] M. Gharbia, A. Gharbi, H. T. Nguyen, J. Malthête, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 312–325.
- [51] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 465–467.
- [52] A. Ciach, J. Pekalski, W. T. Gozdz, *Soft Matter* **2013**, *9*, 6301–6308.
- [53] M. W. Matsen, M. Schick, *Curr. Opin. Colloid, Interface Sci.* **1996**, *1*, 329–336.
- [54] P. Xie, R. Zhang, *J. Mater. Chem.* 2005, *15*, 2529–2550.
- [55] H.-H. Liu, C.-I. Huang, A.-C. Shi, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6214–6223.
- [56] V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, F. Reiss-Husson, *Nature* **1968**, *220*, 485–488.
- [57] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 355–370.
- [58] J.-H. Fuhrhop, T. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901–2937.
- [59] S. Roy, A. Hazra, A. Bandyopadhyay, D. Raut, P. L. Madhuri, D. S. S. Rao, U. Ramamurty, S. K. Pati, S. K. Prasad, T. K. Maji, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4086–4092.
- [60] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, *Interface Focus* **2012**, *2*, 669–680.
- [61] M. Kölbl, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809–6818.
- [62] M. Kölbl, T. Beyersdorff, I. Sletvold, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1077–1080.
- [63] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7972–7975.

- [64] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4203–4207.
- [65] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14922–14923.
- [66] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10599–10602.
- [67] X. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, F. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8324–8327.
- [68] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6352–6368.
- [69] M. Prehm, X. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072–12073.
- [70] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614–615.
- [71] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, S. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 4203–4207.
- [72] X. H. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977–10996.
- [73] X. H. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12930–12940.
- [74] R. Kieffer, M. Prehm, B. Glettner, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2008**, 3861–3863.
- [75] S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nature communications* **2015**, *6*, 8637.
- [76] S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske, K. Bacia, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840–8850.
- [77] A. Lehmann, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- [78] B. Glettner, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2008**.
- [79] R. Kieffer, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2008**.
- [80] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 9203–9206.
- [81] M. Oxborrow, C. L. Henley, *Phys. Rev. B* 1993, *48*, 6966–6998.
- [82] M. O’Keeffe, M. M. J. Treacy, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2010**, *66*, 5–9.
- [83] M. N. van der Linden, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 054904.
- [84] R. Zhang, X. Zeng, G. Ungar, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 414001.
- [85] C. Nürnberger, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2012**.
- [86] H. Ebert, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2014**.
- [87] S. Poppe, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2014**.
- [88] X. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske, G. Ungar, *Science* **2011**, *331*, 1302–1306.
- [89] A. Achilles, R. Bärenwald, B.-D. Lechner, S. Werner, H. Ebert, C. Tschierske, A. Blume, K. Bacia, K. Saalwächter, *Langmuir* **2016**, *32*, 673–682.
- [90] M. Hird, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2070–2095.
- [91] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, J. S. Gasowska, R. A. MacDonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee, V. Vaschenko, *Liquid Crystals* **2009**, *36*, 567–605.
- [92] D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 831–840.
- [93] D. W. Bruce, S. A. Hudson, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 479–486.
- [94] M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *323*, 1–67.

- [95] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196–7200.
- [96] M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381–4392.
- [97] S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* **2017**, *9* (10), 471.
- [98] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676–4680.
- [99] R. H. Pawle, A. Agarwal, S. Malveira, Z. C. Smith and S. W. Thomas, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2250–2256.
- [100] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289 – 2292.
- [101] S. Drescher, A. Meister, A. Blume, G. Karlsson, M. Almgren, B. Dobner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5300–5307.
- [102] E. Ghijssens, H. Cao, A. Noguchi, O. Ivasenko, Y. Fang, K. Tahara, Y. Tobe, S. De Feyter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4766–4769
- [103] S. J. Evensen, M. J. Mumm, K. I. Pokhodnya, S. C. Rasmussen, *Macromolecules* **2011**, *44*, 835–841.
- [104] O. Pokholenko, A. Gissot, B. Vialet, K. Bathany, A. Thiéry, P. Barthélémy, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5329–5334.
- [105] A. P. Krapcho, *Synthesis* **1982**, 805–821.
- [106] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1197–1199.
- [107] G. Dakka, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1223–1224.
- [108] O. W. Lever Jr., L. N. Bell, C. Hymna, M. McGuire, R. Ferone, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 665–670.
- [109] G. Nagarjuna, A. Kokil, J. Kumar, D. Venkataraman, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16091–16094.
- [110] J. Wen, M. Tian, Q. Chen, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *68*, 117–120.
- [111] K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, *50*, 4467–4470.
- [112] M. Pettersson, B. M. Campbell, A. B. Dounay, D. L. Gray, L. Xie, C. J. O'Donnell, N. C. Stratman, K. Zoski, E. Drummond, G. Bora, A. Probert, T. Whisman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 865–868.
- [113] H.-Y. Liu, P.-J. Wu, S.-Y. Kuo, C.-P. Chen, E.-H. Chang, C.-Y. Wu, Y.-H. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10420–10429.
- [114] H. Tamiakia, K. Ogawaa, K. Enomotob, K. Takia, A. Hottab, K. Tomaa, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1661–1666.
- [115] P. R. Bird, J. S. Chadha, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *38*, 4541–4546.
- [116] R. van Rijsbergen, M.-J. Anteunis, A. de Bruyn, *J. Carbohydr. Chem.* **2006**, *2*, 395–404.
- [117] J. Cheng, U. Hacksell, G. Doyle Daves, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3093–3098.
- [118] F. Liu, *Xi'an Jiaotong University*, unpublizierte Ergebnisse.
- [119] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977–10996.
- [120] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst. Sect. A* **1977**, *33*, 216–218.
- [121] A. I. Kitaigorodski, in “Molekülkristalle”, Akademie-Verlag Berlin, **1979**.
- [122] M. Kumar, S. Kumar, *Polymer Journal* **2017**, *49*, 85–111.
- [123] B. Milián Medina, D. Beljonne, H.J. Egelhaaf, J. Gierschner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 111101.
- [124] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- [125] H. Iino, J. Hanna, *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 295–302.

- [126] J.-M. Suisse, H. Mori, H. Monobe, S. Kutsumizu, Y. Shimizu, *Soft Matter* **2011**, 7, 11086–11088.
- [127] X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, C. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3317.
- [128] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar and C. Tschierske, *Science* **2005**, 307, 96.
- [129] M. Oxborrow, C. L. Henley, *Phys. Rev. B* 1993, 48, 6966–6998.
- [130] M. O’Keeffe, M. M. J. Treacy, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2010**, 66, 5–9.
- [131] M. N. van der Linden, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 054904.
- [132] T. Breuer, M. Klues, P. Liesfeld, A. Viertel, M. Conrad, S. Hecht, G. Witte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 33344–33350.
- [133] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8138–8140.
- [134] D. J. Crouch, P. J. Skabara, M. Heeney, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2005**, 1465–1467.
- [135] E. B. Sirota, H. E. King, D. M. Singer, H. H. Shao, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5809–5824.
- [136] G. Ungar, *Polymer* **1993**, 34, 2050–2059.
- [137] H. Dai, X. Yang, X. Tan, F. Su, X. Cheng, F. Liu, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10617–10619.
- [138] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539–1555.
- [139] G. Ungar, Y. S. Liu, X. Zeng, V. Percec, W. D. Cho, *Science* **2003**, 299, 1208–1211.
- [140] V. Percec, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, S. Utchida, M. Glodde, G. Ungar, X. Zeng, Y. Liu, V. S. K. Balagurusamy, P. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6078–6094.
- [141] G. Ungar, V. Percec, X. Zeng, P. Laowanawat, *Isr. J. Chem.* **2011**, 51, 1206–1215.
- [142] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Cryst* **1959**, 12, 483–499.
- [143] G. Ungar, X. Zeng, *Soft Matter* **2005**, 1, 95–106.
- [144] M. Huang, C.-H. Hsu, J. Wang, S. Mei, X. Dong, Y. Li, M. Li, H. Liu, W. Zhang, T. Aida, W.-B. Zhang, K. Yue, S. Z. D. Cheng, *Science* **2015**, 348, 424–428.
- [145] K. Yue, M. Huang, R. L. Marson, J. He, J. Huang, Z. Zhou, J. Wang, C. Liu, X. Yan, K. Wu, Z. Guo, H. Liu, W. Zhang, P. Ni, C. Wesdemiotis, W.-B. Zhang, S. C. Glotzer, S. Z. D. Cheng, *PNAS* 2016, 113, 14195–14200.
- [146] M. Huang, K. Yue, J. Wang, C.-H. Hsu, L. Wang, S. Z. D. Cheng, *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 33–45.
- [147] M. Liu, W. Li, F. Qiu, A.-C. Shi, *Soft Matter* **2016**, 12, 6412–6421.
- [148] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, 428, 157–160.
- [149] V. Percec, M. Peterca, Y. Tsuda, B. M. Rosen, S. Uchida, M. R. Imam, G. Ungar, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8994–9004.
- [150] T. Dotera, *Isr. J. Chem.* **2011**, 51, 1197–1205.
- [151] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 195502.
- [152] Y. Matsushita, *Polym J* **2008**, 40, 177–183.
- [153] S. B. Rochal, O. V. Konevtsova, I. A. Shevchenko, V. L. Lorman, *Soft Matter* **2016**, 12, 1238–1247.
- [154] T. Ishimasa, *Isr. J. Chem.* **2011**, 51, 1216–1225.
- [155] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, 428, 157–160.
- [156] H. Kawamura, *Physica A* **1991**, 177, 73–78.
- [157] T. Dotera, T. Oshiro, P. Zihlerl, *Nature* **2014**, 506, 208–211.

- [158] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930–1970.
- [159] F. Liu, B. Chen, B. Glettner, M. Prehm, M. K. Das, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9666–9667
- [160] V. Stepanenko, R. Kandaneli, S. Uemura, F. Würthner, G. Fernández, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5853–5858.
- [161] Y.-Q. Zhang, M. Paszkiewicz, P. Du, L. Zhang, T. Lin, Z. Chen, S. Klyatskaya, M. Ruben, A. P. Seitsonen, J. V. Barth, F. Klappenberger, *Nature Chem.* **2018**, *10*, 296–304.
- [162] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 4. Auflage, Weinheim, **2006**, S. 39.
- [163] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, München, **2006**, S. 93–94.
- [164] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340–6368.
- [165] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Chemie, Weinheim, New York, **1978**, S. 3.
- [166] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [167] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1913**, *88*, 428–438.
- [168] C. E. Mortimer, U. Müller, J. Beck, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2015**.
- [169] M. I. Aroyo (Hrsg.), *International Tables of Crystallography* **2016**, Volume A, Space-group symmetry
- [170] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *J. Appl. Cryst.* **1989**, *22*, 528–532.
- [171] P. Müller-Buschbaum (2009). *A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*. In: Gomez M., Nogales A., Garcia-Gutierrez M., Ezquerro T. (Hrsg.), *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences. Lecture Notes in Physics*, vol 776. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [172] D. Posselt, J. Zhang, D.-M. Smilgies, A. V. Berezkin, I. I. Potemkin, C. M. Papadakis, *Progress in Polymer Science* **2017**, *66*, 80–115.
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [174] C. Kerzig, M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20802–20811.
- [175] Autorenkollektiv, *Organikum*, Weinheim, Wiley-VCH, 23. Auflage, **2009**.
- [176] P. Magnus, K. D. Marks, A. Mais, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3872–3877.
- [177] F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson, E. Bundgaard, *J. Poly. Sci. Pol. Chem.* **2016**, *54*, 2907–2918.

Anhang

An-1: Publikationen	An-1
Publikation A	An-2
Publikation B	An-8
Publikation C	An-22
Publikation D	An-52
An-2: Zusätzliche Tabellen.....	An-58
An-3: Analytische Daten der Vorstufen	An-60

An-1: Publikationen

Alle dieser Arbeit zu Grunde liegenden Publikationen A – E sind in diesem Abschnitt aufgelistet und im Folgenden aufgeführt. Die Publikationen sind bereits in den angegebenen wissenschaftlichen Journalen erschienen.

- 7.1** M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, „*Formation of a Cubic Liquid Crystalline Nanostructure with π -Conjugated Fluorinated Rods on the Gyroid Minimal Surface*”, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196-7200. DOI: 10.1002/chem.201700905. **(Publikation A)**
SI abrufbar unter: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201700905/full>
- 7.2** M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, „*Transition from nematic to gyroid-type cubic soft self-assembly by side chain engineering of π -conjugated sticky rods*”, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381-4392. DOI: 10.1039/C7SM00793K. **(Publikation B)**
SI abrufbar unter: <http://www.rsc.org/suppdata/c7/sm/c7sm00793k/c7sm00793k1.pdf>
- 7.3** S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, „*Effects of Lateral and Terminal Chains of X-Shaped Bolapolyphiles with Oligo(phenylene ethynylene) Cores on Self-Assembly Behaviour. Part 1: Transition between Amphiphilic and Polyphilic Self-Assembly in the Bulk*”, *Polymers* **2017**, *9* (10), 471. DOI: 10.3390/polym9100471. **(Publikation C)**
SI abrufbar unter: <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/10/471>
- 7.4** M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, „*Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals*”, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676-4680. DOI: 10.1039/C7SM00776K. **(Publikation D)**
SI abrufbar unter: <http://www.rsc.org/suppdata/c7/sm/c7sm00776k/c7sm00776k1.pdf>

Publikation A

Reproduced by permission of WILEY AND SONS (license number: 4201240126298).

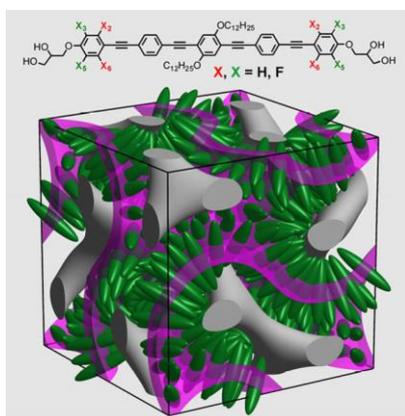
Formation of a Cubic Liquid Crystalline Nanostructure with π -conjugated Fluorinated Rods on the Gyroid Minimal Surface

Marco Poppe^[a,+], Changlong Chen^[b,+], Feng Liu^[b], Silvio Poppe^[a] and Carsten Tschierske^[a]

[a] *Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Germany)*

[b] *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (P.R. China)*

[+] These Authors contributed equally to this work



Abstract

Bicontinuous cubic phases are of significant importance for numerous applications, for example, for the crystallization of membrane proteins, as photonic materials and as templates for porous silica. A new variant of bicontinuous cubic liquid crystalline phase with $Ia\bar{3}d$ lattice is reported herein for X-shaped bolapolyphiles. It was shown that in this class of compounds, cubic-phase induction can be achieved by proper aromatic core fluorination; in addition, the first cubic phases having π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) rods on the gyroid minimal surface were obtained. These new structures composed of 3D folded layers of parallel arranged π -conjugated rods should allow charge transport in all three dimensions, which is of interest for organic semiconductor applications.

Referenz

M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196-7200. DOI: 10.1002/chem.20170 0905.

Self-Assembly

Formation of a Cubic Liquid Crystalline Nanostructure with π -Conjugated Fluorinated Rods on the Gyroid Minimal SurfaceMarco Poppe⁺,^[a] Changlong Chen⁺,^[b] Feng Liu,^{*,[b]} Silvio Poppe,^[a] and Carsten Tschierske^{*,[a]}

Abstract: Bicontinuous cubic phases are of significant importance for numerous applications, for example, for the crystallization of membrane proteins, as photonic materials and as templates for porous silica. A new variant of bicontinuous cubic liquid crystalline phase with $la\bar{3}d$ lattice is reported herein for X-shaped bolapolyphiles. It was shown that in this class of compounds, cubic-phase induction can be achieved by proper aromatic core fluorination; in addition, the first cubic phases having π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) rods on the gyroid minimal surface were obtained. These new structures composed of 3D folded layers of parallel arranged π -conjugated rods should allow charge transport in all three dimensions, which is of interest for organic semiconductor applications.

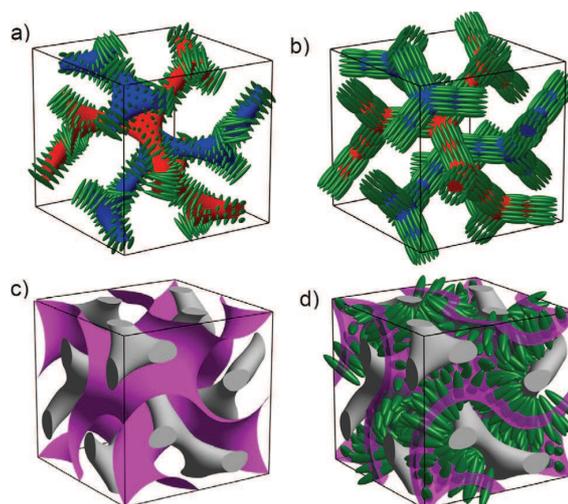


Figure 1. Bicontinuous cubic mesophases with $la\bar{3}d$ space group formed by molecules involving rod-like units (green rods): (a) polycatenar molecules,^[8] (b) rod-like bolapolyphiles with branched lateral chains,^[10] (c, d) the $la\bar{3}d$ phases of compounds F_n : (c) reconstructed electron-density map of the cubic phase of compound F_{2356} , with the two identical infinite networks (gray) divided by the gyroid minimal surface (purple); (d) organization of the rod-like cores of the molecules on the minimal surface.

Among nanoscale morphologies, the gyroid-type bicontinuous cubic phase with $la\bar{3}d$ space group, occurring at the transition from lamellar to columnar organization, is one of the most intriguing modes of amphiphilic self-assembly observed on different length scales in numerous systems ranging from thermotropic and lyotropic liquid crystals to block copolymer morphologies.^[1,2] As shown in Figure 1 c, there are two interwoven networks separated by the gyroid infinite minimal surface.^[1–3] Typically, the molecules forming these cubic phases are binary amphiphiles, in which the interfaces developing by nanosegregation of the incompatible segments assume saddle splay curvature.^[4,5] Increased complexity arises if rigid linear segments are incorporated,^[4] namely, in rod-like molecules having bulky chains, such as oligo(ethylene oxide), oligo(propylene oxide) (rod-coil molecules),^[5a] siloxanes,^[5b] fluorinated chains,^[5c–f] and long,^[2a] branched,^[5d] or multiple alkyl chains at the ends (polycatenar molecules).^[6,7] In the cubic phases of these molecules, the rod-like units are organized in two interwoven networks,

and the flexible chains fill the spaces between them. In the networks, the rods are arranged almost perpendicular to the networks with opposite helical twist between them (Figure 1 a).^[8]

Another kind of $la\bar{3}d$ phase was recently reported for rod-like T-shaped molecules with terminal glycerol groups and branched semi-perfluorinated lateral chains. In these cubic phases, the rod-like units form bundles of molecules aligned with their long axes parallel to the networks (Figure 1 b).^[9–11] In all these previously reported $la\bar{3}d$ phases of rod-like molecules, the gyroid minimal surface, separating the two networks, is only formed by disordered alkyl chains.

Herein, we report a new variant of bicontinuous $la\bar{3}d$ cubic structure with π -conjugated rods organized on the gyroid minimal surface. It was obtained by fluorination of the oligo(phenylene-ethynylene) core of the X-shaped polyphile **H** (Figure 2 a, all X=H) forming a triangular honeycomb liquid crystalline (LC) phase (Col_{hex} phase) in a small temperature range (Figures S11 and S12 and Tables S9 and S13 in the Supporting Information).^[12a,b] In this LC phase, quasi-infinite triangular prismatic cells were formed by the packing of the aromatic cores, which are fused to a triangular honeycomb by the hydrogen-

[a] M. Poppe,⁺ S. Poppe, Prof. Dr. C. Tschierske
Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120 Halle (Germany)
E-mail: carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de

[b] C. Chen,⁺ Prof. Dr. F. Liu
State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (P.R. China)
E-mail: feng.liu@xjtu.edu.cn

[*] These authors contributed equally to this work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201700905>.

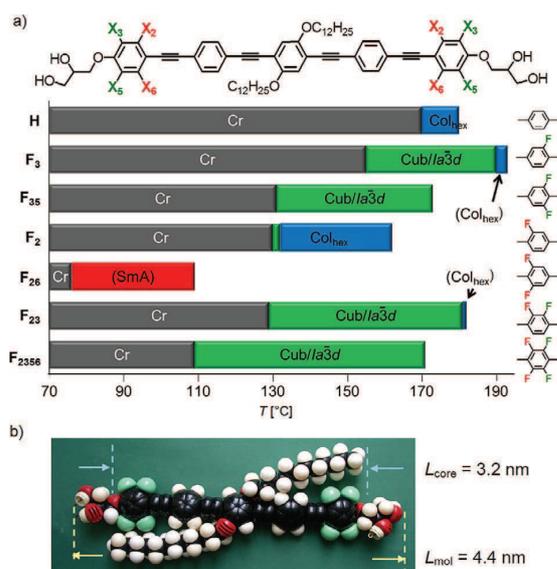
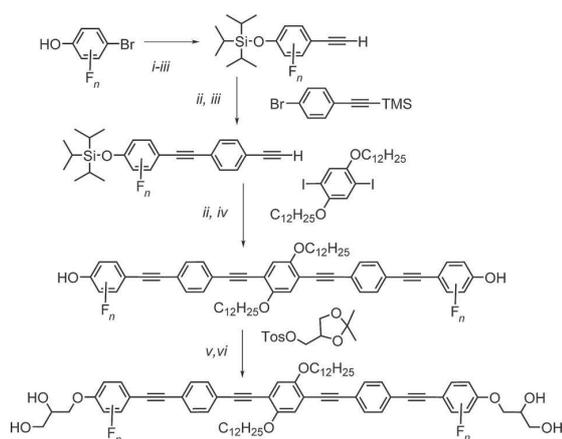


Figure 2. (a) LC phases and phase transitions depending on the substitution pattern recorded upon cooling (rate 10 K min^{-1}) for compounds $\text{H}^{[12a,b]}$ and F_n ; abbreviations: Cr = crystalline solid, Col_{hex} = hexagonal columnar LC phase (triangular honeycomb phase, for model, see Figure S12 in the Supporting Information); $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ = cubic LC phase with space group $\text{Ia}\bar{3}d$; SmA = lamellar LC phase; values in brackets indicate metastable phases, which can only be observed upon cooling; for transitions on heating, differential scanning calorimetry (DSC) traces and transition enthalpies, see Table S1 and Figure S1a–f in the Supporting Information; (b) molecular model of compound F_{2356} with dimensions.

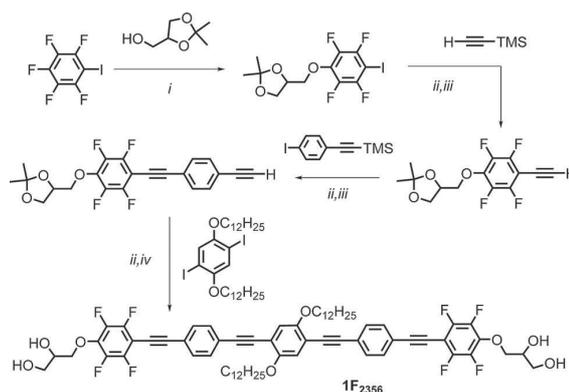
bonding networks of the glycerol groups at both ends, running along the edges; the lateral chains fill the interior of the honeycomb cells (Figure S12 in the Supporting Information).^[12–14] It is shown herein that core fluorination completely changed the mode of self-assembly, leading to bicontinuous cubic phases.^[15] In the compounds, F_n fluorine substituents were added to the two outer benzene rings of compound **H**, and the substitution pattern is identical at both ends. In the compounds names, the subscripts indicate the positions of the fluorine substituents being either peripheral (directed to the glycerol units, positions 3 and 5) or directed to the core of the molecule (positions 2 and 6, see formula in Figure 2a).

Compounds with one (F_2 , F_3) or two fluorine atoms (F_{23} , F_{26} , and F_{35}) at each end have been synthesized as shown in Scheme 1, in which in a sequence of Sonogashira couplings the core unit was built up first,^[16] and the glycerol units are attached in one of the final steps by etherification with 1,2-isopropylidene-3-*p*-toluenesulfonyl-*rac*-glycerol. For compound F_{2356} involving two perfluorinated benzenes, the synthesis starts with a nucleophilic aromatic substitution of pentafluoriodobenzene with 1,2-isopropylidene-glycerol,^[17] followed by stepwise elongation of the aromatic core by successive Sonogashira couplings (Scheme 2). In both routes, the deprotection of the terminal glycerol units is the final step (see the Supporting Information).

Figure 2a shows the phase transitions on cooling for all fluorinated compounds F_n in comparison with the non-fluorinated



Scheme 1. Synthesis of F_2 , F_3 , F_{23} , F_{26} , and F_{35} . Reagents and conditions: i) TiPS-Cl , imidazole, dichloromethane (DCM), 20°C , 6 h, 90–95%; ii) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI , NEt_3 , reflux, 8 h, 75–90%; iii) K_2CO_3 , DCM/MeOH (2:1), 20°C , 2 h, 35–65%; iv) Bu_4NF , THF , 20°C , 2 h, 80–90%; v) K_2CO_3 , DMF , 120°C , 24 h, 60–75%; vi) pyridinium *p*-toluenesulfonate (PPTS), THF/MeOH (1:1), 55°C , 12 h, 60–70%.



Scheme 2. Synthesis of F_{2356} . Reagents and conditions: i) K_2CO_3 , DMF , 40°C , 3d, 59%; ii) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI , NEt_3 , 40°C , reflux, 12 h, 94%; iii) K_2CO_3 , DCM/MeOH (2:1), 20°C , 2 h, 65%; iv) PPTS, MeOH/THF (1:1), 40°C , 12 h, 55%.

compound **H**.^[12a,b] Core fluorination reduces the melting and crystallization temperatures and widens the LC ranges (Table S1 in the Supporting Information). With exception of **H** and F_{26} , all compounds show optically isotropic mesophases with high viscosity, which is typical for cubic phases. The structure of the cubic phases was determined by XRD with synchrotron radiation. In the wide-angle X-ray scattering (WAXS) region, there is only diffuse scattering (Figure S10 in the Supporting Information), indicating the LC nature of these cubic phases, that is, there is no long range positional order for individual molecules. In the small-angle X-ray scattering (SAXS) patterns, there are series of sharp reflections with reciprocal spacings in a ratio of $1/d$ -values $6^{1/2}:8^{1/2}:20^{1/2}:22^{1/2}:24^{1/2}:26^{1/2}$ (Figures 3a–c and S9 in the Supporting Information), which were indexed to a centered cubic lattice with space group $\text{Ia}\bar{3}d$. The cubic lattice parameters are around 9.1 nm for all compounds

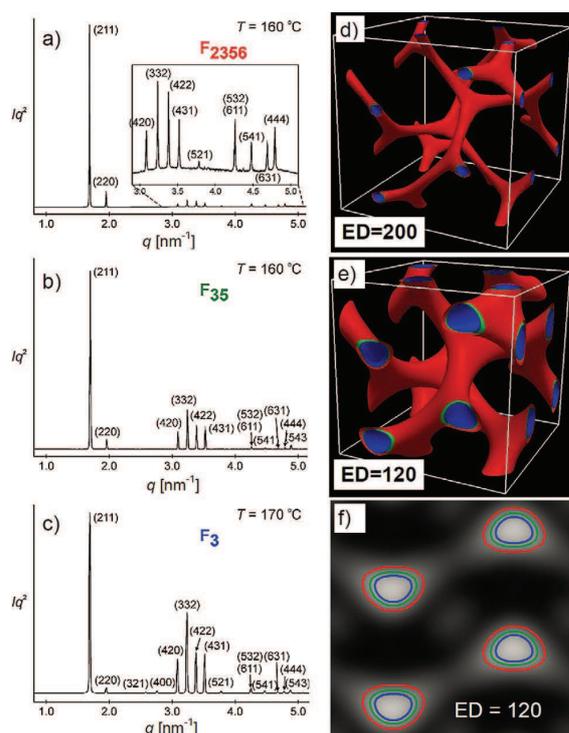


Figure 3. (a–c) SAXS diffractograms (see also Tables S2–5 and Figure S9 in the Supporting Information); (d, e) reconstructed electron-density maps of the $Cub/la3d$ phases of compound F_{2356} (red), F_{35} (green), and F_3 (blue) showing the iso-electron surfaces for different level of electron density (ED); (f) showing the cross-sectional profile of the networks in (e) by using grey scale (white = high electron regions), red, green, and blue represent iso-electron surfaces enclosing the high-electron-density regions for compound F_{2356} , F_{35} , and F_3 respectively, consisting of glycerol groups and fluorinated benzene rings.

(Tables S2–S5 in the Supporting Information). Based on the parameter, the number of molecules organized in each unit cell, calculated by dividing the unit cell volume a_{cub}^3 by the molecular volume (calculated with Immirzi's crystal-volume increments^[18]) is almost the same, approximately 450 molecules (Table S12 in the Supporting Information).

The distance between the junctions of the networks is 3.2 nm, which is much shorter than the molecular length $L_{\text{mol}} = 4.4$ nm, measured between the ends of the glycerol groups in the most stretched conformation (Figure 2b). Even an organization with fully intercalated glycerol units would lead to a distance of 3.8 nm $[(L_{\text{mol}} + L_{\text{core}})/2]$, still significantly exceeding the distance between the junctions. Thus, an organization in rod-bundles along the networks (Figure 1b, but having only one rod-bundle between each junction) can be excluded. The lateral distance between the two interwoven networks is $a_{\text{cub}} \times 3^{1/2} / 4 \approx 3.9$ nm (Table S12 in the Supporting Information). This value is close to the layer distance in the SmA phase of compound F_{26} ($d = 3.7$ nm) and agrees well with the molecular length in a structure with intercalated glycerol groups, meaning that the organization of the aromatic cores is perpendicular to the gyroid minimal surface. However, there are two dif-

ferent possibilities, either the polar glycerol groups form the networks or the minimal surface. To distinguish these possibilities, electron-density (ED) reconstruction was performed for the $la3d$ phases of compounds F_3 , F_{35} and F_{2356} having different degree of fluorination. There are clear differences in the relative intensities of the reflections at larger q -values compared with the intensity of the strongest (211) scattering (Figures 3a–c and S9 in the Supporting Information), indicating a changing electron-density distribution. Independent on the chosen level of electron density (ED = 120, 200, respectively; note: ED was assigned from 0 to 255 after normalization for ED reconstruction, the latter one is the highest), the diameter of the high ED networks increases from F_2 (blue) through F_{35} (green) to F_{2356} (red) meaning that compound F_{2356} with four fluorine at each peripheral benzene ring always has higher ED networks with larger diameter compared with its analogues compounds with lower degree of fluorination of the terminal benzene rings (Figure 3d–f). This confirms that the glycerol groups form the networks and the aromatic cores are positioned between them on the minimal surface (Figure 1d). The area of the gyroid surface per unit cell was calculated to be about 203 nm^2 ^[3b] available for the approximately 450 molecules and meaning that the cross-sectional area of each molecule is 0.4 nm^2 (see Table S12 in the Supporting Information), being in line with the proposed organization of the molecules perpendicular to the minimal surfaces, in which the alkyl chains and aromatic cores have a similar cross-sectional area of approximately 0.2 nm^2 , agreeing well with the cross-sectional areas of these units in the LC state.^[5f, 19a, 20] More details of ED reconstruction, phase selection, and structure determination can be found in Section 2.5 in the Supporting Information.

The diffuse wide-angle scatterings in the cubic phases of all compounds F_n have a non-symmetric shape with a shoulder, which can be fitted to a distance $d = 0.32$ – 0.35 nm (Figures 4a and S10 in the Supporting Information), indicating some contribution of face-to-face π -stacking interactions between the aromatics. The shoulder is completely missing in the Col_{hex} phase of F_2 (see Figures 4a and S13b in the Supporting Information). Thus, it appears that π -stacking interaction develops

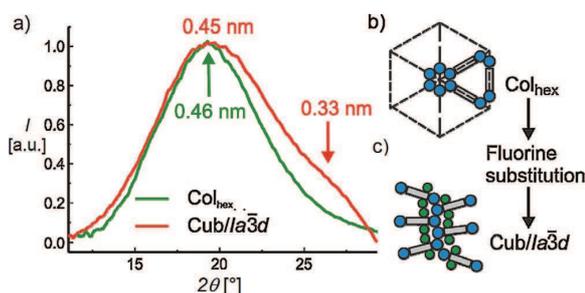


Figure 4. (a) Comparison of the diffuse wide-angle scatterings of compound F_2 in the Col_{hex} phase at $T = 150$ °C and F_{23} in the $Cub/la3d$ phase at $T = 160$ °C (see also Figure S10 in the Supporting Information); (b, c) sketches showing (b) the organization of the molecules in the triangular honeycombs; and (c) the intercalated organization of the glycerols induced by the peripheral fluorines, leading to reduced interfacial curvature and transition to $Cub/la3d$; the space between the rod-like cores is filled by the lateral chains.

in the $la\bar{3}d$ cubic phase due to a restricted rotation and denser packing of the electron-deficit fluorinated rings. This scattering is relatively weak and diffuse, which might be due to the limited correlation length and the inherent saddle-splay curvature in the cubic phase. Nevertheless, it indicates that (at least local) segregation of aromatic cores and alkyl chains indeed exists. This segregation is expected to lead to triply segregated network structures or local domains in the continuum.^[21] There is first indication for such domains in the ED maps of F_3 , but this requires further studies (see Figure S7d in the Supporting Information).

Analysis of the data in Figure 2a revealed that proper fluorine substitution can induce and stabilize bicontinuous cubic phases. This is remarkable, because for rod-like 4-alkoxy-4'-stilbazole complexes of silver dodecylsulfates the opposite effect was found,^[6b] cubic phases of the non-fluorinated complexes were removed by peripheral fluorination, and the cubic phase range was narrowed by inside directed fluorination. In contrast, all compounds F_n having fluorine atoms in both peripheral positions 3 and 5 at each end (F_{35} and F_{2356}) form exclusively the cubic phases. Compounds bearing only one fluorine in the peripheral positions (F_3 and F_{23}) form cubic phases, too, but upon cooling, a small range of a birefringent Col_{hex} was observed before the cubic phase was formed (Figure S2 in the Supporting Information). However, upon heating, there is a direct transition Cub-Iso (Table S1 in the Supporting Information), meaning that the cubic phase is the thermodynamically stable phase and the Col_{hex} phase is only metastable (therefore shown in brackets in Figure 2a). Especially remarkable is the broad cubic phase range of F_{2356} with two tetrafluorinated benzene rings, because for other rod-like^[17] and polycatenar mesogens^[6e] with this substitution pattern, mesophase stability is known to be reduced, and nematic phases were usually preferred.

Steric, polar, and electronic effects of core fluorination are considered as the preliminary origins of the transition from triangular honeycombs to the cubic phases. For rod-like molecules peripheral core substitution favors smectic phases and inside directed substitution distorts layer formation, thus leading to nematic phases.^[6b,19] Because the molecules F_n are arranged parallel to each other in the saddle-splay deformed layers of the $la\bar{3}d$ phases, any stabilization of smectic phases, for example, provided by core-core interactions involving the electron-deficit fluorinated aromatics and electrostatic interactions, should stabilize these cubic phases, too.^[15,22] However, for compounds F_n , these core-core interaction could, in principle, also stabilize the organization of the aromatics along the honeycomb walls. Therefore, the situation becomes more complex and especially steric effects, depending on the position of fluorination^[20] and destabilizing the honeycombs, need to be considered. In the case of peripheral fluorination (F_3 , F_{35} , F_{23} , and F_{2356}), the narrow vertices in the triangular honeycombs are clearly unfavorable for this kind of self-assembly due to the clashing of the fluorine substituents (Figure 4b). Hence, fluorine substitution destabilizes the Col_{hex} phases and supports an intercalated packing of the glycerol units, which reduces the interface curvature between polar and nonpolar nanosegregat-

ed regions, thus favoring the formation of the saddle-splay lamella in the $la\bar{3}d$ phases (Figure 4c). Figure 5 shows that re-

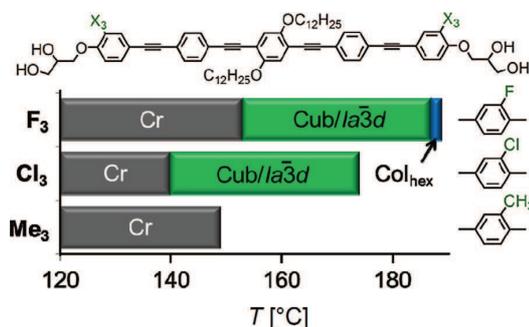


Figure 5. Effect of replacing fluorine ($cv = 12.8 \text{ nm}^3$)^[17] by the larger chlorine ($cv = 26.7 \text{ nm}^3$) or a methyl group ($cv = 31.7 \text{ nm}^3$) on the LC phases, observed upon cooling with 10 K min^{-1} ; for numerical data, see Tables S1 and S12 and for DSC traces, see Figure S1g,h in the Supporting Information.

placing the peripheral fluorine of F_3 by the larger chlorine completely removes the honeycomb, leaving only the cubic phase. Nevertheless, the larger size of Cl reduces the mesophase stability and the even larger (and nonpolar) methyl group completely removes the columnar, as well the cubic phase, probably by distorting the hydrogen bondings between the glycerols.

On the other hand, fluorine substituents directed towards the core region of the molecules (F_2 and F_{26}) distort the lateral core-core packing, as known for rod-like molecules, in which nematic phases are formed.^[19] For compounds F_n , this substitution pattern leads to the lowest LC phase stabilities and depression of the cubic phases (Figures 2, S13 and S14 in the Supporting Information). Simultaneously, the disturbance of the glycerol packing in the triangular prismatic cells is reduced for F_2 , which retains the Col_{hex} phase over a broader temperature range. For F_{26} , the strong distortion of the core packing by in total four of these core-directed substituents disrupts the triangular honeycomb, leading to a lamellar (SmA) phase with the lowest phase stability and fully mixed organization of alkyl chains and aromatic cores in layers separated by the polar glycerol layers (diffuse WAXS without any shoulder; see Figure S14b in the Supporting Information). For compounds F_{23} and F_{2356} , combining peripheral with core-directed fluorination, the negative effect of core-directed fluorination on cubic-phase formation and mesophase stability is clearly compensated by the cubic-phase-stabilizing effects of the additional peripheral fluorines.

In summary, a new variant of bicontinuous cubic self-assembly with $la\bar{3}d$ lattice was found, which is different from, but complementary to the organization of polycatenar mesogens by swapping the aromatic cores from the networks to the continuum. The parallel arranged π systems on the infinite gyroid minimal surface should allow to charge carrier mobility in all three dimensions of space. Though this requires further engineering of the core structure, this new type of cubic phases is of potential interest for organic semiconductor applications,

because the quasi-infinite layers of π -conjugated cores should be less sensitive to defects compared with the narrow and helical twisted networks^[8] in the cubic phases of polycatenars.^[23] Moreover, this work provides a blueprint for the design of 3D continuous assemblies with tethered nanorods.^[24]

Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ts 39/21-2) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21374086). We thank beamline BL16B1 at SSRF (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, China) for providing the beamtimes.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cubic phase · fluorine substitution · liquid crystals · oligo(phenylene ethynylene) · self-assembly

- [1] a) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, S. Taguchi, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2634–2643; b) A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7221–7250; c) B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science* **2004**, *305*, 1598–1604; d) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Müller, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 427–443.
- [2] S. Kutsumizu, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 844–853; *Handbook of Liquid Crystals* 2nd Ed. (Eds.: G. Ungar, F. Liu, X.-B. Zeng, in J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, Vol. 5, p. 363–436.
- [3] a) A. H. Schoen, *Interface Focus* **2012**, *2*, 658–668; b) A. H. Schoen, *NASA Tech. Note* TN D-5541, **1970**.
- [4] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828–8878; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992–9047.
- [5] a) J.-H. Ryu, M. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 63–98; b) E. Nishikawa, E. T. Samuski, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1457–1462; c) M. A. GuilleVIC, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 153–156; d) Y. Maeda, H. Yokoyama, A. Yoshizawa, T. Kusumoto, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 9–18; e) E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 785–798; f) C. Tschierske, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *318*, 1–108; g) X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir* **2002**, *18*, 6521–6529.
- [6] a) J. Malthete, A. M. Levelut, H. L. Nguyen, *J. Phys. Lett. A* **1985**, *46*, 875–880; b) D. W. Bruce, S. A. Hudson, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 479–486; c) H. L. Nguyen, C. Destrade, J. Malthete, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375–388; d) D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 831–840; e) A. I. Smirnova, B. Heinrich, B. Donnio, D. W. Bruce, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75149–75159; f) *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 5, 2nd ed. (Eds.: W. Weissflog in J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 89–174.
- [7] Special case of cubic-phase formation is provided by rod-like 4-alkoxy-4'-stilbazole complexes of silver dodecylsulfates, having only two terminal chains and the dodecyl chains at the anion contributing to interface curvature (see Ref. [6b]).
- [8] C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13115–13120; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13331–13336.
- [9] M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4906–4916; F. Liu, M. Prehm, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10599–10602; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10787–10790.
- [10] F. Liu, M. Prehm, X.-B. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6846–6849.
- [11] X.-B. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, F. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8324–8327; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8464–8467.
- [12] a) S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske, K. Bacia, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840–8850; b) B.-D. Lechner, H. Ebert, M. Prehm, S. Werner, A. Meister, G. Hause, A. Beerlink, K. Saalwächter, K. Bacia, C. Tschierske, A. Blume, *Langmuir* **2015**, *31*, 2839–2850; c) X. Cheng, X. Dong, G. Wie, M. Prehm, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8014–8017; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8158–8161; d) X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3317–3331.
- [13] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930; S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8637.
- [14] B. Glettner, F. Liu, X.-B. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9063–9066; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9203–9206; X.-B. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske, G. Ungar, *Science* **2011**, *331*, 1302–1306; F. Liu, R. Kieffer, X.-B. Zeng, K. Pelz, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1104.
- [15] K. Kishikawa, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 800–808; C. Dai, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, C. Viney, *Chem. Commun.* **1999**, 2493–2494; K. B. Woody, J. E. Bullock, S. R. Parkin, M. D. Watson, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4470–4473; S. W. Watt, C. Dai, A. J. Scott, J. M. Burke, R. L. Thomas, J. C. Collings, C. Viney, W. Clegg, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3061–3063; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3123–3125.
- [16] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [17] J. Wen, M. Tian, Q. Chen, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *68*, 117–120; Y. Xu, Y. Hu, Q. Chen, J. Wen, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 219–221.
- [18] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 216–218.
- [19] a) M. Hird, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2070–2095; b) J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, J. S. Gasowska, R. A. MacDonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee, V. Vaschenko, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 567–605.
- [20] T. A. Lobko, B. I. Ostrovskii, A. I. Pavluchenko, S. N. Sulianov, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 361–376.
- [21] J. J. K. Kirkensgaard, M. E. Evans, L. de Campo, S. T. Hyde, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 1271–1276.
- [22] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [23] T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411–419.
- [24] a) T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2585–2594; b) X. Liu, K. Yang, H. Guo, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9106–9120.

Manuscript received: February 27, 2017

Accepted manuscript online: March 29, 2017

Version of record online: April 27, 2017

Publikation B

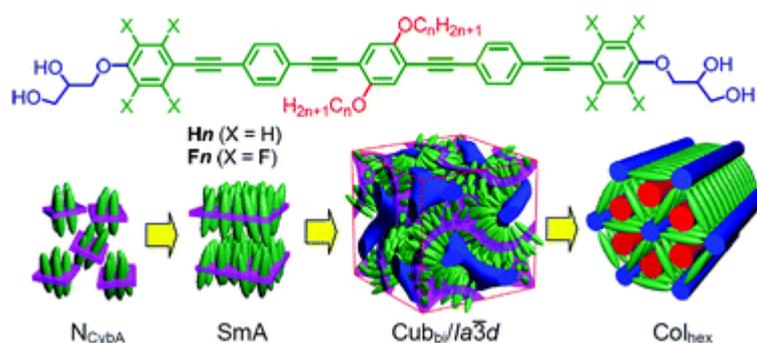
Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Transition from nematic to gyroid-type cubic soft self-assembly by side-chain engineering of π -conjugated sticky rods

Marco Poppe^[a], Changlong Chen^[b], Helgard Ebert^[a], Silvio Poppe^[a], Marko Prehm^[a], Christoph Kerzig^[a], Feng Liu^[b] and Carsten Tschierske^[a]

[a] Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Germany)

[b] State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (P.R. China)

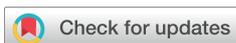


Abstract

A sequence of liquid crystalline phases, involving cybotactic nematics, a lamellar phase, bicontinuous cubics and triangular honeycombs, was observed for oligo(phenylene ethynylene) based X-shaped bolapolyphiles with two long lateral alkyl chains and sticky ends provided by glycerol groups. In the cubic phase with $Ia\bar{3}d$ lattice – which is tailored by alkyl chain engineering – the aromatic cores are organized on the gyroid minimal surface in 3D curved layers of almost parallel aligned π -conjugated rods. It is shown that this type of cubic phase is a general mode of soft self-assembly of X-shaped bolapolyphiles at the cross-over from the (long or short range) lamellar to the triangular honeycomb-like organization. Cubic phase formation is found only in a narrow range with respect to temperature and chain-length for the non-fluorinated compounds and in much wider ranges for related core-fluorinated molecules.

Referenz

M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381-4392. DOI: 10.1039/C7SM00793K.



Cite this: DOI: 10.1039/c7sm00793k

Transition from nematic to gyroid-type cubic soft self-assembly by side-chain engineering of π -conjugated sticky rods†

Marco Poppe,^a Changlong Chen,^b Helgard Ebert,^a Silvio Poppe,^a Marko Prehm,^a Christoph Kerzig,^a Feng Liu^{id}*^b and Carsten Tschierske^{id}*^a

A sequence of liquid crystalline phases, involving cybotactic nematics, a lamellar phase, bicontinuous cubics and triangular honeycombs, was observed for oligo(phenylene ethynylene) based X-shaped bolopolyphiles with two long lateral alkyl chains and sticky ends provided by glycerol groups. In the cubic phase with $la\bar{3}d$ lattice – which is tailored by alkyl chain engineering – the aromatic cores are organized on the gyroid minimal surface in 3D curved layers of almost parallel aligned π -conjugated rods. It is shown that this type of cubic phase is a general mode of soft self-assembly of X-shaped bolopolyphiles at the cross-over from the (long or short range) lamellar to the triangular honeycomb-like organization. Cubic phase formation is found only in a narrow range with respect to temperature and chain-length for the non-fluorinated compounds and in much wider ranges for related core-fluorinated molecules.

Received 21st April 2017,
Accepted 25th May 2017

DOI: 10.1039/c7sm00793k

rsc.li/soft-matter-journal

1. Introduction

Alkyl chains are indispensable for the design of π -conjugated organic materials by making them processible, either in bulk by reducing the melting points, or in solution by providing solubility in organic solvents.¹ However, alkyl chains also have a major impact on the structural organization of π -conjugated rods themselves, which is complex and presently not yet fully understood.^{2,3} There are not only the well recognized steric effects, mainly affecting the packing density of the aromatic rods, but also a significant contribution of the intermolecular interactions by London dispersion forces.⁴ In addition, the alkyl chains act as entropy reservoir,⁵ enabling soft self-assembly in liquid crystalline (LC) phases, and their flexibility leads to incompatibility with the rigid π -conjugated units^{3,6} by a kind of depletion effect,⁷ thus leading to segregation and then development of positional long range order.⁶

Alkyl chain engineering has a long tradition in LC design,⁸ in the recent decades used in numerous cases for the induction of cubic and columnar phases by the attachment of more than only one alkyl chain to the ends of rod-like units (polycatenar molecules).^{9,10} There were also investigations of side chain

effects leading to T- and X-shaped molecules.^{10–13} Here, lateral alkyl chains mostly cause the reduction or loss of positional order, retaining only orientational order and thus leading to nematic (N) phases.^{10,13} However, introducing attractive forces to the ends of π -conjugated rods makes their ends sticky and provides poliphilicity, meaning that the molecules are composed of more than only two incompatible parts. These T-shaped and X-shaped low molecular weight polyphiles, which are composed of a rod-like core with sticky ends and having one or two flexible lateral chains, have been developed as a source of new soft matter structures providing a huge number of fascinating modes of self-assembly with periodicities on the <20 nm length scale.¹² In the LC honeycombs, for example, the rods form walls which are interconnected to a honeycomb by the sticky cooperative hydrogen bonding networks of the terminal glycerols whereas the resulting prismatic cells are filled by the lateral alkyl chains (Fig. 1a).¹² These structures include honeycombs formed by triangular, square, pentagonal,^{14,15a} hexagonal and larger prismatic cells as well as periodic arrays of different prismatic cells in the LC Kagome,^{15b} the octagon square tiling^{15c} and even LCs with zeolite-like channel structures.^{15d} Also lamellar phases, either with the rod-like unit being arranged on average parallel to the layer normal (smectic phases = Sm)¹⁶ or perpendicular to the layer normal (laminated phases = Lam) have been reported.¹⁷ The design and prediction of cubic phase formation is more challenging. Though they are well known in lyotropic systems (Fig. 1b)¹⁸ and have been found in numerous other classes of compounds, they are still hard to predict, often missing or observed only in small ranges and even can occur

^a Institute of Chemistry, Martin-Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes Str. 2, D-06120 Halle/Saale, Germany. E-mail: carsten.tschierske@chemie.uni-halle

^b State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China. E-mail: feng.liu@xjtu.edu.cn

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis, analytical data, additional data. See DOI: 10.1039/c7sm00793k

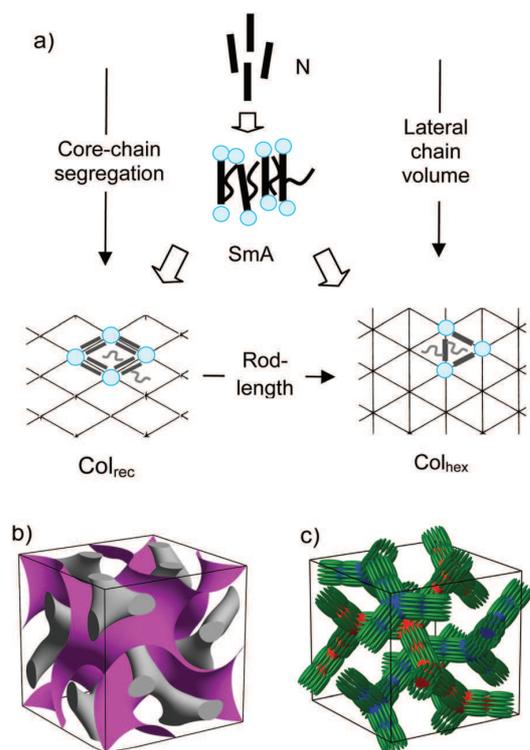


Fig. 1 (a) Self-assembly of rod-like molecules with sticky ends (blue) and lateral chains depending on chain volume, rod length and strength of core-chain segregation, forming honeycombs with rhombic or triangular cells. (b and c) Bicontinuous cubic mesophases (Cub_{bi}) with $Ia\bar{3}d$ space group and gyroid minimal surface (pink) formed by (b) simple amphiphiles and block copolymers and (c) co-axial rod-bundle phases formed by rod-like molecules (green rods) with branched lateral chains and sticky ends.²³

completely unexpectedly.^{9,19–22} Recently, the first examples of a new type of bicontinuous cubic phases have been reported for bolapolyphiles with bulky branched and fluorinated lateral chains representing co-axial rod-bundle phases where the aromatics form the two interwoven networks.²³ The aromatic cores form bundles of co-axial aligned molecules, two of these bundles arrange end-to-end and these end-to-end connected twins of rod-bundles interconnect the nodes in the networks (Fig. 1c); the continuum between the two interwoven networks is filled by the fluid alkyl chains. Double gyroid and double diamond cubic phases have been reported so far.²³ These cubic phases, which were observed for molecules with relatively short rods and bulky (branched) lateral chains, could be considered as intermediate structures at the transition from the hexagonal columnar type of co-axial rod-bundle phases, composed of linear chains of rod-bundles arranged on a hexagonal lattice²⁴ to the Lam phases where the rod-bundles are fused to infinite layers.

More recently, it was shown that X-shaped molecules involving long π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) (OPE) rods with five benzene rings and two medium sized and linear lateral *n*-dodecyl chains, *i.e.* with a much smaller volume ratio of chains

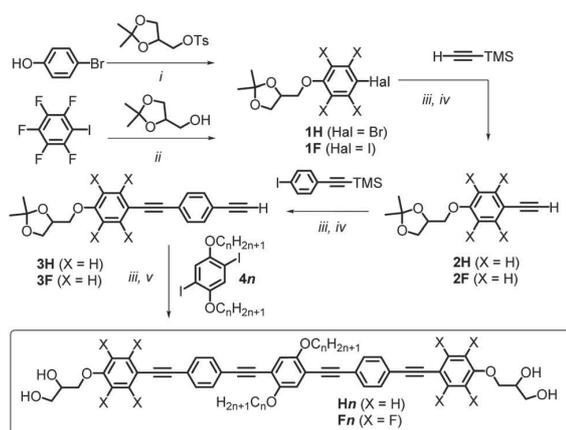
to rods, can form a bicontinuous cubic phase (Cub_{bi}), too, if the outer rings of the aromatic cores were properly fluorinated.²⁵ In these Cub_{bi} phases the organization of the molecules is perpendicular to the gyroid minimal surface (magenta in Fig. 1b), leading to 3D curved infinite layers of almost parallel organized π -conjugated rods which represent an interesting new mode of bicontinuous cubic phases.

Herein we provide evidence that this kind of cubic phases represents a general mode of self-assembly of X-shaped bolapolyphiles and that it can be considered as an intermediate phase occurring upon alkyl chain elongation between smectic phases or cybotactic nematic phases composed of smectic clusters and the triangular LC honeycomb phases having the smallest possible prismatic cells. It is also shown that formation of these cubic phases does not require core fluorination, though it can significantly expand their existence range. These cubic phases can be considered as having a 90° turned orientation of the aromatics and a reversed ratio of core volume to chain volume in comparison to the co-axial rod-bundle phases shown in Fig. 1c. In comparison to the cubic phases of polycatenar molecules⁹ the aromatic cores retain their orientation perpendicular to the networks, though they are moved from the networks to the continuum around the minimal surface.

2. Results and discussion

2.1 Synthesis

The synthesis of the two series of compounds **Hn** and **Fn** was carried out as shown in Scheme 1 by a sequence starting either with an etherification of 4-bromophenol with 2,3-isopropylidene-*rac*-glycero-1-tosylate²⁶ or a nucleophilic substitution of pentafluoroiodobenzene²⁷ with *rac*-1,2-isopropylidene glycerol, leading to the 4-halophenylethers **1H** and **1F**, respectively. Subsequent Sonogashira cross couplings²⁸ with trimethylsilylacetylene, followed by desilylations, leads to the building



Scheme 1 Structure and synthesis of compounds **Hn** and **Fn**. Reagents and conditions: (i) K_2CO_3 , DMF, 40 °C, 3 d, 70%, (ii) $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI, NEt_3 , 40 °C, 12 h, 70–95%, (iii) K_2CO_3 , DCM/MeOH (2:1), 25 °C, 2 h, 55–95%, (iv) PPTS, MeOH/THF (1:1), 40 °C, 12 h, 50–65%.

blocks **3H** and **3F**.^{29,30} Double Sonogashira coupling of **3H** and **3F** with 1,4-dialkoxy-2,5-diiodobenzenes **4n**, followed by deprotection of the acetonides, provides the desired compounds **Hn** ($n = 4-12, 18$) and **Fn** ($n = 6-18$), respectively. In both series the alkyl chains are even numbered and identical at both sides. Details of the synthesis and purification of the compounds as well as the analytical data are provided in the ESI.† The obtained compounds were investigated by polarizing optical microscopy (POM), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) as described in the Experimental section.

2.2 LC phases

The determined phase types and transition temperatures of the compounds **Hn** ($n = 4-12$ and 18) and **Fn** ($n = 6-18$) are collated in the Tables 1 and 2, respectively and compared graphically in Fig. 2.

The DSC traces of compounds **H10** and **F8**, having multiple phase transitions, are shown in Fig. 3 as representative examples, the other DSCs are collated in Fig. S1 and S2 (ESI†) (first heating and cooling curves in all cases, the second heating and cooling curves were almost identical to the first curves). Generally the melting points are lower for the fluorinated compounds **Fn** compared with the non-fluorinated compounds **Hn**. All compounds, with exception of **H8** and **H18** form enantiotropic liquid crystalline (LC) phases. The highest LC phase stabilities were observed for the compounds having the shortest lateral chains and forming exclusively nematic phases (**H4**, **F6**). Upon chain elongation the nematic phases are replaced by other LC phases and the stability of these LC phases goes through a local minimum (**H8** and **F8**), followed by a local maximum (**H10**, **H12** and **F10**) and then

decreases almost continuously. The type of observed LC phase changes from a nematic (N) to optically isotropic cubic (Cub_{bi}) and uniaxial columnar phases (Col_{hex}) with growing chain length (Fig. 2). For **F8** a very short SmA range is observed in addition. The induction of LC phases with positional long range order by lateral chain elongation is opposite to previous reports of simple rod-like molecules with terminal alkyl chains where lateral chain elongation removes positional order and induces nematic phases due to the distortion of rod-organization.¹⁰ However, for bolopolyphiles the sticky ends retain terminal core adhesion, leading to the development of new complex modes of LC self-assembly.

The LC phase stability of the non-fluorinated compound with the shortest chains and forming exclusively N phases ($n = 4, 6$) is the highest and for these compounds core fluorination reduces the mesophase stability, as known for other rod-like mesogens.^{27,31} This is attributed to the steric effect of the larger fluorines, reducing the aspect ratio of the rod-like cores and thus disfavoring orientational long range order. In contrast, for all comparable pairs of compounds with $n \geq 8$ the LC-Iso transitions of the fluorinated compounds are higher than those of the non-fluorinated relatives with the same chain length, being contrary to the usual effect of perfluorination of aromatic cores.²⁷ Remarkably, the mesophase stabilizing effect of core fluorination is the highest for the compound with short chains ($\Delta T = 26$ K for $n = 8$) and decreases with chain elongation to only 2 K for $n = 18$, *i.e.* lateral chain elongation reduces the mesophase stabilizing effect of core fluorination. In the following the three distinct modes of LC self-assembly found for compounds **Hn** and **Fn** will be discussed in more detail.

Table 1 Mesophases, transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$) and associated enthalpy values [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$] of compounds **Hn** as measured on heating (H) and cooling (C) by DSC (first heating and cooling; 10 K min^{-1} , peak temperatures)

Comp.	n	Phase transitions
H4	4	H: Cr 234 [41.8] ^a N_{CybA} 263 [0.2] Iso C: Iso 261 [-0.2] N_{CybA} 210 [-36.9] Cr
H6	6	H: Cr 216 [56.3] N_{CybA} 224 [1.3] Iso C: Iso 218 [-1.2] N_{CybA} 205 [-53.0] Cr
H8	8	H: Cr 182 [58.7] Iso C: Iso 165 [-54.1] Cr C: Iso 157 Col_{hex} 140 Cub_{bi} ^b
H10	10	H: Cr 152 [58.2] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 174 [3.2] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 181 [3.0] Iso C: Iso [-3.1] 180 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 171 [-3.2] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 124 [-44.3] Cr
H12 ³⁰	12	H: Cr 178 [65.1] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ [3.9] 181 Iso C: Iso 180 [-4.0] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 168 [-63.6] Cr
H18	18	H: Cr 158 [69.4] Iso C: Iso 156 [-3.1] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 149 [-65.4] Cr

^a The melting point of the highest melting crystalline modification is given, the transition enthalpy involves all Cr-Cr and Cr-Iso transitions.

^b Rapid cooling with $> 100 \text{ K min}^{-1}$, determined by POM (see Experimental section).

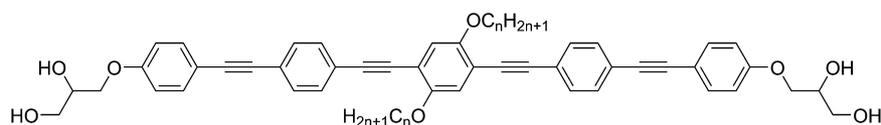


Table 2 Mesophases, transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$) and associated enthalpy values [$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$] of compounds **F n** as measured on heating (*H*) and cooling (*C*) by DSC (10 K min^{-1} , peak temperatures)

Comp.	n	Phase transitions
F6	6	<i>H</i> : Cr 184 [47.5] N_{CybA} 210 [0.5] Iso <i>C</i> : Iso 206 [-0.5] N_{CybA} 175 [-47.8] Cr
F8	8	<i>H</i> : Cr 179 [54.5] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 182 [4.3] N_{CybA} 186 [0.1] Iso <i>C</i> : Iso 186 [-0.1] N_{CybA} 181 [-1.0] SmA 179 [-4.9] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 162 [-49.2] Cr
F10	10	<i>H</i> : Cr 145 [32.9] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 191 [9.3] Iso <i>C</i> : Iso 188 [-9.4] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 114 [-31.7] Cr
F12²⁵	12	<i>H</i> : Cr 123 [37.4] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 186 [8.1] Iso <i>C</i> : Iso 181 [-7.9] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 105 [-39.3] Cr
F14	14	<i>H</i> : Cr 143 [57.3] ^a $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ [7.9] 175 Iso <i>C</i> : Iso 173 [-7.9] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ [-50.3] 121 Cr
F16	16	<i>H</i> : Cr 165 [65.1] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 166 [3.4] Iso <i>C</i> : Iso 166 [-3.6] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 149 ^b $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 147 [-68.8] Cr
F18	18	<i>H</i> : Cr 138 [60.9] ^a $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 160 [3.8] Iso <i>C</i> : Iso 159 [-3.6] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 125 [-2.9] $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ 113 [-61.3] Cr

^a The melting point of the highest melting crystalline modification is given, the transition enthalpy involves all Cr-Cr and Cr-Iso transitions.

^b Transition is accompanied by crystallization, therefore no enthalpy can be given.

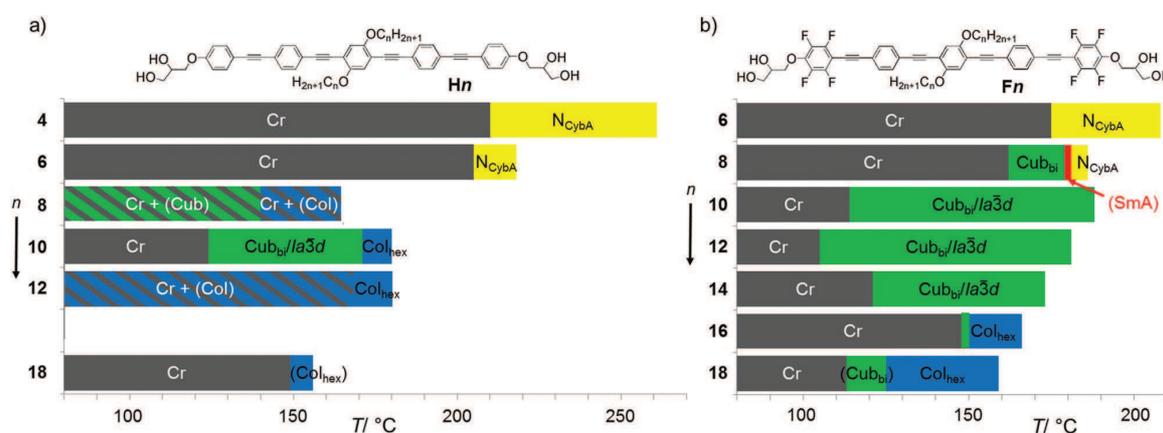


Fig. 2 LC phases of compounds (a) **H n** and (b) **F n** , recorded on cooling (10 K min^{-1}); abbreviations: Cr = crystalline solid, N_{CybA} = cybotactic nematic phase composed of SmA -like clusters; SmA = non-tilted lamellar phase; $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{Ia}\bar{3}d$ = bicontinuous cubic phase with space group $\text{Ia}\bar{3}d$; Col_{hex} = hexagonal columnar LC phase with triangular honeycomb structure and $p6mm$ plane group; the striped areas for $n = 8, 12$ in (a) indicate coexisting Cr and LC phases, recorded by rapid cooling under POM with >100 K min^{-1} (see Experimental section); monotropic phases are shown in brackets; for numerical data and transition enthalpies, see Tables 1 and 2; data for **H12** and **F12** were taken from ref. 30 and 25, respectively.

2.3 Cybotactic nematic and smectic phases

Nematic (N) phases with only orientational long-range order were identified for the shortest homologues of both series by typical schlieren textures (see Fig. 4a). For compounds **H4**, **H6** and **F6** exclusively N phases were identified whereas for **F8** the N phase occurs in a small temperature range above a very short SmA range (Fig. 4d and e) which immediately transforms into a

cubic phase on further cooling, and therefore cannot be investigated in more detail.

Compound **F8** is the only compound showing the N-Iso transition well below $T = 200$ $^\circ\text{C}$ and therefore only this N phase could be investigated by XRD. In the diffraction pattern (Fig. 4f) there is a diffuse wide angle scattering with a maximum at $d = 0.44$ nm and a relatively strong, but broad small angle

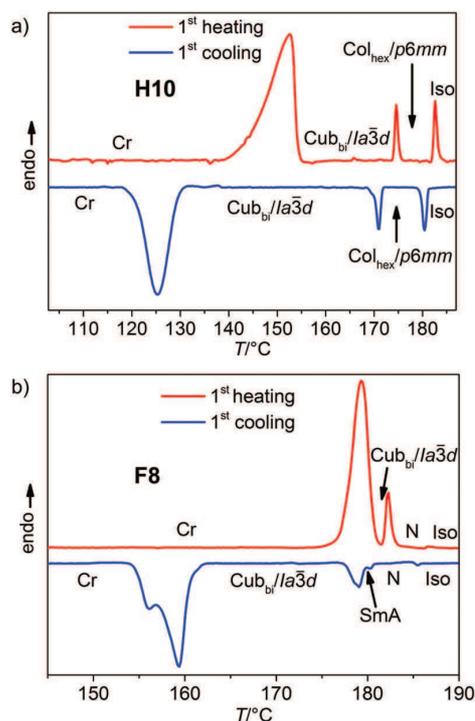


Fig. 3 DSC heating and cooling traces of compounds: (a) **H10** and (b) **F8**, recorded at 10 K min⁻¹.

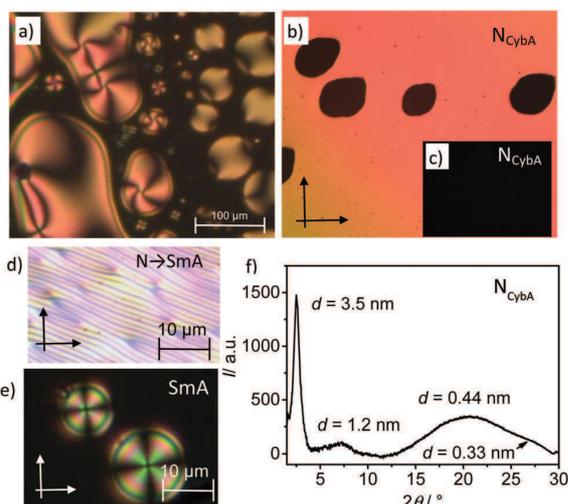


Fig. 4 Nematic and SmA phases of the short chain compounds. (a–e) Textures between crossed polarizers; (a) N phase of **H4** during formation from the isotropic liquid at $T = 261$ °C; (b) planar aligned N_{CybA} phase of **F6** at $T = 207$ °C; dark areas are the growing homeotropic aligned areas; (c) shows the fully developed pseudoisotropic texture of the homeotropic N_{CybA} phase; (d) disclination lines occurring at the N_{CybA} –SmA transition of **F8** at $T = 181$ °C and (e) fully developed homeotropic SmA phase (dark) with circular domains (induced after shearing) at $T = 180.5$ °C. (f) XRD pattern in the N_{CybA} phase of **F8** at $T = 185$ °C.

scattering, indicating a cybotactic nematic phase (N_{Cyb}).^{32–34} The small angle scattering maximum is at $d = 3.5$ nm, being smaller than the molecular length ($L_{\text{mol}} = 4.0$ – 4.4 nm) measured between the ends of the glycerol units and depending on the assumed conformation of the glycerols (see Fig. 6f). $L_{\text{mol}} = 4.4$ nm is measured for the maximal stretched conformation of the glycerols; this value is close to the molecular length found in the triangular honeycombs (Col_{hex} phases, 4.3 nm, see below). The value $L_{\text{mol}} = 4.0$ nm corresponds to the most compact conformation of the glycerols as found in the smectic and bicontinuous cubic phases; indeed the distance between the two networks forming the cubic phases, corresponding to the thickness of the saddle-splay curved layers, is 3.9–4.0 nm (see Table 3). Using $L_{\text{mol}} = 4.0$ – 3.9 nm as effective molecular length the nematic order parameter (S_2) can be calculated as $S_2 = (3d/L_{\text{mol}}) - 2 = 0.69$ – 0.63 .^{35,36} Considering the proximity of the temperature of investigation to the N–Iso transition ($\Delta T \sim 1$ K)³⁷ the order parameter is relatively high for a nematic phase ($S_2 \geq 0.44$) which indicates that an additional tilt is not required to explain the difference between d and L_{mol} . This value of the orientational order parameter is also in line with a cybotactic nematic phase where the molecules have an order parameter being smaller compared to smectic phases ($S_2 = 0.85$ – 0.95) and larger than in ordinary nematic phases ($S_2 = 0.44$ – 0.65).^{37,38} A non-tilted organization in the N_{Cyb} phases is further supported by the SmA phase formed on cooling **F8** (Fig. 4d and e). As an onset of uniform tilt on heating an SmA phase is very unlikely, it is concluded that there is no uniform tilt of the molecules in the cybotactic clusters of the nematic phase, *i.e.* it is formed by SmA-like clusters of molecules (N_{CybA} phase). From the width of the small angle scattering the correlation length of the clusters can be estimated using the Scherrer equation ($K = 1$)³³ to be in the order of 13 nm, meaning that they are formed by approximately 3–4 molecules in longitudinal direction. An additional diffuse scattering with a maximum at $d = 1.2$ nm could possibly be attributed to the transversal mean distance between the cybotactic clusters (representing bundles of parallel side-by-side arranged aromatic rods with a thickness corresponding to 2–3 molecules). Though only **F8** could be studied by XRD we assume that all nematic phases have the same kind of N_{CybA} structure based on the similarity of their molecular structures and their common properties.³⁰

Table 3 Structural data of the cubic phases of compounds **Hn** and **Fn**^a

Comp.	H10	F8	F10	F12 ³⁰	F14	F18
a (nm)	9.16	9.11	9.00	9.12	8.91	9.03
V_{cell} (nm ³)	768	756	729	758	707	736
$n_{\text{cell,LC}}$	505	515	462	451	395	365
S_{mol} (nm ²)	0.41	0.40	0.43	0.45	0.49	0.55
d_{net} (nm)	3.97	3.94	3.89	3.95	3.85	3.93

^a $V_{\text{cell}} = a_{\text{cub}}^3$; $n_{\text{cell,LC}}$ = number of molecules in the unit cell in the LC state and S_{mol} = molecular area on the minimal surface. d_{net} = lateral distance between the two infinite networks of the cubic mesophase as determined by $\sqrt{3}/4 \cdot a_{\text{cub}}$,^{23a} for more details and calculations, see Table S8 (ESI).

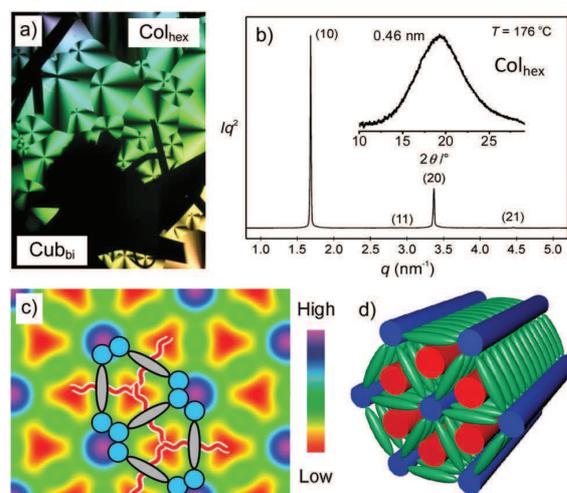


Fig. 5 Columnar phase of **H10**. (a) Texture of the Col_{hex} phase with growing cubic phase (black areas) at $T = 167\text{ }^\circ\text{C}$; (b) synchrotron SAXS pattern in the Col_{hex} phase (the inset shows the WAXS pattern) with (c) reconstructed ED maps with overlaid molecules showing the triangular honeycomb (color code: purple/blue = high, green/yellow = medium and red = low electron density; for details of the reconstruction, see ESI[†]), and (d) model of the triangular honeycomb structure.

Especially the optical behaviour of the nematic phases is remarkable, as they show an unusual well developed uniform alignment of the director over quite large distances without any field treatment between simple non-coated glass slides (Fig. 4b). On cooling, defects can only be observed in the nematic droplets (Fig. 4a) which then coalesce to a homogeneous area with uniform color and planar alignment without disclinations (Fig. 4b). This is considered as a result of the attractive hydrogen bonding at both ends of the molecules, favouring a linear end-to-end alignment of the molecules/clusters. The cluster formation itself provides a preorganization of the rods and the high aspect ratio of the aromatic cores supports orientational long range order and makes a bending of the nematic director difficult. On cooling a spontaneous anchoring transition takes place; dark areas develop as shown in Fig. 4b, finally leading to a perfectly dark homotropic state (Fig. 4c), meaning that the molecules now align uniformly perpendicular to the surfaces. This appears to be the result of the anchoring of the polar glycerol groups at the polar glass surfaces which increases with growing domain size as the shape of the clusters becomes more oblate on cooling. At the transition to the SmA phase the cybotactic SmA clusters fuse to quasi infinite layers (texture in Fig. 4d), which are however unstable and immediately assume saddle splay curvature, leading to the gyroid cubic phase. In homeotropic alignment, which appears (pseudo)isotropic in all three phases, these phase transitions are difficult to identify under the polarizing microscope, though in planar samples and around defects they are indicated by characteristic textural changes (see Fig. 4d and e).³⁹ The growth of cubic single crystals can be observed upon very slow cooling from the SmA phase, as shown in Fig. 6a and b.

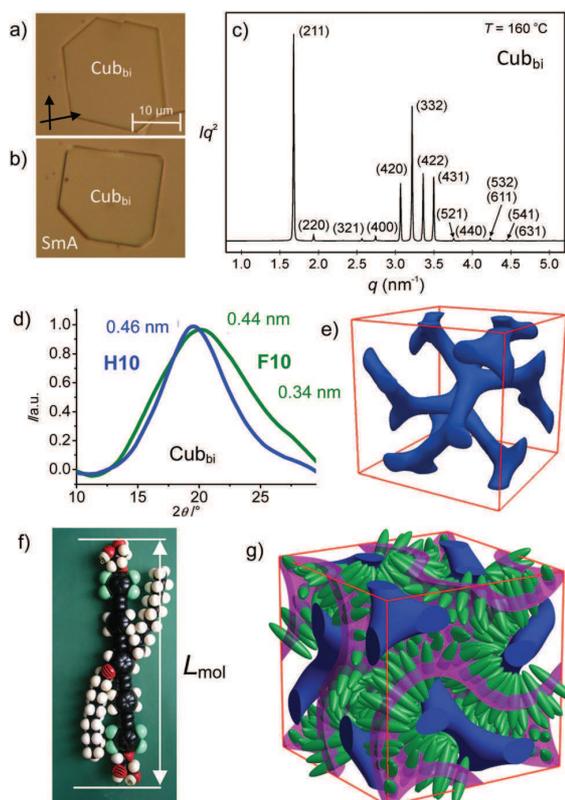


Fig. 6 The cubic phases. (a and b) Cubic LCs growing from the homeotropic SmA phase of **F8** at $T = 180.5\text{ }^\circ\text{C}$ (slightly uncrossed polarizers); (c) synchrotron SAXS pattern in the cubic phase of **H10** at $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$; (d) comparison of the WAXS patterns in the $\text{Cub}_{\text{bi}}/\text{la}3\text{d}$ phases of compounds **H10** (blue line) and **F10** (green line) at $T = 160$ and $170\text{ }^\circ\text{C}$, respectively; (e) reconstructed ED map of the cubic phase of **H10** using the diffraction data in (c) and showing the high electron density surface around the two interwoven networks, see also Table S1 (ESI[†]) and the Experimental section for details; (f) CPK molecular model of compound **F8** with molecular dimension; (g) model showing the arrangement of the rod-like aromatic cores (green rods) on the gyroid minimal surface.

2.4 Columnar and cubic phases of the non-fluorinated compounds H_n

In the series of the non-fluorinated compounds H_n chain elongation beyond $n = 6$ leads to a complete removal of the N_{CybA} phase which is replaced by a birefringent columnar phase with typical spherulitic texture and an additional optically isotropic cubic phase for compounds **H8** (Fig. S3b–d, ESI[†]) and **H10** (Fig. 5a). Formation of an intermediate lamellar phase between the nematic and cubic phase, as found for **F8** (see next section), cannot be observed for the synthesized homologues H_n . For **H8** the columnar and cubic phases occur as monotropic (metastable) phases which can only be observed upon rapid cooling (rate $> 100\text{ K min}^{-1}$) as they are accompanied by rapid crystallization. Fig. S3b–d (ESI[†]) shows the development of the Cub_{bi} phase of **H8** from the Col_{hex} phase which is very similar to the $\text{Col}_{\text{hex}}\text{-Cub}_{\text{bi}}$ transition observed for **H10** (Fig. 5a).

In contrast to the metastable phases of **H8**, for compound **H10** stable (enantiotropic) phases were found which were investigated by synchrotron XRD (Fig. 5b and 6c). In the columnar phase the small angle reflections have a $1/d$ ratio of $1:1/3^{1/2}:1/2:1/7^{1/2}$, indicating a hexagonal lattice with $a_{\text{hex}} = 4.31$ nm, corresponding to L_{mol} (see Fig. 5b and Table S2, ESI†). In the electron density (ED) map reconstructed from the diffraction pattern of compound **H10** (Fig. 5c) there are dots with high ED (blue/purple) on a hexagonal lattice, assigned to the columns of the glycerol groups. The medium ED regions between them (green) are formed by the OPE cores and the low ED triangles (red) contain the lateral alkyl chains, thus confirming a triangular honeycomb (Col_{hex} phase); the model of this triangular honeycomb is shown in Fig. 5d. It should be noted that this model shows an idealized rather ordered structure, which in reality is more disordered, because in the fluid LC state there is no fixed position for the individual molecules.

The lattice parameters of the Col_{hex} phases of all compounds **Hn** are $a_{\text{hex}} = 4.3$ nm (Table S7, ESI†), in line with the proposed trigonal cylinder structure where the length of the OPE core determines a_{hex} (Fig. 5c and d). The growing space filling of the cylinder cells with growing alkyl chain volume is compensated by thinning of the cylinder walls, decreasing the diameter of the honeycomb walls (number of molecules arranged laterally side by side in each honeycomb wall = n_{wall}) from $n_{\text{wall}} = 1.6$ molecules for **H10** to only 1.2 for **H18** (Fig. 7). This means that expansion takes place exclusively along the prism long axis.

The diffraction pattern of the cubic mesophase of **H10** (Fig. 6b) can be indexed to a $Ia\bar{3}d$ space group with $a_{\text{cub}} = 9.17$ nm (Table S1, ESI†). The reconstructed ED map, shown in Fig. 6e, is in agreement with a double gyroid structure where the glycerols form two interwoven high ED networks. As confirmed previously by the isomorphous replacement method, the aromatic cores are organized on the minimal surface, while being arranged perpendicular to it (Fig. 6g).²⁵ This is in line with the calculated lateral distance between the two networks $d_{\text{net}} = 4.0$ nm, being in line with L_{mol} (Table 3). In addition, the calculated area of $S_{\text{mol}} = 0.41$ nm² required by each molecule

H10 on the minimal surface agrees well with the combined cross sectional areas of the aromatic core plus one alkyl chain (see Table 3).

For compounds **Hn** elongation of the alkyl chains from $n = 10$ to 12 leads to a complete removal of the cubic phase and only the triangular honeycomb is retained for both compounds; no Cub_{bi} phase is found by rapid cooling down to crystallization at 70 °C. Compound **H18** has only a small monotropic Col_{hex} range before crystallization.

The overall sequence $\text{N}_{\text{CybA}}-\text{Cub}_{\text{bi}}-\text{Col}_{\text{hex}}$ with a Cub_{bi} phase as intermediate structure at the transition from the N_{CybA} phase to the triangular honeycomb (Col_{hex}) is new for this kind of X-shaped molecules.⁴⁰ However, it requires a certain minimum length of the rod-like core, as it was not found for any T- or X-shaped molecule with shorter core unit.^{12,23} For biphenyl derived T-shaped molecules rhombic cylinders were observed as the first honeycomb phases beside the SmA phases on chain elongation (Fig. 1a), which then change to square, pentagonal and hexagonal.¹⁶ Formation of triangular honeycombs obviously requires longer rod-like units, as first shown for the X-shaped 5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenes with terminal glycerol groups.⁴¹ These compounds show a direct $\text{SmA}-\text{Col}_{\text{hex}}$ transition without intermediate phases. Appearance of a Cub_{bi} phase as an additional intermediate structure between lamellar organization and triangular honeycombs obviously requires even longer rods. However, elongation of the rods simultaneously increases the orientational order, thus favoring the formation of nematic phases, replacing the SmA phase, thus leading to the $\text{N}-\text{Cub}_{\text{bi}}-\text{Col}_{\text{hex}}$ transition by chain elongation.

2.5 Columnar and cubic phases of the fluorinated compounds **Fn**

The fluorinated compounds **Fn** also show the phase sequence $\text{N}_{\text{CybA}}-\text{Cub}_{\text{bi}}/Ia\bar{3}d-\text{Col}_{\text{hex}}$ upon elongation of the lateral alkyl chains, but the Cub_{bi} phase is separated from the N phase by a small region of an additional SmA phase. It appears that core fluorination supports layer formation to some extent, probably by increasing attractive electrostatic interactions between the aromatics. Moreover, the Cub_{bi} phase range is significantly expanded compared to the non-fluorinated compounds **Hn** (Fig. 2b) with respect to alkyl chain length ($n = 8-18$) as well as thermal range. For compounds **F10-F14** the Cub_{bi} phase represents the only observed LC phase. Further increasing chain length induces the hexagonal columnar phase and for **F16** and **F18** the cubic phase occurs only as monotropic phase below the Col_{hex} phase. All Cub_{bi} phases of compounds **Fn** have the same $Ia\bar{3}d$ lattice with similar a_{cub} values around 8.9-9.16 nm as described above for **H10** (see Fig. 8a and Table 3, Tables S3 and S5, ESI†). The lateral distance between the networks is around 3.9 nm for all compounds, being in line with the proposed organization of the OPE cores perpendicular to the gyroid minimal surface. With chain elongation the area of the molecules on the gyroid minimal surface increases from 0.40 to 0.55 nm², in line with the increasing space required by the growing alkyl chains (Table 3).

The lattice parameters of the Col_{hex} phases of compounds **F16** and **F18** are about 4.3 nm (see Fig. 8b and Table S6, ESI†)

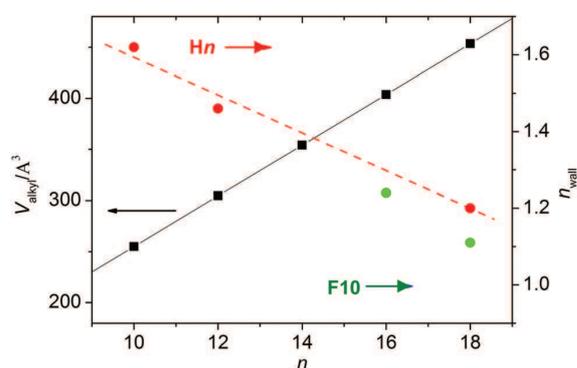


Fig. 7 Plot of the chain length dependence of the alkyl chain volume (black squares) and the number of molecules in the lateral cross-section of the honeycomb walls in the Col_{hex} phases of the series **Fn** (green dots) and **Hn** (red dots).

and thus almost identical with those of compounds **Hn** and the molecular organization in triangular honeycombs is essentially the same (Fig. 5d). As the fluorines contribute to the space filling in the prismatic cells the number of molecules in the cross-section of the walls (n_{wall}) is for compounds **Fn** slightly smaller than for the related compounds **Hn** with the same chain length (see Fig. 7).

The stabilization of the cubic phase with respect to the triangular honeycomb phase (Col_{hex}) by aromatic core fluorination could be due to increased core-core interactions.⁴² As indicated by density functional theory (DFT) calculations, for **F1**, being a model compound for the series **Fn** (with the glycerols and alkyl chains being replaced by CH_3) there is reduced negative surface potential at the π -faces of the outer benzene rings (see Fig. 9b) compared to **H1**, being a model compound for the non-fluorinated compounds **Hn** (Fig. 9a). This could lead to some restriction of the rotation of the aromatic cores around their long axes in the LC phases of compounds **Fn** compared to those of compounds **Hn**. This is confirmed by the shift of the maximum of the diffuse wide angle scattering of compounds **Fn** to shorter mean distances and by an additional weak shoulder at $d = 0.34$ nm, being typical for π - π stacking interactions (see for example **F10** in Fig. 6d and for other compounds **Fn** in Fig. S7, ESI[†]).⁴² This shoulder is absent for compounds **Hn** (see Fig. 5b, 6d and Fig. S6, ESI[†]) and is found in

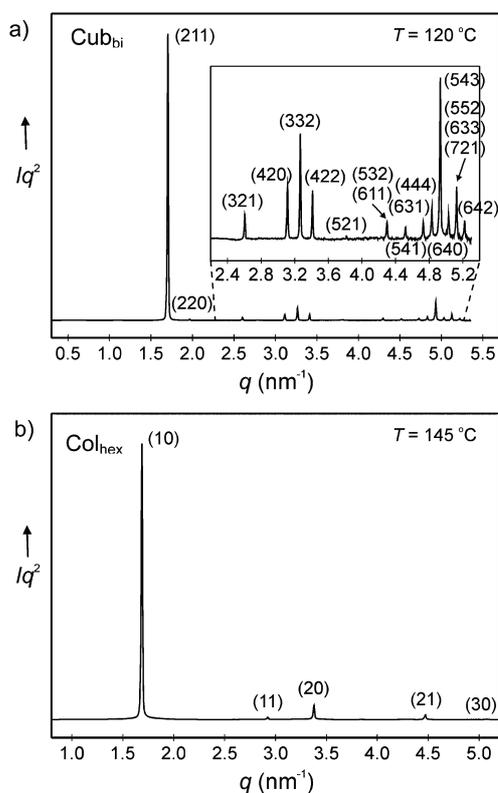


Fig. 8 SAXS diffractograms of **F18**: (a) in the $\text{Cub}_{\text{bil}}/Ia\bar{3}d$ phase at 120 °C and (b) in the $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ phase at 145 °C.

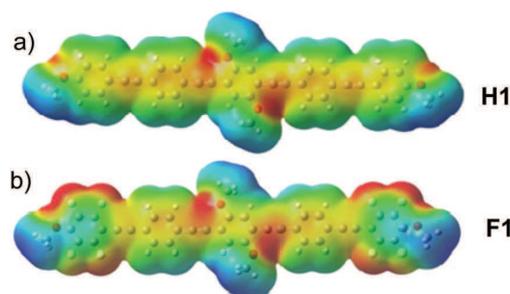


Fig. 9 Electrostatic surface potential maps of the model compounds (a) **H1** and (b) **F1** with methyl groups replacing the glycerols and lateral chains ($n = 1$) of compounds **Hn** and **Fn**, respectively, determined by DFT calculation (B3LYP functional and 6-31G basis set); red and blue indicate high and low negative surface potential respectively.

all LC phases (N_{cyba} , Cub_{bi} and Col_{hex}) of compounds **Fn** (see Fig. S7, ESI[†]). This means that there is some preference of co-facial packing of at least some of the benzene rings of the fluorinated OPEs. This appears to stabilize quasi infinite layers in the SmA and Cub_{bi} phases over the strings of parallel side-by-side organized rods forming the honeycomb walls. On the other hand the increased negative electrostatic surface potential at the peripheral fluorines (Fig. 9b) might – besides the steric effect caused by the larger volume of F compared to H – lead to a destabilization of the triangular cylinder structure.²⁵ The high dipole moment of the C–F bonds, combined with its low polarizability could provide a significant electrostatic repulsion between the peripheries of the perfluorinated rings of neighboring molecules in adjacent honeycomb walls, clashing at the narrow vertices inside the triangular cells.²⁵ This steric and polar effect is probably reduced by the parallel packing of the molecules in layers with intercalated glycerol groups. However, the developing lamellar organization is disturbed by the lateral chains, giving rise to saddle splay curvature and formation of the gyroid phase. With growing alkyl chain length this mismatch increases, leading to the $\text{N}_{\text{cyba}}/\text{SmA}-\text{Cub}_{\text{bi}}$ transition with rising n (Fig. 10). At a certain chain length the mismatch exceeds a critical value and the layers collapse with formation of the triangular honeycomb. Moreover, longer alkyl chains provide a stronger segregation from the aromatic cores, thus destabilizing the cubic phase where aromatic rods and alkyl chains are mixed in the space around the minimal surfaces. This segregation additionally favours

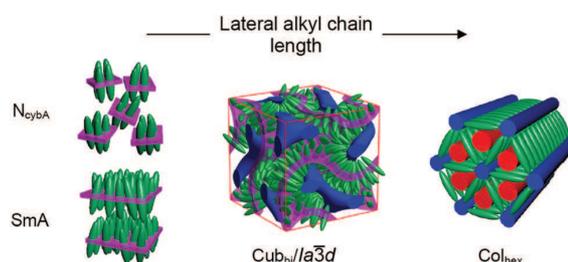


Fig. 10 Phase sequence of X-shaped bolopolyphiles depending on the alkyl chain length.

the formation of triangular honeycombs where aromatics and hydrocarbons organize separately in the walls and the cylinder cells, respectively. This contributes, besides the steric effects, to the transition $\text{Cub}_{\text{bi}}\text{-Col}_{\text{hex}}$ upon further chain elongation (Fig. 10).

3. Summary and conclusions

Overall, it is shown that nematic and bicontinuous cubic phases are formed by self-assembly of X-shaped bolopolyphiles with a certain minimum length of the rod-like core and within a certain length range of the lateral alkyl chains.⁴³ This provides a new class of cubic phase forming materials involving π -conjugated rods.^{19,23,44} For these compounds the cubic phase range can be tailored by core fluorination and alkyl chain engineering. It is distinct from previously reported cubic phases by the unique organization of the rod-like cores parallel to each other and being arranged on the gyroid minimal surface and perpendicular to it. By core fluorination the cubic phase range can be strongly extended with respect to chain length range and temperature range. This cubic phase induction and stabilization is just opposite to the effect of core fluorination on polycatenar compounds having the alkyl chains at the termini of the rods, where core-fluorination reduces cubic phase ranges or removes them completely.⁴⁵ Future work will be focused on strengthening of the phase separation between aromatic rods and lateral chains along the minimal surfaces of the Cub_{bi} phases which could probably lead to new complex soft matter structures with additional nano-segregation of chains and rods, providing regular patterns along the non-Euclidean gyroid minimal surface.⁴⁶

4. Experimental section

Synthesis

The synthetic procedures and analytical data of the synthesized compounds **Hn** and **Fn** and the required intermediates are described in the ESI† The 1,4-dialkoxy-2,5-diiodobenzenes (**4n**),⁴⁷ 1,2-isopropylidene-3-*p*-toluenesulfonyl-*rac*-glycerol,⁴⁸ 3-[4-(4-ethynylphenylethynyl)phenyl]-1,2-isopropylidene-*rac*-glycerol (**3H**)³⁰ and compound **H12**³⁰ were prepared according to literature procedures. Pentafluoriodobenzene, copper(I)-chloride, 4-iodophenylethynyltrimethylsilane, *D,L*-1,2-isopropylidene-glycerole and ethynyltrimethylsilane were used as obtained from Sigma-Aldrich. Pyridinium-4-toluenesulfonate was used as obtained from Merck.

The purity was checked by thin-layer chromatography (TLC, silica gel 60 F254, Merck). Column chromatography was performed with silica gel 60 (0.063–0.2 μm , Merck), flash-chromatography with silica gel 60 (0.040–0.063 μm , Merck). Triethylamine was distilled from CaH_2 and stored over molecular sieve. DMF was stored over molecular sieve.

¹H-, ¹³C-NMR spectra (Varian Unity 500 and Varian Unity 400 spectrometers) were recorded in CDCl_3 or pyridine-*d*₅ solutions, with tetramethylsilane as internal standard. All measurements were operated at 27 °C.

Elementary analysis were performed using a Leco CHNS-932 elemental analyzer.

Mass spectra were recorded with a Bruker HR-ESI-TOF. The measurements were performed in THF (1 mg mL⁻¹) with 0.1 mg mL⁻¹ LiCl.

Optical polarizing microscopy (POM)

Transition temperatures were measured using a Mettler FP-82 HT hot stage and control unit in conjunction with a Leica DMRXP polarizing microscope. Textures of the liquid crystalline mesophases were recorded with Leica MC120 HD camera.

For the determination of the monotropic phase transitions of the fastly crystallizing compounds **H8** and **H12** the samples were molten between glass slides, placed in a glass pan (being the movable sample holder, 15 mm \varnothing) on a heating bench ($T = 190$ °C). The molten sample was rapidly moved to the hot stage of the polarizing microscope, having a fixed temperature. The phase transitions depending on time (= temperature) were recorded by video (see Fig. S3b–d, ESI†). The microscope hot stage temperature was increased in 1 K steps and at each temperature the procedure of external melting and rapid cooling under the POM was repeated. This allows the observation of all monotropic LC phases as well as a determination of the approximate transition temperature between the monotropic LC phases and the LC-Iso transitions under these rapid cooling conditions.

DSC measurements

Transition enthalpies were determined as obtained from DSC-thermograms which were recorded on a Perkin-Elmer DSC-7 (heating and cooling rate: 10 K min⁻¹).

X-ray scattering

X-ray investigations on powder-like samples were carried out at Cu-K₂ line ($\lambda = 1.54$ Å) using standard Coolidge tube source with a Ni-filter. Samples were prepared in the isotropic state on a glass plate. The sample was cooled (rate: 5 K min⁻¹) to the measuring temperature. The samples were held on a temperature-controlled heating stage and the diffraction patterns were recorded with a 2D detector (Vantec 500, Bruker); exposure time was 15–30 min. For the WAXS measurement the distance between the sample and the detector defined to be 9.0 cm; for SAXS measurement the distance is 26.8 cm. As result a XRD pattern is obtained which is transformed in a 1D plot by using GADDS over the full χ -range.

Synchrotron X-ray diffraction and electron density reconstruction

High-resolution small-angle powder diffraction experiments were recorded on Beamline BL16B1 at Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF. Samples were held in evacuated 1 mm capillaries. A Linkam hot stage with a thermal stability within 0.2 °C was used, with a hole for the capillary drilled through the silver heating block and mica windows attached to it on each side. A MarCCD detector was used. q calibration and linearization were verified using several orders of layer reflections from silver behenate and a series of *n*-alkanes. The measurement of

the positions and intensities of the diffraction peaks is carried out using program, where experimental diffractograms are fitted using Gaussian shaped peaks. The diffraction peaks are indexed on the basis of their peak positions, and the lattice parameters and the plane/space groups are subsequently determined. Once the diffraction intensities are measured and the corresponding space group determined, 3-d electron density maps can be reconstructed, on the basis of the general formula

$$E(xyz) = \sum_{hkl} F(hkl) \exp[i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (1)$$

Here $F(hkl)$ is the structure factor of a diffraction peak with index (hkl) . It is normally a complex number and the experimentally observed diffraction intensity

$$I(hkl) = K \cdot F(hkl) \cdot F^*(hkl) = K \cdot |F(hkl)|^2 \quad (2)$$

Here K is a constant related to the sample volume, incident beam intensity *etc.* In this paper we are only interested in the relative electron densities, hence this constant is simply taken to be 1. Thus the electron density

$$E(xyz) = \sum_{hkl} \sqrt{I(hkl)} \exp[i2\pi(hx + ky + lz) + \phi_{hkl}] \quad (3)$$

for 2D structures $I(hk)$ and eqn (4) were used:

$$E(xy) = \sum_{hk} \sqrt{I(hk)} \exp[i2\pi(hx + ky) + \phi_{hk}] \quad (4)$$

As the observed diffraction intensity $I(hkl)$ is only related to the amplitude of the structure factor $|F(hkl)|$, the information about the phase of $F(hkl)$, ϕ_{hkl} , can not be determined directly from experiment. However, the problem is much simplified when the structure of the ordered phase is centrosymmetric, and hence the structure factor $F(hkl)$ is always real and ϕ_{hkl} is either 0 or π . This makes it possible for a trial-and-error approach, where candidate electron density maps are reconstructed for all possible phase combinations, and the "correct" phase combination is then selected on the merit of the maps, helped by prior physical and chemical knowledge of the system. This is especially useful for the study of nanostructures, where normally only a limited number of diffraction peaks are observed.

Quantum mechanical calculations

All computations were performed with the Gaussian 09 package.⁴⁹ DFT calculations with the B3LYP functional and the 6-31G basis set were carried out to optimize the geometry of the model compounds. All geometry optimization were accompanied by frequency analyses; the absence of negative vibrational frequencies indicated convergence on minimum energy structures. Based on the optimized structures, the electrostatic surface potential was calculated.

Acknowledgements

This work was supported by the DFG (Grant Ts 39/21-2) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21374086). We thank Beamline BL16B1 at SSRF for providing the beamtime.

References

- 1 T. Lei, J.-Y. Wang and J. Pei, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 594–603; H. Li, J. Choi and T. Nakanishi, *Langmuir*, 2013, **29**, 5394–5406; J. Mei and Z. Bao, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 604–615; A. Zielinska, M. Leonowicz, H. Li and T. Nakanishi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2014, **19**, 131–139.
- 2 C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828–8878.
- 3 J.-H. Ryu and M. Lee, *Struct. Bonding*, 2008, **128**, 63–98.
- 4 J. P. Wagner and P. R. Schreiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 12274.
- 5 M. Sorai and K. Saito, *Chem. Rec.*, 2003, **3**, 29–39.
- 6 C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1485–1508; C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2647–2671.
- 7 L. Sapir and D. Harries, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2015, **20**, 3–10.
- 8 D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 211–253.
- 9 (a) H. T. Nguyen, C. Destrade and J. Malthête, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 375–388; (b) M. Gharbia, A. Gharbi, H. T. Nguyen and J. Malthête, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 312–325; (c) D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 831–840; (d) C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 13115–13120.
- 10 W. Weissflog, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2014, vol. 5, pp. 89–174.
- 11 A. C. Small and C. Pugh, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2105–2115.
- 12 C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1930–1970; C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng and G. Ungar, *Interface Focus*, 2012, **2**, 669–680.
- 13 T. Yatabe and Y. Nawanishi, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 269–284; M. O'Neil and S. M. Kelley, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 566–584.
- 14 X.-B. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske and G. Ungar, *Science*, 2011, **331**, 1302–1306.
- 15 (a) R. Kieffer, M. Prehm, B. Glettner, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2008, 3861–3863; (b) B. Glettner, F. Liu, X.-B. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9063–9066; (c) F. Liu, R. Kieffer, X.-B. Zeng, K. Pelz, M. Prehm, G. Ungar and C. Tschierske, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1104; (d) S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X.-B. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8637.
- 16 M. Kölbl, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain and S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6809–6818.
- 17 X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4031–4035; N. M. Patel, I. M. Syed, C. Rosenblatt, M. Prehm and C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 55–61; M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12072–12073.
- 18 V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik and H. Delacroix, *J. Mol. Biol.*, 1993, **229**, 540–551; K. Fontell, *Colloid Polym.*

- Sci.*, 1990, **268**, 264–285; J. M. Seddon and R. H. Templer, in *Handbook of Biological Physics*, ed. R. Lipowsky and E. Sackmann, Elsevier, 1995, vol. 1, pp. 97–160.
- 19 S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 333–342; M. Imperor-Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2005, **9**, 370–376; S. Kutsumizu, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 844–853; G. Ungar, F. Liu and X.-B. Zeng, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, J. P. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2014, vol. 5, pp. 363–436.
- 20 S. Yano, Y. Mori and S. Kutsumizu, *Liq. Cryst.*, 1991, **9**, 907–911.
- 21 A. J. Meuler, M. A. Hillmyer and F. S. Bates, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7221–7250.
- 22 T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, S. Taguchi, F. Liu, X. B. Zeng, G. Ungar, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2634–2643; S. N. Chvalun, M. A. Shcherbina, A. N. Yakunin, J. Blackwell and V. Percec, *Polym. Sci., Ser. A*, 2007, **49**, 158–167.
- 23 (a) F. Liu, M. Prehm, X.-B. Zeng, C. Tschierske and G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6846–6849; (b) X.-B. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske and F. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 8324–8327.
- 24 M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4906–4916; F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10599–10602.
- 25 M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe and C. Tschierske, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 7196–7200.
- 26 A. Williamson, *Phil. Mag.* **3**, 1850, **37**, 350–356.
- 27 J. Wen, M. Tian and Q. Chen, *J. Fluorine Chem.*, 1994, **68**, 117–120; Y. Xu, Y. Hu, Q. Chen and J. Wen, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 219–221.
- 28 K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **50**, 4467–4470.
- 29 R. van Rijsbergen, M. J. Anteunis and A. de Bruyn, *J. Carbohydr. Chem.*, 2006, **2**, 395–404.
- 30 S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske and K. Bacia, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 8840–8850.
- 31 M. Hird, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 2070–2095.
- 32 R. Breckon, S. Chakraborty, C. Zhang, N. Diorio, J. T. Gleeson, S. Sprunt, R. J. Twieg and A. Jakli, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 1457–1462.
- 33 O. Francescangeli, M. Laus and G. Galli, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, **55**, 481–487.
- 34 (a) G. W. Stewart and R. M. Morrow, *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 232–244; (b) A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1970, **10**, 31–37; (c) C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm and C. Tschierske, *Soft Matter*, 2010, **6**, 1704–1721; (d) O. Francescangeli, F. Vita, C. Ferrero, T. Dingemans and E. T. Samulski, *Soft Matter*, 2011, **7**, 895–901.
- 35 According to ref. 36 the layer distance d can be calculated according to $d = 1/3L_{\text{mol}}(S_2 + 2)\cos\theta$ from the effective molecular length L_{mol} , the orientational order parameter S_2 and the measured tilt angle θ ; for an orthogonal phase $\cos\theta = 1$, leading to $d = 1/3L_{\text{mol}}(S_2 + 2)$ which can be transformed to $S_2 = (3d/L_{\text{mol}}) - 2$.
- 36 D. Nonnenmacher, S. Jagiella, Q. Song, R. P. Lemieux and F. Giesselmann, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 2990–2995.
- 37 W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.*, 1959, **14**, 882–889.
- 38 W. Haase, Z. X. Fan and H. J. Müller, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 3317–3322.
- 39 D. Demus and L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978; I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 40 N-Cubb₂-transitions have been observed for other rod-like molecules, see ref. 9c and 20.
- 41 X. Cheng, X. Dong, G. Wei, M. Prehm and C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8014–8017; H. Gao, Y. Ye, L. Kong, X. Cheng, M. Prehm, H. Ebert and C. Tschierske, *Soft Matter*, 2012, **8**, 10921–10931.
- 42 K. Kishikawa, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 800–808; C. Dai, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg and C. Viney, *Chem. Commun.*, 1999, 2493–2494; K. B. Woody, J. E. Bullock, S. R. Parkin and M. D. Watson, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4470–4473; S. W. Watt, C. Dai, A. J. Scott, J. M. Burke, R. L. Thomas, J. C. Collings, C. Viney, W. Clegg and T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 3061–3063.
- 43 A nematic phase was also found at the transition between triangular and square honeycombs, due to geometric frustration: X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert and C. Tschierske, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 3317–3331.
- 44 T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 411–419.
- 45 D. W. Bruce and S. A. Hudson, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 479–486; A. I. Smirnova, B. Heinrich, B. Donnio and D. W. Bruce, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 75149–75159.
- 46 J. J. K. Kirkensgaard, M. E. Evans, L. de Campo and S. T. Hyde, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2014, **111**, 1271–1276.
- 47 S. J. Evensen, M. J. Mumm, K. I. Pokhodnya and S. C. Rasmussen, *Macromolecules*, 2011, **44**, 835–841.
- 48 S. Fujii, H. Masuno, Y. Taoda, A. Kano, A. Wongmayura, M. Nakabayashi, N. Ito, M. Shimizu, E. Kawachi, T. Hirano, Y. Endo, A. Tanatani and H. Kagechika, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20933–20941.
- 49 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand,

Paper

Soft Matter

K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin,

K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

Publikation C

This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. (CC BY 4.0).

Effects of Lateral and Terminal Chains of X-Shaped Bolapolyphiles with Oligo(phenylene ethynylene) Cores on Self-Assembly Behaviour. Part 1: Transition between Amphiphilic and Polyphilic Self-Assembly in the Bulk

Silvio Poppe^[a,+], Marco Poppe^[a,+], Helgard Ebert^[a], Marko Prehm^[a], Changlong Chen^[b], Feng Liu^[b], Stefan Werner^[c], Kirsten Bacia^[c] and Carsten Tschierske^[a]

- [a] *Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Germany)*
[b] *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (P.R. China)*
[c] *Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 3, 06120 Halle (Germany)*
[+] These Authors contributed equally to this work

Abstract

Polyphilic self-assembly leads to compartmentalization of space and development of complex structures in soft matter on different length scales, reaching from the morphologies of block copolymers to the liquid crystalline (LC) phases of small molecules. Whereas block copolymers are known to form membranes and interact with phospholipid bilayers, liquid crystals have been less investigated in this respect. Here, series of bolapolyphilic X-shaped molecules were synthesized and investigated with respect to the effect of molecular structural parameters on the formation of LC phases (part 1), and on domain formation in phospholipid bilayer membranes (part 2). The investigated bolapolyphiles are based on a rod-like π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) (OPE) core with two glycerol groups being either directly attached or separated by additional ethylene oxide (EO) units to both ends. The X-shape is provided by two lateral alkyl chains attached at opposite sides of the OPE core, being either linear, branched, or semiperfluorinated. In this report, the focus is on the transition from polyphilic (triphilic or tetraphilic) to binary amphiphilic self-assembly. Polyphilic self-assembly, i.e., segregation of all three or four incorporated units into separate nano-compartments, leads to the formation of hexagonal columnar LC phases, representing triangular honeycombs. A continuous transition from the well-defined triangular honeycomb structures to simple hexagonal columnar phases, dominated by the arrangement of polar columns on a hexagonal lattice in a mixed continuum formed by the lipophilic chains and the OPE rods, i.e., to amphiphilic self-assembly, was observed by reducing the length and volume of the lateral alkyl chains. A similar transition was found upon increasing the length of the EO units involved in the polar groups. If the lateral alkyl chains are enlarged or replaced by semiperfluorinated chains, then the segregation of lateral chains and rod-like cores is retained, even for enlarged polar groups, i.e., the transition from polyphilic to amphiphilic self-assembly is suppressed.

Referenz

S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* **2017**, 9 (10), 471. DOI: 10.3390/polym9100471.

Article

Effects of Lateral and Terminal Chains of X-Shaped Bolapolyphiles with Oligo(phenylene ethynylene) Cores on Self-Assembly Behaviour. Part 1: Transition between Amphiphilic and Polyphilic Self-Assembly in the Bulk

Silvio Poppe ^{1,†}, Marco Poppe ^{1,†}, Helgard Ebert ¹, Marko Prehm ¹, Changlong Chen ², Feng Liu ², Stefan Werner ³, Kirsten Bacia ³  and Carsten Tschierske ^{1,*} 

¹ Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes Str. 2, 06120 Halle, Germany; silviopoppe@googlemail.com (S.P.); marco.poppe@googlemail.com (M.P.); Helgard.Ebert@gmx.de (H.E.); marko.prehm@chemie.uni-halle.de (M.P.)

² State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; Chenchanglong@stu.xjtu.edu.cn (C.C.); feng.liu@xjtu.edu.cn (F.L.)

³ Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes Str. 3, 06120 Halle, Germany; stefan.werner@chemie.uni-halle.de (S.W.); kirsten.bacia@chemie.uni-halle.de (K.B.)

* Correspondence: carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de; Tel.: +49-345-55-25664

† these authors contributed equally

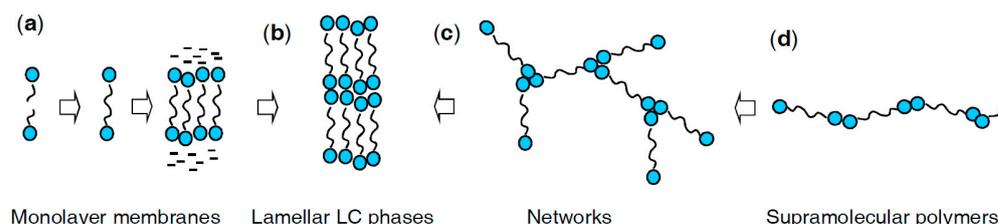
Received: 29 August 2017; Accepted: 22 September 2017; Published: 26 September 2017

Abstract: Polyphilic self-assembly leads to compartmentalization of space and development of complex structures in soft matter on different length scales, reaching from the morphologies of block copolymers to the liquid crystalline (LC) phases of small molecules. Whereas block copolymers are known to form membranes and interact with phospholipid bilayers, liquid crystals have been less investigated in this respect. Here, series of bolapolyphilic X-shaped molecules were synthesized and investigated with respect to the effect of molecular structural parameters on the formation of LC phases (part 1), and on domain formation in phospholipid bilayer membranes (part 2). The investigated bolapolyphiles are based on a rod-like π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) (OPE) core with two glycerol groups being either directly attached or separated by additional ethylene oxide (EO) units to both ends. The X-shape is provided by two lateral alkyl chains attached at opposite sides of the OPE core, being either linear, branched, or semiperfluorinated. In this report, the focus is on the transition from polyphilic (triphilic or tetraphilic) to binary amphiphilic self-assembly. Polyphilic self-assembly, i.e., segregation of all three or four incorporated units into separate nano-compartments, leads to the formation of hexagonal columnar LC phases, representing triangular honeycombs. A continuous transition from the well-defined triangular honeycomb structures to simple hexagonal columnar phases, dominated by the arrangement of polar columns on a hexagonal lattice in a mixed continuum formed by the lipophilic chains and the OPE rods, i.e., to amphiphilic self-assembly, was observed by reducing the length and volume of the lateral alkyl chains. A similar transition was found upon increasing the length of the EO units involved in the polar groups. If the lateral alkyl chains are enlarged or replaced by semiperfluorinated chains, then the segregation of lateral chains and rod-like cores is retained, even for enlarged polar groups, i.e., the transition from polyphilic to amphiphilic self-assembly is suppressed.

Keywords: self-assembly; amphiphiles; polyphiles; bolaamphiphiles; liquid crystals; honeycombs; fluorophobic effect; block molecules; oligo(phenylene ethynylene); oligo(ethylene oxide)

1. Introduction

Bolaamphiphiles are compounds composed of a lipophilic segment terminated at both ends by identical or different polar and hydrophilic (anionic, cationic, zwitterionic, nonionic) groups [1]. These compounds represent an important class of membrane-forming materials, emerging at the early stages of development of the biosphere, and still forming the cell membranes of archaea bacteria [2]. The high stability of the membranes formed by bolaamphiphiles is the result of the cooperativity of self-assembly due to the covalent end-to-end connection of pairs of lipids, thus forming monolayer membranes by lateral (side-by-side) aggregation in aqueous systems (Scheme 1a).



Scheme 1. Modes of self-assembly of bolaamphiphiles.

Bolaamphiphiles are also capable of forming supramolecular polymers and networks by terminal (end-to-end) aggregation (Scheme 1c,d) [3–6]. In the bulk, the combination of terminal and lateral aggregation leads to lamellar liquid crystalline (LC) phases with exceptional stability (Scheme 1b) [7,8]. In these monolayer lamellar phases, the central lipophilic units and the polar end groups are segregated into distinct layers, thus behaving as binary amphiphiles. The formation of either linear polymers or infinite layers mainly depends on the type of the polar groups and the directionality of their interactions. Directed hydrogen bonding, as for example found for linear carboxylic acid/pyridine complexes and other typical supramolecular hydrogen bonded recognition sites, favour polymer formation [5,9]. Reducing the strict directionality of the attractive intermolecular interactions by using conformationally flexible glycerol, carbohydrate, and oligo(ethylene oxide) (EO) units or ionic groups, allows simultaneous interactions between the end-groups into different directions, thus leading to branching with formation of nets (Scheme 1c), and finally, to the nano-segregation of polar and non-polar units with formation of lamellar LC phases (Scheme 1b) [10]. Stiffening of the lipophilic units, as for example by introduction of π -conjugated rods, favours the lamellar organizations [10], whereas additional lateral groups distort this mode of self-assembly, leading to networks and honeycombs.

Prominent examples of these laterally substituted compounds are T-shaped and X-shaped bolapolyphiles composed of a rod-like π -conjugated core, terminally functionalized by hydrogen bonding glycerol groups at each end, and carrying one (T-shaped) [11,12] or two lipophilic lateral chains at opposite sides of the rod-like unit (X-shaped) [13]. These flexible lateral chains cause a frustration of the layer-like organization for steric reasons (Figure 1a,b). Moreover, the flexible chains are more or less incompatible with the rigid rod-like cores, thus tending to organize in distinct compartments, and therefore, these molecules are considered as bolapolyphiles [14–17]. The bulk self-assembly of these compounds is complex, and a huge variety of distinct LC phases can be observed, as shown in Figure 1. The typical feature of their self-assembly is the formation of polygonal honeycombs where the polar end groups form columns which are interconnected by the rod-like cores, thus forming a network with 2D periodicity in the a - b plane and being expanded into the third dimension c (Figure 1c–k) [14–17]. Depending on the ratio between chain volume and space available in the prismatic cells (mainly determined by the length of the rod-like units), the cross-sectional shape of the prismatic cells changes. As observed experimentally [10–17] and supported by simulations [18–21], there is a transition from rhombic or triangular via square, pentagonal to hexagonal cells with growing lateral chain volume or with decreasing rigid core length. Occasionally, complex tiling patterns composed of cells with different shapes were found [22], especially if different lateral chains (e.g., fluorinated and

non-fluorinated) were combined [23–25]. For lateral groups with further increased volume, giant honeycombs (Figure 1i–k) [25–27] and lamellar phases with coplanar organization of rods (Lam) (Figure 1l–n) were observed [28–31]. For compounds with branched lateral chains, coaxial rod-bundle phases with cubic network structure (Figure 1o) [32,33] or forming columns on a hexagonal lattice were reported (Figure 1p) [34,35]. Some of these structures can be considered as soft self-assembled supramolecular analogues of the porous solid-state materials based on covalent organic frameworks (COFs) [36–38]. The observed tiling patterns are also similar to self-assembled 2D-nets formed on and stabilized by solid surfaces [39,40]. In the LC phases discussed here, these nets are expanded in the third dimension, with formation of honeycombs. The transition from 2D to 3D connectivity provides cooperativity [41,42], and therefore, surface stabilization is not required for these LC phases to be thermodynamically stable. Herein we focus on X-shaped bolapolyphiles involving a relatively long oligo(phenylene ethynylene) (OPE) core (Scheme 2) [23,43–47]. For these compounds with long rigid cores, the prismatic cell size of the honeycombs is limited to triangular [48,49] and square shapes [50], even if very long and bulky lateral chains are used. These large molecules with molecular weights between 1 and 2 kg·mol⁻¹ could be considered as triblock rod-coil oligomers with strictly uniform size distribution [16,51].

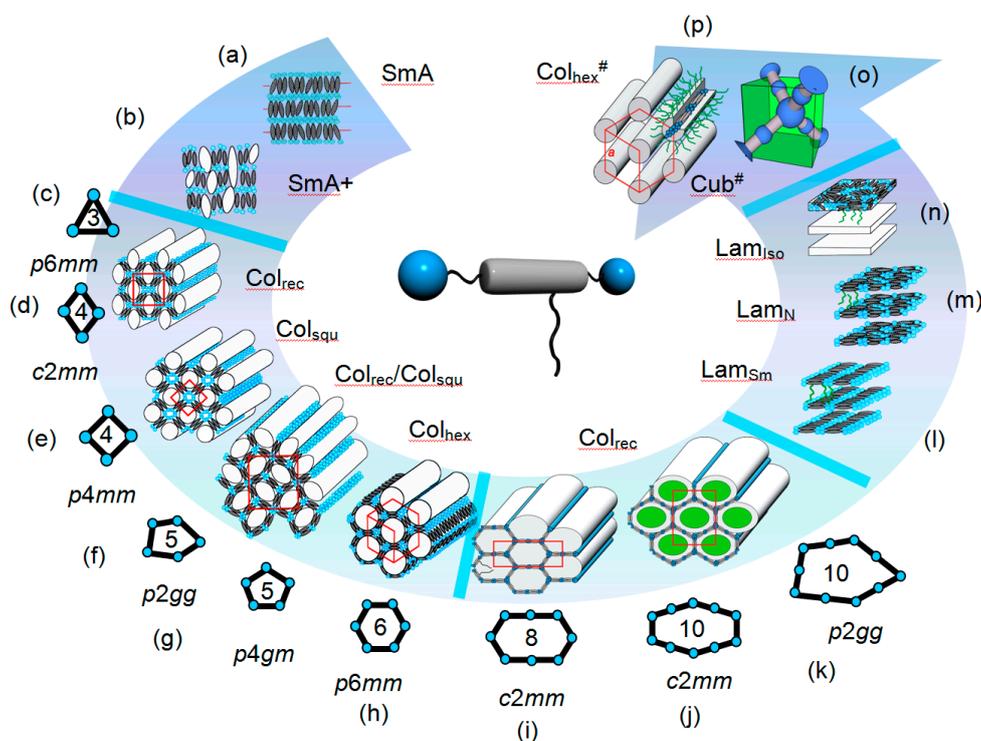
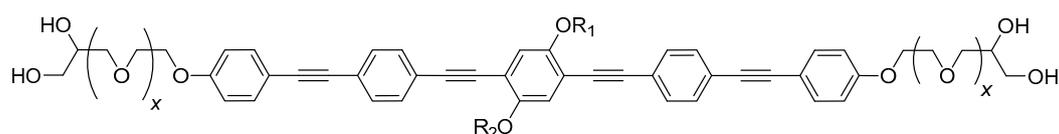


Figure 1. Liquid crystalline self-assembly of T-shaped bolapolyphiles. Besides the smectic phases (a,b) and the small polygonal honeycombs with triangular and quadrangular shape (c–e), considered here, also larger pentagonal and hexagonal honeycombs (f–h), giant honeycombs formed by end-to-end connected pairs of molecules (i–k), special types of lamellar phases with coplanar rod alignment (l–n), as well as cubic network phases (o) and columnar phases involving coaxial rod-bundles (p) are known [15,17].

Formation of complex morphologies is also known for linear and star-shaped multiblock copolymers, being flexible high molecular mass analogs of the block molecules mentioned above [52–54]. Triangular honeycomb morphologies have been observed for flexible star-shaped triblock copolymers [55], as well as for other types of low molecular weight rod-coil polyphiles, namely the facial amphiphiles [56,57]. Highly flexible bolaamphiphilic triblock copolymers (ABA triblocks), such as pluronics, i.e., FEO-PPO-PEO (poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene

oxide)) are known to interact with lipid membranes by polar interactions of the EOs with the polar head groups, and insertion of the PPO blocks into the inner lipophilic part of the bilayers, provided they are in the liquid crystalline state. This often leads to non-specific membrane compartmentalization [58]. Similar effects were observed for other types of block copolymers [59]. Replacing the flexible polymers and oligomers by amphiphiles or polyphiles involving rigid rod-like units could possibly provide more specific effects on the membranes, if the lipophilic part fits with the membrane dimensions [60–68]. Therefore, the length of the OPE core (L_{core} , ~ 3.1 nm) involved in the considered X-shaped bolapolyphiles was chosen to correspond approximately to the diameter of the lipophilic layer of phospholipid biomembranes (~ 3.0 nm). The laterally attached alkyl chains (linear or branched) were expected to improve the compatibility of the rods with the alkyl chains of the phospholipids, whereas replacing the alkyl chains by semiperfluorinated chains is assumed to modify the interaction with the phospholipids [69,70]. If incorporated into lipid membranes, these X-shaped bolapolyphiles could provide membrane stabilization or destabilization (channel formation) [71], domain formation [72–75] and membrane compartmentalization [76] and might contribute to the knowledge about the effects of rod-like molecules (e.g., cholesterol) [75] or superstructures (α -helices of integral proteins) [77,78] on the membrane properties. Furthermore, ordered organizations of π -conjugated systems in lipid membranes are of potential interest for artificial light harvesting systems [79] and transmembrane electronic conduction [80]. In previous work it was shown that the OPE based X-shaped bolapolyphile **B12**, having two linear dodecyl chains, can form unique hexagonal star shaped domains in the phospholipid model membranes (DPPC, DOPC) of giant unilamellar vesicles (GUVs), obviously stabilizing these vesicles by avoiding faceting at the L_{α} - L_{β}' transition [43–45].

The purpose of the work presented here is twofold, and therefore, it is split into two parts, presented in two back-to-back papers. The first part focuses on a deeper understanding of the effects of molecular structure, namely side chain architecture (chain length, chain branching, fluorination) and terminal polar group structure (number of EO units) on the self-assembly of X-shaped bolapolyphiles in LC bulk systems. The main focus here is on the investigation of the transition between amphiphilic and polyphilic modes of self-assembly. In the second part [81], selected examples of these compounds were investigated with respect to their domain formation in the lipid double layers of GUVs by means of laser confocal fluorescence microscopy. The focus of that part is on the investigation of the effects of the molecular structure on domain formation.



B_xn:	$R_1 = R_2 = -C_nH_{2n+1}$, $x = 0, 3$
C_xm/m:	$R_1 = R_2 = -CH_2CH(C_mH_{2m+1})_2$; $x = 0-5$
D_x4F_q:	$R_1 = R_2 = -(CH_2)_4-C_qF_{2q+1}$; $x = 0-5$
E_xn/4F_q:	$R_1 = -C_nH_{2n+1}$; $R_2 = -(CH_2)_4-C_qF_{2q+1}$; $x = 0, 3$

Scheme 2. Structures of the compounds under investigation and their notation; the subscript x is only used if $x \neq 0$; n , m indicate the length of alkyl chains, whereas q is the number of fluorinated carbons; the glycerol groups are racemic, i.e., all compounds represent racemic mixtures of diastereomers.

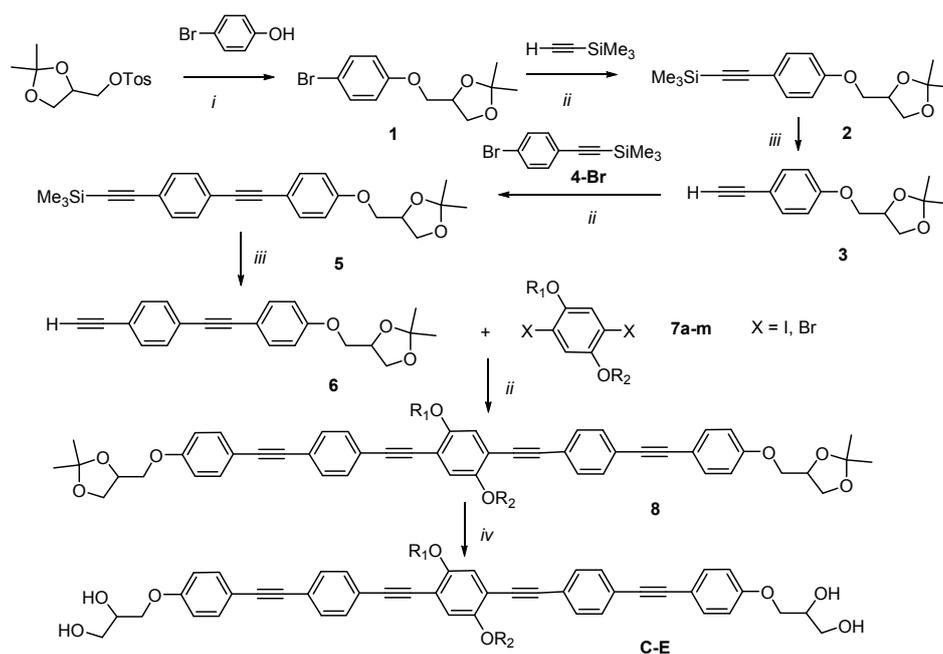
The distinct groups of X-shaped bolapolyphiles **B–E** under investigation are shown in Scheme 2. These include the previously reported X-shaped compounds, **B_n**, having two glycerol end groups, and two identical linear lateral alkyl chains, with chain length $n = 4-12$ and 18, at opposite sides of the OPE core [43–46], and the related compound, **B₃12**, with three additional EO units between the

rod-like core and the glycerol units [43]. The new series of compounds, **C**, is characterized by having two branched lateral alkyl chains at opposite sides of the OPE core [47]. For compounds $C_x m/m$, the length of all four branches (m) is identical ($m = 2-18$), and the total number of carbons n in each lateral group, including the $-OCH_2-$ linking group and the ternary CH group at the branching point, is $n = 2m + 2$. For all compounds, absence of subscript x indicates compounds with simple glycerol groups, and the subscript x is used for compounds involving additional EO units ($x = 1-5$). In the series **D** and **E**, both chains or only one n -alkyl chain of the X-shaped compounds $B_x n$ were partly fluorinated, respectively. In the detailed designation of compounds $D_x 4Fq$ and $E_x n/4Fq$, the number 4 indicates the length of the aliphatic spacer unit between core and perfluorinated segment ($-(CH_2)_4-$), and n is the length of the alkyl chain in compounds $E_x n/4Fq$; Fq indicates the number of carbons in the fluorinated segment of the semiperfluorinated chain(s). Most of these fluorinated compounds are derived from $B_x 12$, in which one or both dodecyl ($-C_{12}H_{25}$) chains is replaced by $-(CH_2)_4C_6F_{13}$ chains (compounds $E_3 12/4F9$, $D4F9$ and $D_1 4F9-D_5 4F9$). The $-(CH_2)_4C_6F_{13}$ chain, involving only 10 carbons in total, is used because it has approximately the same volume as the aliphatic dodecyl chain.

2. Materials and Methods

2.1. Synthesis

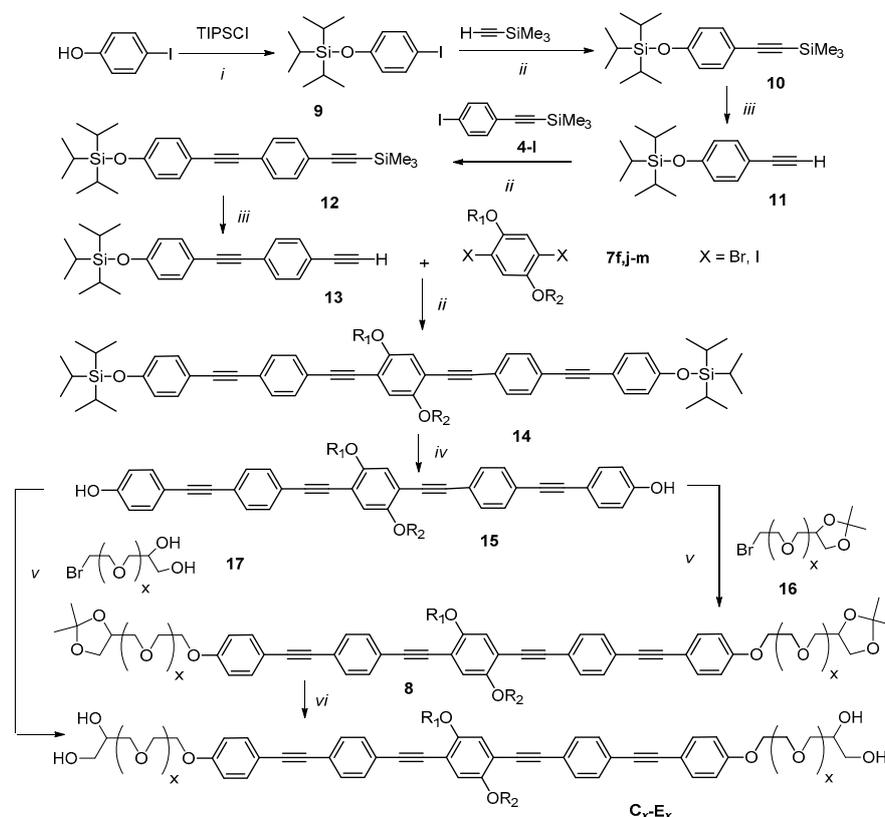
The synthesis of compounds $B_x n$ has been reported previously [43–46]. The synthesis of all other bolopolyphiles **C–E** was conducted via series of repetitive Sonogashira cross-coupling reactions [82] and required protection/deprotection procedures, as shown in Schemes 3 and 4.



Scheme 3. Synthesis of compounds **C–E** with simple 1-glycerol end groups; for details of the structures of R_1 and R_2 , see Scheme 2. Reagents and conditions: (i) K_2CO_3 , DMF, 120 °C, 6 h, 93%; (ii) $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI, NEt_3 , reflux, 6 h, 80–90%; (iii) K_2CO_3 , $CH_2Cl_2/MeOH$ (2:1), 20 °C, 2 h, 60–65%; (iv) PPTS, $MeOH/THF$ (1:1), 50 °C, 12 h, 40–60%.

The synthesis of the glycerol terminated compounds **C–E** ($x = 0$, Scheme 3) starts with 4-bromo (2,3-*O*-isopropylidene-2,3-dihydroxypropyl-1-oxy)benzene (**1**) [83], which is coupled with trimethylsilylacetylene to yield compound **2** [84]. After K_2CO_3 catalyzed desilylation [85], the obtained 4-ethynyl(2,3-*O*-isopropylidene-2,3-dihydroxypropyl-1-oxy)benzene (**3**) [43] was coupled with 4-bromo(trimethylsilyl)ethynylbenzene (**4-Br**) [86] to yield the 4'-(2,3-*O*-isopropylidene-2,3-dihydroxypropyl-1-oxy) substituted 4-ethynyltolane **6** after desilylation [43]. Two equivalents of **6** were

coupled with the appropriately functionalized 2,5-dibromo- or 2,5-diiodohydroquinone ethers **7** [87,88], giving the bolopolyphiles **C–E** after deprotection of the 1,2-diol groups with pyridinium *p*-toluenesulfonate (PPTS) in methanol and THF [47,89]. For the synthesis of the diiodohydroquinone ethers **7a–i** with two identical branched chains ($X = \text{I}$, $R_1 = R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_2$), the branched alkyl bromides were obtained from diethyl malonate by a sequence of alkylation [90], dealkoxycarbonylation [91], reduction [92], and bromination [93], were etherified with 2,5-diiodohydroquinone (Scheme S1) [94]. The diiodohydroquinone ether **7k**, with two semiperfluorinated chains ($X = \text{I}$, $R_1 = R_2 = -(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$), was prepared in an analogous way using tridecafluorodecyl bromide (Schemes S2 and S3) [92,93,95]. For the synthesis of the non-symmetric dibromohydroquinone ethers **7l, m** ($X = \text{Br}$, $R_1 = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $R_2 = -(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$) 4-benzyloxy-2,5-dibromophenol was alkylated with the appropriate alkyl bromide first, the benzyloxy group was cleaved by catalytic hydrogenation and then the semiperfluorinated chain was attached by alkylation of the phenolic OH group with tridecafluorodecyl bromide (Scheme S4).



Scheme 4. Synthesis of the bolopolyphiles $\text{C}_x\text{--E}_x$ involving EO units in the polar groups; for details of the structures of R_1 and R_2 , see Scheme 2. Reagents and conditions: (i) Imidazole, CH_2Cl_2 , 20°C , 12 h, 56%; (ii) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI , NEt_3 , reflux, 6 h, 72%; (iii) K_2CO_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2:1), 20°C , 2 h, 95%; (iv) Bu_4NF , THF, 20°C , 2 h, 40–50%; (v) K_2CO_3 , DMF, 120°C , 6 h, 80–90%; (vi) PPTS, MeOH/THF (1:1), 50°C , 12 h, 60–80% (for structures of **7f, j–m**, see Supporting Information).

For the synthesis of the EO containing compounds $\text{C}_x\text{--E}_x$, the OPE core is built up first starting from TIPS protected 4-bromophenol (**9**) [96], followed by subsequent Sonogashira coupling with trimethylsilylacetylene and 4-iodo(trimethylsilyl)ethynylbenzene (**4-I**) [86] and protodesilylations. The thus obtained 4'-triisopropylsilyloxysubstituted 4-ethynyltolane **13** [43] was then coupled with the appropriate 2,5-dihalohydroquinonedieether **7** [87], and desilylated using fluoride catalysis [97] to yield the OPE derived biphenol **15**. Compound **15** was then used for Williamson etherification with the bromides **16** having an isopropylidene protected 1,2-diol group [98–100]. Deprotection of the bisacetonides **8** [101] yields the desired compounds $\text{C}_x\text{m/m}$ (Schemes 3 and 4). For the synthesis of the compounds $\text{D}_x\text{4Fq}$ and $\text{E}_x\text{n/4Fq}$ with $x \geq 1$ and having fluorinated lateral chains, the bromides **17** with

a non-protected 1,2-diol group (for the synthesis of **16** and **17**, see Scheme S5) were used for the final alkylation step. Procedures and the analytical data of the newly synthesized X-shaped bolapolyphiles are collated in the Supporting Information together with representative NMR spectra (Figures S9–S30).

2.2. Methods

Optical Polarizing Microscopy (POM). Transition temperatures were measured using a Mettler FP-82 HT hot stage and control unit in conjunction with a Leica DMRXP polarizing microscope (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany). Textures of the liquid crystalline mesophases were recorded with a Leica MC120 HD camera (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany).

DSC measurements. DSC-thermograms were recorded on a DSC-7 (Perkin-Elmer GmbH & Co. KG, Überlingen, Germany) in 30 μ L Al-pans with heating and cooling rates of 10 K·min⁻¹, see Figures S1 and S2.

X-ray scattering on powder-like and aligned samples. X-ray investigations were carried out at Cu K α line ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) using a standard Coolidge tube source with a Ni-filter. The diffraction patterns were recorded with a 2D detector (Vantec 500, Bruker, Billerica, MA, USA), and the exposure time was 15 min for WAXS and 30 min for SAXS. Powder-like samples were prepared in 1 mm capillaries, the samples were held in a temperature-controlled oven, and the distance between the sample and the detector was 9.5 cm (WAXS) or 27.4 cm (SAXS). For aligned samples, a droplet of the sample on a glass substrate placed on a temperature-controlled heating stage was investigated. The droplets were prepared in the isotropic state and then cooled (rate: 1 K·min⁻¹) to the measuring temperature. The distance between the sample and the detector was 9.0 cm (WAXS) or 26.8 cm (SAXS), and the beam was parallel to the substrate.

Synchrotron X-ray diffraction. High-resolution small-angle powder diffraction experiments were recorded on Beamline BL16B1 at Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF, Shanghai, China. Samples were held in evacuated 1 mm capillaries. A Linkam hot stage with a thermal stability within 0.2 °C was used, with a hole for the capillary drilled through the silver heating block and mica windows attached to it on each side. A MarCCD 165 detector was used. q calibration and linearization were verified using several orders of layer reflections from silver behenate and a series of n -alkanes. The measurement of the positions and intensities of the diffraction peaks were carried out using program, where experimental diffractograms were fitted using Gaussian shaped peaks. The diffraction peaks were indexed on the basis of their peak positions, and the lattice parameters and the plane/space groups were subsequently determined.

Numerical XRD data are collated in Tables S1–S3, wide angle scatterings are shown in Figures S6 and S7.

Electron density reconstruction. Once the diffraction intensities are measured and the corresponding plane group determined, 2D electron density maps can be reconstructed, on the basis of the general formula

$$E(xy) = \sum_{hkl} F(hk) \times \exp[i2\pi(hx + ky)]. \quad (1)$$

Here, $F(hk)$ is the structure factor of a diffraction peak with index (hk) . It is normally a complex number and the experimentally observed diffraction intensity

$$I(hk) = K \times F(hk) \times F^*(hk) = K \times |F(hk)|^2. \quad (2)$$

Here, K is a constant related to the sample volume, incident beam intensity etc. In this paper, we are only interested in the relative electron densities, hence this constant is simply taken to be 1. Thus, the electron density

$$E(xy) = \sum_{hkl} \sqrt{I(hk)} \times \exp[i2\pi(hx + ky) + \phi_{hk}]. \quad (3)$$

As the observed diffraction intensity $I(hk)$ is only related to the amplitude of the structure factor $|F(hk)|$, the information about the phase of $F(hk)$, ϕ_{hk} , cannot be determined directly from experiment. However, the problem is much simplified when the structure of the ordered phase is centrosymmetric, and hence, the structure factor $F(hk)$ is always real, and ϕ_{hk} is either 0 or π .

This makes it possible for a trial-and-error approach, where candidate electron density maps are reconstructed for all possible phase combinations, and the “correct” phase combination is then selected on the merit of the maps, helped by prior physical and chemical knowledge of the system. This is especially useful for the study of nanostructures, where normally only a limited number of diffraction peaks are observed.

3. Results and Discussion

3.1. Effects of Variation of the Lipophilic Lateral Chains

Linear alkyl chains (B/n). The effect of the length of linear alkyl chains on the LC self-assembly of X-shaped bolapolyphiles has been studied previously [43–46], and is summarized in Figure 2, for the purpose of comparison with the series of new compounds C–E. The general feature in this series is that elongation of the alkyl chains leads to a transition from a nematic phase (B4, B6) to a hexagonal columnar phase (B10–B18), with a gyroid type bicontinuous cubic phase ($Ia3; \bar{d}$ space group) as intermediate structure for B10 [46].

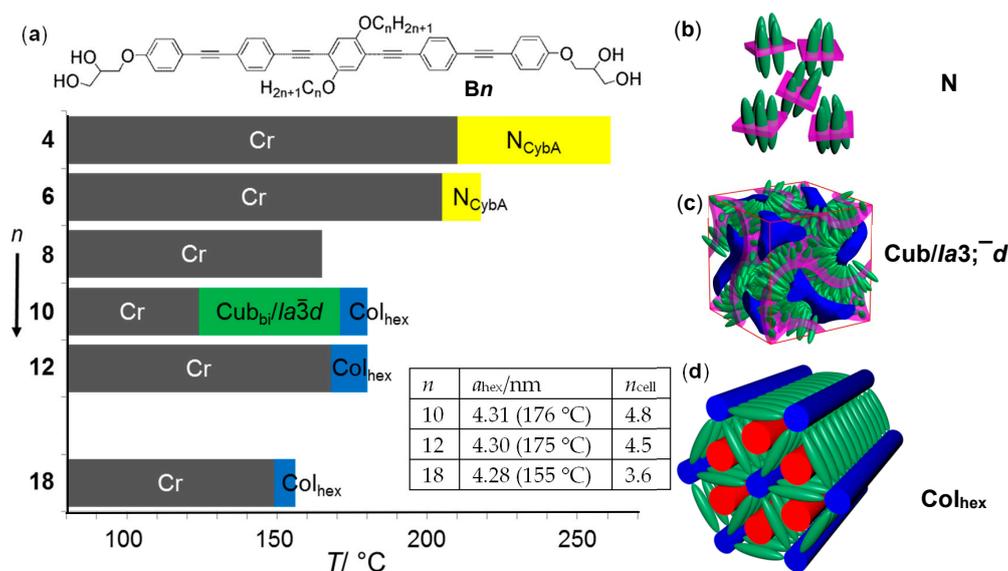


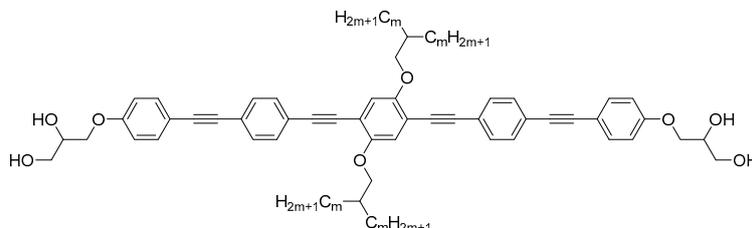
Figure 2. (a) Bar diagram showing the phase sequences of compounds **Bn**, depending on the alkyl chain length n , as recorded on cooling with a rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; the hexagonal lattice parameter a_{hex} , and the number of molecules in a unit cell (n_{cell}) with a height $h = 0.45 \text{ nm}$, corresponding to the maximum of the diffuse wide angle scattering, are shown for compounds **B10**, **B12**, and **B18** [46]; abbreviations: N = nematic LC phase; Col_{hex} = hexagonal columnar phase with $p6mm$ plane group, representing a triangular LC honeycomb; $\text{Cub}/Ia3; \bar{d}$ = bicontinuous cubic phase with $Ia3; \bar{d}$ space group (gyroid); Cr = solid crystalline state; the isotropic liquid state (Iso) is at the right side of the bars; (b–d) shows models of the organization of compounds, **Bn**, in the distinct LC phases; the OPE rods are shown in all cases in green, whereas networks/columns of the glycerol groups (blue) and the lateral lipophilic chains (red) are only shown if they form long range ordered domains in (c,d); magenta indicates the minimal surface in (c) and the local smectic clusters in the (cybotactic) N phase in (b); (d) shows a structure with $n_{\text{cell}} = 3$, corresponding to $n_{\text{wall}} = n_{\text{cell}}/3 = 1$ [46].

In the nematic phase, there is only orientational order of the OPE cores, i.e., all three molecular building blocks are mixed, and no positional long-range order can develop (Figure 2b). Upon transition

to the cubic phase (Figure 2c), the polar groups are separated into two interwoven networks (blue), and the space between them is filled by a continuum involving the mixed aromatic cores (green) and lateral alkyl chains (not shown). In this phase, the molecules behave like binary (bola)amphiphiles, forming only two distinct sets of compartments. All compounds with $n = 12$ to 18, and also compound **B10** at higher temperature, form hexagonal columnar phases with $a_{\text{hex}} \sim 4.3$ nm, in line with the formation of triangular honeycombs in all cases. This indicates that all three incompatible segments, the polar groups, the rod-like OPE cores and the lateral alkyl chains, segregate into their own domains (Figure 2d). Overall, lateral chain elongation first leads to emergence of binary polar–apolar amphiphilicity (N \rightarrow Cub), which then turns to polyphilarity (triphilarity) as rigid–flexible amphiphilicity emerges in the Col_{hex} phase.

Branched lateral chains (Cm/m). Replacing linear by branched alkyl chains allows easy access to increased chain volume at restricted lateral extension of the chains if compared with related linear alkyl chains. The transition temperatures of the series **Cm/m**, with two identical branched lateral chains at opposite sides of the OPE core, are collated in Table 1.

Table 1. Mesophase, phase transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$) as observed on heating (top lines) and cooling (bottom lines), the corresponding enthalpy values ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$), in square brackets, and other data of compounds **Cm/m**, depending on the length of the branches m ^a.



Cm/m	Phase transitions	a ($T/^\circ\text{C}$)	n_{cell}	n_{wall}
C2/2	Cr 215 [57.2] Iso	-	-	-
	Iso 205 [36.2] Cr			
C4/4	Cr 172 [62.6] Iso	4.23 (150 $^\circ\text{C}$)	4.68	1.56
	Iso 167 [3.1] Col _{hex} [18.8] 138 Cr			
C6/6	Cr 111 [27.0] Col _{hex} 178 [4.5] Iso	4.08 (150 $^\circ\text{C}$)	3.79	1.26
	Iso 176 [4.6] Col _{hex} 88 [0.7] M1 74 [5.4] Cr			
C8/8	Cr 77 [21.0] M1 80 [0.7] Col _{hex} 185 [7.7] Iso	4.16 (160 $^\circ\text{C}$)	3.51	1.17
	Iso 184 [7.8] Col _{hex} 80 [0.7] M1 64 [16.3] Iso			
C10/10	Cr 110 [19.6] Col _{hex} 187 [11.0] Iso	4.35 (130 $^\circ\text{C}$)	3.46	1.15
	Iso 183 [11.6] Col _{hex} 58 [0.8] M1 38 [12.6] Cr			
C12/12	Cr 97 [70.1] Col _{hex} 175 [11.9] Iso	4.43 (130 $^\circ\text{C}$)	3.24	1.08
	Iso 173 [12.4] Col _{hex} 23 [18.9] Cr			
C13/13	Cr 110 [68.1] Col _{hex} 165 [9.3] Iso	4.38 (130 $^\circ\text{C}$)	3.03	1.01
	Iso 162 [9.2] Col _{hex} 20 [24.8] Cr			
C14/14	Cr 120 [80.0] M2 152 [2.1] Col _{hex} 154 [7.5] Iso	4.24 (154 $^\circ\text{C}$)	2.73	0.91
	Iso 153 [7.6] Col _{hex} 145 [1.6] M2 89 [103.6] Cr			
C16/16	Cr 137 [103.1] Iso	-	-	-
	Iso 133 [8.7] M2 114 [92.7] Cr			
C18/18	Cr 105 [76.4] Col _{squ} ^T 108 [2.7] Col _{squ} 134 [10.5] Iso	4.05 (120 $^\circ\text{C}$)	2.5	1.23
	Iso 131 [10.4] Col _{squ} 106 [1.9] Col _{squ} ^T 78 [68.6] Cr	3.83 (100 $^\circ\text{C}$)		
C20/20	Cr 47 [21.7] Col _{squ} ^T 85 [1.1] Col _{squ} 132 [9.3] Iso	4.09 (100 $^\circ\text{C}$)	2.3	1.17
	Iso 127 [10.5] Col _{squ} 88 [1.0] Col _{squ} ^T 31 [30.0] Cr	3.90 (80 $^\circ\text{C}$)		
C22/22	Cr 84 [33.8] Col _{squ} 128 [12.7] Iso	4.12 (110 $^\circ\text{C}$)	2.2	1.11
	Iso 125 [13.1] Col _{squ} 75 [1.2] Col _{squ} ^T 32 [49.4] Cr	4.00 (70 $^\circ\text{C}$)		

^a Peak temperatures as determined by DSC, with rate 10 K \cdot min⁻¹, representative DSCs are shown in Figure S1a–c; for abbreviations, see Figures 2 and 4. $n_{\text{cell}} = 0.893 V_{\text{cell}}/V_{\text{mol}}$, where V_{mol} was calculated with crystal volume increments [102], $V_{\text{cell}} = a_{\text{squ}}^2 \times h$ for the Col_{squ} phases and $V_{\text{cell}} = 3^{1/2}/2 \times a_{\text{squ}}^2 \times h$ ($h = 0.45$ nm) for the Col_{hex} phases, the factor 0.893 is the correction for the LC state, which is assumed to have an intermediate packing density between the liquid (0.55) and the crystalline state (0.7) [103]; n_{wall} = number of molecules arranged side-by-side in the honeycomb walls ($n_{\text{cell}}/3$ for Col_{hex} and $n_{\text{cell}}/2$ for Col_{squ}); for details, see Table S4; for compounds **C18–C22** see [47]; abbreviations: Col_{squ} = square columnar phase with $p4mm$ plane group (square LC honeycomb); Col_{squ}^T = Col_{squ} phase with tilted organization of the molecules in the honeycomb walls; M1, M2 = mesophases with unsolved structure; for other abbreviations, see Figure 2.

In the series Cm/m , the branching is close to the core unit, and the two branches are identical. This has a significant effect on chain conformation and chain alignment. Besides the star-shaped conformation (Figure 3a), an organization of the alkyl chains almost parallel to the aromatic OPE cores (twinned H-shape, Figure 3b) is easily possible. The chain length of the branches was changed from $m = 2$ to $m = 22$, corresponding to an increase of the total number of aliphatic carbons (both side chains together) from 12 to 92. The phase sequence depending on m is shown graphically in Figure 4. Depending on the chain length m , columnar LC phases, either with hexagonal ($m = 4-14$) or square symmetry ($m = 18-22$), are dominating. The square phases have previously been analyzed in detail [47], therefore, the focus is here on the Col_{hex} phases.

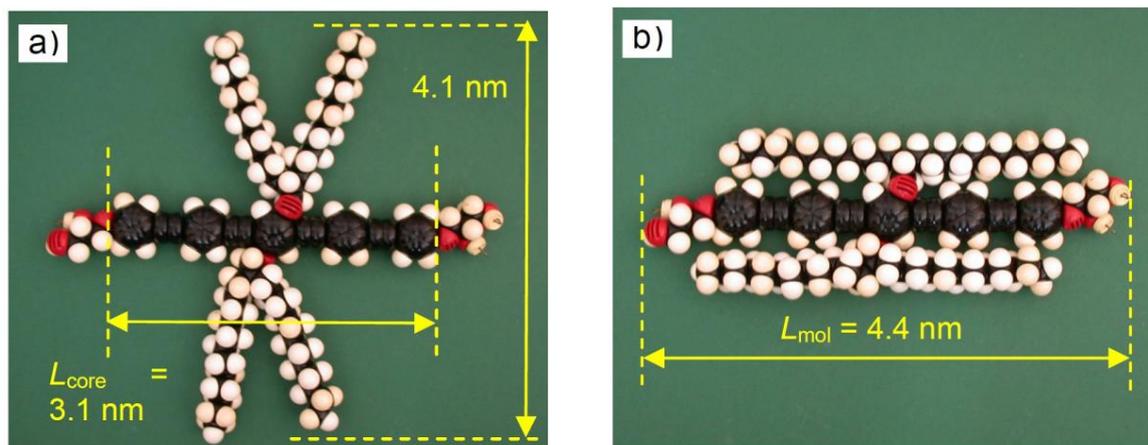


Figure 3. Molecular models showing (a) a star-shaped and (b) twinned H conformation of $C12/12$ with molecular dimensions.

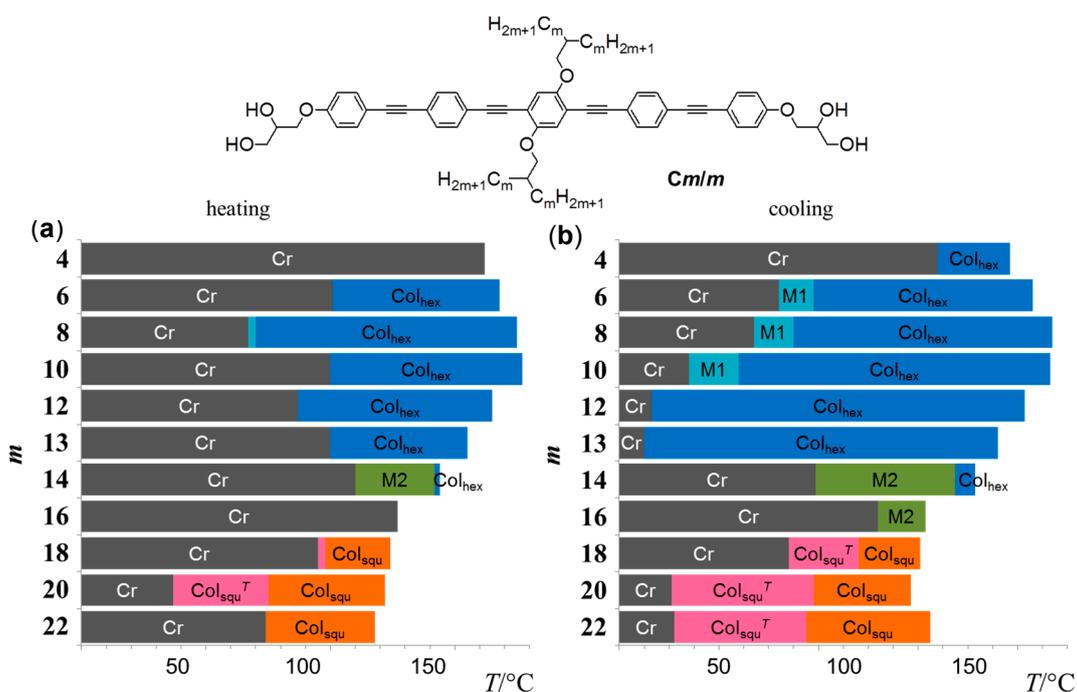


Figure 4. Bar diagrams showing the phase sequences and transition temperatures of compounds Cm/m depending on the length m (a) as observed on heating and (b) on cooling with $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; for abbreviations, see Figure 2 and Table 1.

Representative textures of the Col_{hex} phases, as observed by microscopic investigation between crossed polarizers, are shown in Figure 5. The spherulitic textures indicate columnar LC phases, and the dark areas indicate regions with an alignment of the columns perpendicular to the substrate surfaces. That these regions are optically isotropic confirms uniaxiality of these columnar phases, i.e., the lattice can have square or hexagonal symmetry. Investigations with a λ -retarder plate indicate that the intramolecular π -conjugation pathway is perpendicular to the column long axis (northeast and southwest areas of the spherulites, being parallel to the indicatrix slow axis, are blue-shifted; see inset in Figure 5a), being in line with a honeycomb structure of these columnar phases.

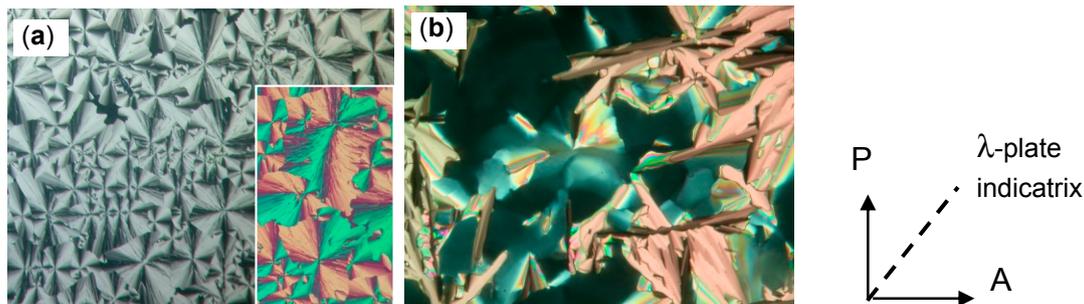


Figure 5. Representative textures of the Col_{hex} phases of compounds **Cm/m**, as observed between crossed polarizers between glass plates with approximately the same distance of 15 μm in (a,b); (a) **C4/4** at $T = 165\text{ }^\circ\text{C}$, and (b) **C12/12** at $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$. The inset in (a) shows the texture with additional λ -retarder plate, the blue-shifted fans (green color) are parallel to the main indicatrix direction and thus define the orientation of the high-index axis as radial rather than tangential within the spherulitic domains. Because in these spherulites the columns are known to be tangential (forming cycles around the central defect), and the high-index axis parallel to the OPE long axis, it follows that the OPEs are perpendicular to the columns; this indicates negative birefringence. At the right, the orientation of polarizer (P) and analyzer (A) and the slow axis orientation of the λ -plate are shown.

The SAXS patterns, showing at least three sharp scatterings corresponding to a ratio of the d values of $1:1/3^{1/2}:1/2$ confirm the hexagonal lattice ($p6mm$, see Figure 6c,e,g and Table S1). In the wide-angle region, there is only diffuse scattering, with a maximum at $d = 0.45\text{--}0.46\text{ nm}$ corresponding to the lateral mean distance between the molecules (Figure S6a–c). This confirms that the individual molecules do not have fixed positions, i.e., that the compounds are in the LC state. The lattice parameter of the Col_{hex} phases is almost constant from $m = 4$ to $m = 14$ ($a_{\text{hex}} = 4.1\text{--}4.4\text{ nm}$), and thus, being in the range of the length of the rod-like part of the molecules, including the glycerol groups ($L_{\text{mol}} = 4.4\text{ nm}$, see Figure 3b), as typical for triangular honeycomb LCs. The triangular honeycomb structure of all Col_{hex} phases is further confirmed by the reconstructed electron density (ED) maps shown in Figure 6d,f,h for compounds **C4/4**, **C8/8**, and **C12/12** as examples. The large high ED dots on the hexagonal lattice (blue/purple) indicate the columns of the glycerols, the alkyl chains have lowest ED (red) and fill the triangular cells, which are separated by the honeycomb walls with medium ED (green), where the OPE cores are located. In some ED maps, the central tetrasubstituted benzenes show up as additional high ED dots (blue /purple) in the middle of the walls.

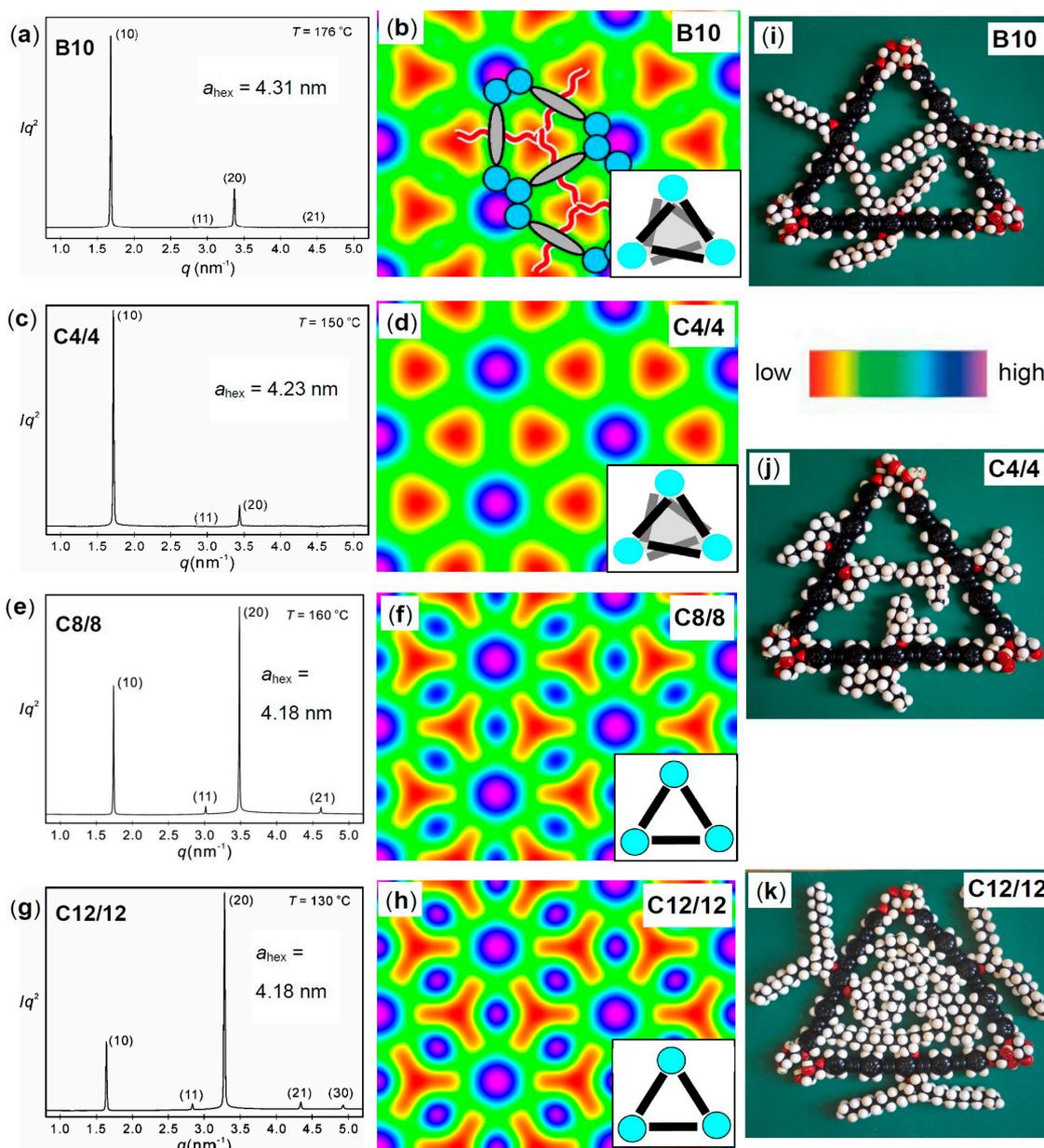


Figure 6. (a,c,e,g) SAXS patterns and (b,d,f,h) the corresponding reconstructed ED maps of the hexagonal columnar phases (used phase combination is $0\pi0\pi$) of the noted compounds at the given temperatures; (i,j,k) show the organization of three molecules **B10**, **C4/4**, and **C12/12**, respectively, in the cross-section of a triangular cell with only one molecule in the lateral cross-section of the honeycomb walls ($n_{\text{wall}} = 1.0$); in (k), the space in the triangular cells is completely filled, whereas there is significant excess free space in the cells in (i,j). The insets show the models of the phase structures (see also Figure 7); for numerical XRD data, see Table S1, for representative WAXS patterns, see Figure S6a–c.

It is interesting that even the compound with only $m = 4$ can form a (monotropic) hexagonal columnar LC phase, though these chains cannot fill the triangular cells, and can even barely reach their centers (see Figure 6j). This means that the free space in the prismatic cells with triangular cross-section has to be filled by additional molecules, and therefore, more than just three molecules are involved in each unit cell (see Table 1, for calculations, see Table S4). For **C4/4**, n_{cell} amounts to 4.7 molecules. In principle, the additional molecules (compared with the theoretical number of $n_{\text{cell}} = 3$) can either be

incorporated by lateral staggering of the OPE cores (Figure 7c), or the excess molecules fill the free space in the triangular cells more or less randomly (Figure 7a). In contrast, as shown in Figure 6k, complete space filling is achieved for **C12/12**. For this compound, n_{cell} is close to the theoretical value of three molecules (see Table 1), meaning that the walls are formed by a non-staggered organization with just a single molecule in the cross-section ($n_{\text{wall}} \sim 1$; Figure 7b). Remarkably, also, the SAXS patterns depend on the size of the lateral chains, being most evident from the different intensities of the (20) reflection with respect to the (10) reflection (Figure 6c,e,g), indicating differences in ED modulation. In the reconstructed ED maps, the distinct high ED dots (blue/purple) in the middle of the triangular walls separating the low ED triangles (red) in the ED map of **C12/12**, are missing in the ED map of **C4/4**, indicating some mixing of the high ED rod-like cores with the low ED alkyl chains. This means that for the short chain compounds, there is an increased deviation from precisely parallel arrangement of the OPE cores in the honeycomb walls, which leads a reduced sharpness of the interfaces, as shown in Figure 7a. The reduced order of the OPE cores is also evident from the comparison of the textures in Figure 5. The smaller birefringence in the Col_{hex} phase of **C4/4** (Figure 5a, gray spherulites) compared to the longer homologue **C12/12** (Figure 5b, red spherulites) is indicative for the reduced order parameter of the OPE rods in the honeycombs of **C4/4**. The same arguments can also be applied to the series of compounds **B n** with linear chains (see Figures 2a and 6a,b,i). Overall, with decreasing lateral chain volume, a transition from a well-developed polyphilic (triphilic) self-assembly towards (binary) amphiphilic self-assembly takes place. This means that despite that the triangular honeycomb structure is fundamentally retained, significant local disorder evolves.

As mentioned above, complete space filling is achieved for **C12/12** and **C13/13**, and further chain elongation to **C14/14** leads to triangular honeycombs involving slightly less than exactly three molecules per unit cell ($n_{\text{cell}} = 2.7\text{--}2.8$; see Table 1). This leads to triangular honeycombs with reduced stability (the Col_{hex} -Iso transition temperature goes down, see Figure 4) and an alternative, not yet solved LC phase (M2) replaces the triangular honeycomb at lower temperature. For compound **C16/16**, the mesophase stability is the lowest, and the Col_{hex} phase is completely replaced by the monotropic M2 phase. For even longer homologues with $m = 18\text{--}22$, square columnar phases with $p4mm$ lattice (Col_{squ} , see Table 1 and Figure 4), representing square honeycombs, were found [47]. A special feature of these square phases is a temperature dependent transition from a simple square phase having the molecules organized, on average, perpendicular to the prismatic cells long axes (Col_{squ}), to a square phase with smaller lattice parameter a_{squ} on cooling, having a tilted organization of the OPE cores in the honeycomb walls ($\text{Col}_{\text{squ}}^T$), as described previously [47]. It appears that for the square honeycombs, the tilting of the OPE cores in the walls represents an alternative way to adjust the prismatic cell volume to the actually available lateral chain volume. In this case, segregation of OPE cores and lateral chain is fully retained, meaning that only for compounds with short chains, space adjustment can be achieved by incorporation of additional molecules, being associated with reduced segregation (Figure 7a). In contrast, for longer chains with enhanced incompatibility, the mixing of the chains with the OPE cores becomes unfavourable, and in this case, tilting allows the adjustment of cell volume and lateral chain volume with full retention of polyphilicity.

Replacing linear aliphatic by semiperfluorinated lateral chains (D4F6 and E12/4Fg). Compound **D4F6** can be considered as the fluorinated analogue of **B12** [43–46], having almost the same chain volume ($-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$: c.v. = 0.329 nm^3 ; $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$: c.v. = 0.332 nm^3 ; c.v. = crystal volume as calculated with the increments given in [103]). As shown in Table 2, chain fluorination obviously retains the triangular honeycomb, and leads to a substantial increase of the stability of this honeycomb by 26 K, and expansion of the stable (enantiotropic) phase range from 46 to 71 K. The lattice parameter ($a_{\text{hex}} = 4.51 \text{ nm}$) is only slightly larger than found for the related hydrocarbon **B12** ($a_{\text{hex}} = 4.30 \text{ nm}$), in line with a triangular honeycomb structure, which is for **D4F6**, confirmed by the reconstructed ED map (see Figure 8b). Due to the fluorinated chains, the highest ED (blue/purple) is now found in the prismatic cells, and the ED of the columns involving the glycerol groups is the lowest (red); the OPE cores have medium ED (green).

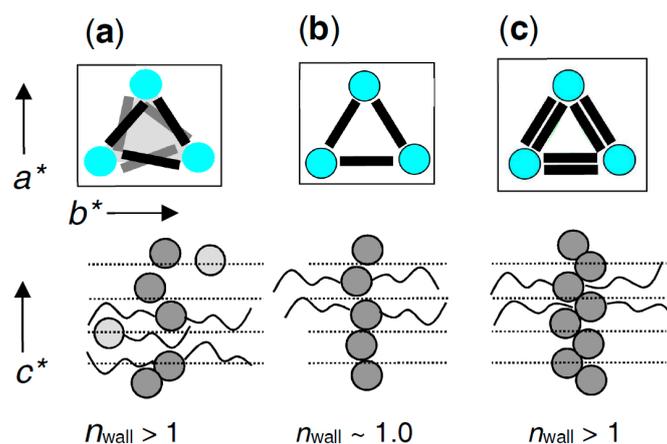
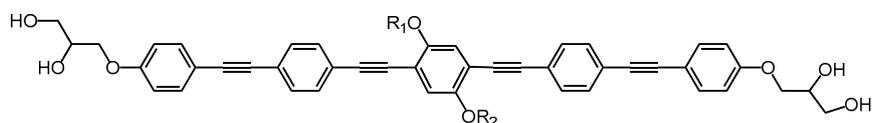


Figure 7. Cross-sections through one prismatic cell with view along direction c^* (upper row) and through a single honeycomb wall perpendicular to c^* (lower row, the gray circles represent cuts through the OPE cores perpendicular to their long axes; the horizontal dotted lines indicate the height of each segment with $h = 0.45$ nm); (a) weakly segregated structure with additional disordered molecules filling the space in the triangular cells (light gray); (b) well-segregated structure with a single molecule in the lateral cross-section of the walls; and (c) laterally staggered organization, allowing dense packing of the aromatics and retaining the capability of all lateral chains to escape into the prismatic cells.

Table 2. Comparison of the mesophases, phase transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$) as observed on heating (top lines) and cooling (bottom lines), the corresponding enthalpy values ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$), in square brackets), and other data of compounds **D** and **E**, with fluorinated lateral chains ^a.



Comp.	R ₁	R ₂	Phase transitions	a_{hex} ($T/^\circ\text{C}$)	n_{cell}	n_{wall}
C12 [43–45]	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Cr 178 [65.1] Col _{hex} 181 [3.9] Iso Iso 180 [4.0] Col _{hex} 168 [63.6] Cr	4.30 (175)	4.5	1.5
D4F6	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	Cr 143 [26.0] Col _{hex} 222 [7.2] Iso Iso 220 [7.0] Col _{hex} 97 [16.4] Cr	4.51 (160)	4.7	1.6
E12/4F6	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Cr 112 [22.9] Col _{hex} 197 [5.9] Iso Iso 195 [5.9] Col _{hex} 92 [3.2] Cr	4.50 (160)	4.7	1.6
E18/4F6	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Cr 140 [51.8] Col _{hex} 185 [5.1] Iso Iso 182 [4.9] Col _{hex} 81 [19.0] Cr	4.42 (150)	4.1	1.4

^a Peak temperatures as determined by DSC with rate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ from the second DSC heating scans; for DSCs, see Figure S2; for abbreviations, see Figure 2; for calculation of n_{cell} and n_{wall} , see Table S6.

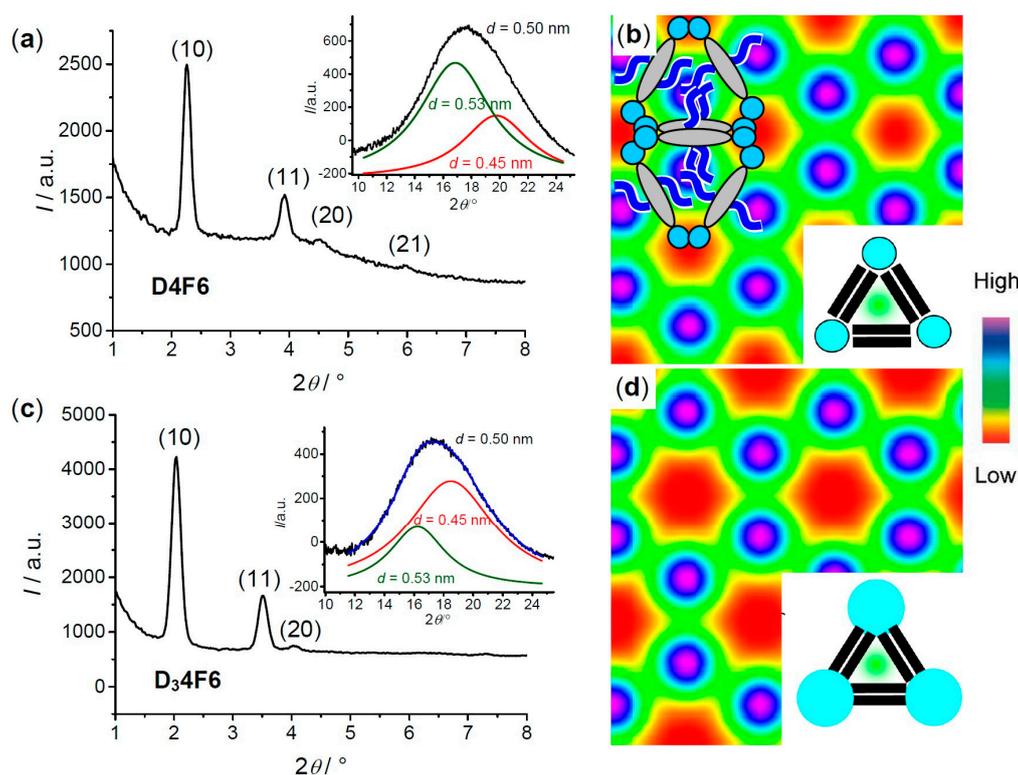


Figure 8. XRD patterns and reconstructed ED maps of the chain fluorinated compounds D_x4F6 . (a,c) SAXS patterns (the insets show the WAXS with fitting to two maxima, green and red lines, respectively) and (b,d) reconstructed ED maps (chosen phase combination is $\pi0\pi$) of compounds (a,b) $D4F6$ at $T = 160$ °C and (c,d) D_34F6 at $T = 80$ °C, with schematic models of molecular organization shown in the insets of (b,d); double molecules shown for the walls of the triangles are actually the projected view along the columns axes, and indicate an increased average number of molecules in the diameter, corresponding to $n_{\text{wall}} = 1.6$, due to staggering of the aromatics, as shown in Figure 7c; for further details and XRD patterns of the other compounds D_n4F6 , see Figures S5 and S7, with numerical XRD data collated in Table S3.

Enhanced mesophase stability is attributed to the segregation of the fluorinated segments from the non-fluorinated parts (R_F), known to stabilize LC self-assembly [104–106]. This stronger segregation of R_F compared to R_H inhibits the mixing between lateral chains and the OPE rods, thus leaving only the possibility of lateral staggering of the OPE cores in the cylinder walls for reduction of the space in the triangular honeycombs (Figure 7c). With growing effective wall diameter also, the number of glycerol units organized in the diameter of the polar columns grows, and the increased polar column diameter expands the hexagonal lattice. The observed expansion excludes the possibility of tilting (*longitudinal* staggering) of the OPE cores in the honeycomb walls, which would lead to a reduction of the lattice parameter. The lateral staggering of the aromatics (see Figure 7c) gives rise to a value of about 1.6 molecules arranged on average in the lateral cross-section of each 0.45 nm high segment of the honeycomb walls ($n_{\text{wall}} = 1.6$) in the Col_{hex} phase of $D4F6$. Obviously, for the compounds with fluorinated lateral chains, the lateral staggering, leading to an increase of n_{wall} , is preferred over the longitudinal staggering, leading to tilt. This might be due to the easier accommodation of the linear chains between the staggered cores (see Figure 7c), compared to the more bulky branched chains, which would provide a stronger distortion of the core packing. In addition, the preorganization of the branched chains is parallel to the prismatic cell long axes if their length exceeds the OPE core length ($2m > 24$, see Figure 3b); this supports the tilt by adjusting the OPE alignment to the chain alignment [47]. In contrast, in compounds **D** and **E** the non-branched linear chains cannot exceed the

OPE length and these chains are fixed almost perpendicular to the rod-like cores; this removes this driving force of tilt stabilization. Hence, lateral staggering and tilting represent two alternative ways to adjust the cell volume to the lateral chain volume while retaining a polyphilic mode of self-assembly.

Compound **E12/4F6** (Table 2), involving only one fluorinated lateral chain, also forms a Col_{hex} phase, having a phase stability being intermediate between the fluorinated (**D4F6**) and the related non-fluorinated compounds (**B12**). The determined lattice parameter of $a_{\text{hex}} = 4.50$ nm is almost identical with the value of compound **D4F6** with two fluorinated chains, and can be explained in the same way. The slight reduction of the hexagonal lattice parameter to $a_{\text{hex}} = 4.45$ nm, by alkyl chain elongation from 12 to 18 (compound **E18/4F6**), is in line with the suggested model. Accordingly, the improved space filling by the longer $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ chains reduces the number of molecules required in the lateral cross-section of the honeycomb walls. Therefore, n_{wall} goes down to 1.4, and the smaller diameter of the polar columns gives rise to a reduced a_{hex} . The SAXS pattern of **E12/4F6**, combining fluorinated and non-fluorinated lateral chains, shown in Figure 9a, is quite different from the pattern of the Col_{hex} phase of **D4F6**, having exclusively fluorinated chains (Figure 8a). It is dominated by a diffuse small angle scattering, a sharp (10) reflection is missing, and the (11) and (20) reflections represent the only observable sharp scatterings. This kind of pattern is indicative for a segregation of fluorinated and non-fluorinated lateral chains into different prismatic cells. However, there is no long-range correlation between the different cells. This averages the local $p3m1$ lattice of the segregated structure with alternating cells containing either the fluorinated or non-fluorinated chains into a long range averaged $p6mm$ lattice [23].

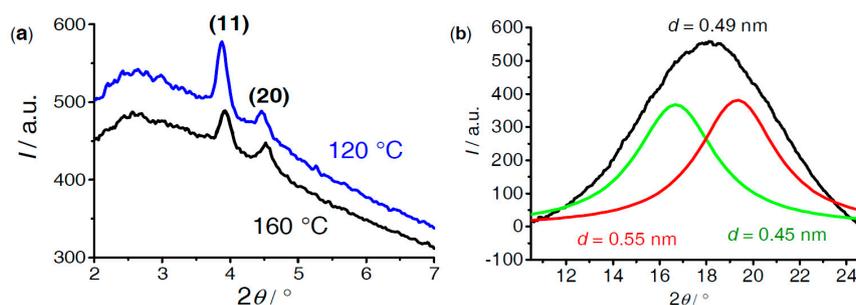


Figure 9. XRD patterns of compound **E12/4F6**; (a) SAXS patterns recorded at 120 and 160 °C, respectively; and (b) WAXS pattern at 120 °C, with fittings to two maxima representing the mean distances between the R_{F} chains (0.55 nm) and the aliphatic molecular segments (0.45 nm).

3.2. Variation of the Terminal Polar Groups

Bolapolyphiles with two branched alkyl chains and EO groups ($\text{C}_x\text{m}/\text{m}$). Previous work on bolapolyphiles was mainly focused on compounds with simple glycerol groups; here, we report a systematic study of the effect of enlarging the polar groups. First, the focus is on the series with $m = 12$ (Table 3).

All compounds $C_x12/12$ form hexagonal columnar phases, with the Col_{hex} -Iso transition temperatures ($T_{hex-iso}$), as well as the associated transition enthalpies, strongly decreasing with growing x ($T_{hex-iso}$ decreases from 175 to 126 °C, and the corresponding ΔH from 12 to 2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); because the melting temperatures increase, the Col_{hex} temperature range narrows considerably with growing x (Figure 10a). The hexagonal lattice parameter grows with increasing x , from $a_{hex} = 4.43$ nm for $x = 0$ to 5.26 nm for $x = 5$ (Table 3). This is in line with the significantly increasing molecular length achieved by introduction of the EO units at both ends. Assuming a fully stretched *all-trans* conformation of the EO units would lead to an increase of $L_{mol} = 4.4$ nm for $x = 0$ to $L_{mol} = 7.7$ nm for $x = 5$, as determined with CPK models (see Table 3). However, as the oligo(ethylene oxides) are known to prefer non-linear folded or helical conformations [107], the actual effect of the molecular length on the lattice parameter is smaller and determined by the growing diameter of the polar columns (see Figure 11l,m).

Table 3. Comparison of the mesophases, and phase transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$), as observed on heating (top lines) and cooling (bottom lines), the corresponding enthalpy values ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, in square brackets), and other data, of compounds $C_x12/12$ and $C_x18/18$, depending on the number of EO units x^a .

Cm/m	x	Phase transitions	a_{hex} ($T/^\circ\text{C}$)	n_{cell}	n_{wall}	L_{mol} (nm)
C12/12 [43–45]	0	Cr 97 [70.1] Col_{hex} 175 [11.9] Iso	4.43 (130)	3.23	1.08	4.4
		Iso 173 [12.4] Col_{hex} 23 [18.9] Cr				
C112/12	1	Cr 92 [63.1] Col_{hex} 152 [5.6] Iso	4.67 (110)	3.42	1.14	5.2
		Iso 150 [5.4] Col_{hex} 44 [47.6] Cr				
C212/12	2	Cr 89 [56.3] Col_{hex} 135 [3.2] Iso	4.86 (110)	3.44	1.15	5.9
		Iso 133 [3.4] Col_{hex} 69 [57.6] Cr				
C312/12	3	Cr 96 [67.5] Col_{hex} 125 [3.5] Iso	4.92 (120)	3.37	1.12	6.6
		Iso 123 [3.3] Col_{hex} 80 [66.7] Cr				
C412/12	4	Cr 99 [69.9] Col_{hex} 118 [2.5] Iso	5.12 (110)	3.56	1.19	7.3
		Iso 116 [2.6] Col_{hex} 89 [70.7] Cr				
C512/12	5	Cr 100 [72.1] Col_{hex} 113 [2.2] Iso	5.26 (110)	3.59	1.19	8.0
		Iso 111 [2.4] Col_{hex} 91 [72.9] Cr				
C18/18 [47]	0	Cr 105 [76.4] Col_{squ}^T 108 [2.7] Col_{squ} 134 [10.5] Iso	4.05 (120)	-	-	4.4
		Iso 131 [10.4] Col_{squ} 106 [1.9] Col_{squ}^T 78 [68.6] Cr	3.83 (100)	-	-	
C118/18	1	Cr 108 [80.0] Iso	-	-	-	5.2
		Iso 81 [99.3] Cr	-	-	-	
C218/18	2	Cr 97 [88.3] Iso	-	-	-	5.9
		Iso 81 [100.1] Cr	-	-	-	
C318/18	3	Cr 97 [95.1] Iso	-	-	-	6.6
		Iso 83 [102.7] Cr	-	-	-	
C418/18	4	Cr 100 [79.9] Cr	-	-	-	7.3
		Iso 90 [93.3] Cr	-	-	-	
C518/18	5	Cr 98 [92.3] Iso	5.60 (95)	3.27	1.09	8.0
		Iso 97 [-] Col_{hex} 90 [96.6] Cr				

^a Peak temperatures as determined by DSC with rate 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ from the second DSC heating and cooling scans (see Figure S1c–f); for abbreviations, see Figure 2 and Table 1; for numerical XRD data, see Table S2, and for calculation of n_{cell} and n_{wall} , see Table S5; the molecular lengths, L_{mol} , have been measured with fully stretched EO chains in the most extended conformation between the ends of the primary OH groups at both ends.

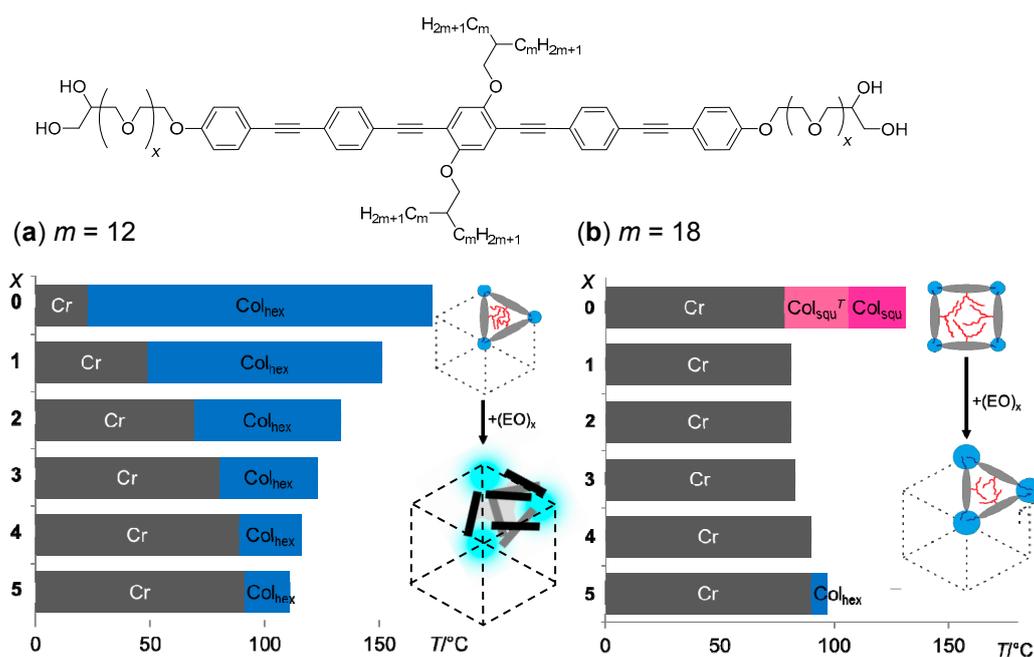


Figure 10. Bar diagrams illustrating the dependence of the LC phases and their transition temperatures (cooling with $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) on the number of EO units (x) and models of the molecular organization; (a) for $C_x12/12$; and (b) for $C_x18/18$.

The development of the SAXS pattern with growing x (see Figure 11a,c,e,g,i) shows that the intensity of the (11), (20), and (21) reflections decrease with respect to the intensity of the (10) reflection. For $C_312/12$, only the (20) reflection could be observed besides the layer reflection, and for $C_512/12$ also, the (20) reflection has obviously disappeared. Though this diffraction pattern with only one reflection could alternatively be interpreted as resulting from a lamellar structure, based on the optical textures (see Figure 12a), a lamellar phase can be excluded. For all compounds of the series $C_x12/12$, the same kind of spherulitic texture with homeotropic areas is observed under the polarizing microscope, which is typical for the optical uniaxial Col_{hex} phases (see also Figure S3). In addition, for $C_512/12$ (Figure 11i), the small angle scattering becomes a bit diffuse, suggesting that also, the coherence length of the periodicity of the hexagonal 2D lattice is reduced a bit, in line with increasing disorder. The development of the SAXS pattern leads to the conclusion that with growing EO content, the triangular honeycomb structure becomes more and more distorted, leading to diffuse interfaces between the nano-segregated lateral alkyl chains and the OPE cores. The number of molecules in a hexagonal unit cell with an assumed height of $h = 0.45 \text{ nm}$ is $n_{\text{cell}} = 3.2\text{--}3.5$, and does not change with EO chain elongation. This means that the expansion of a_{hex} should be mainly caused by the growing diameter of the polar columns. A partial mixing of the EOs with the lateral alkyl chains can, in this case, fill the excess space in the expanding honeycombs (see Figure 11k–m). This allows the OPE cores to become less ordered (see insets in Figure 11b,f,j), as evidenced by the ED maps reconstructed from the diffraction patterns (Figure 11b,d,f,h,j). With growing x , the high ED dots in the middle of the honeycomb walls disappear (arrows in Figure 11b,d,f) meaning that the position of the OPEs becomes less well defined. For $x = 5$, only the hexagonal lattice of the polar columns is retained, and OPE cores and alkyl chains appear to be almost completely mixed (Figure 11j). It appears that this series of compounds provides an example for the transition from a well-defined triply segregated triangular honeycomb structure to a simpler hexagonal columnar phase, composed of polar columns in a lipophilic matrix formed by mixed OPE cores and alkyl chains. Thus, the behaviour changes from the typical self-assembly of (bola)polyphiles, and becomes more similar to the self-assembly of binary (bola)amphiphiles (see insets in Figure 11b,f,j).

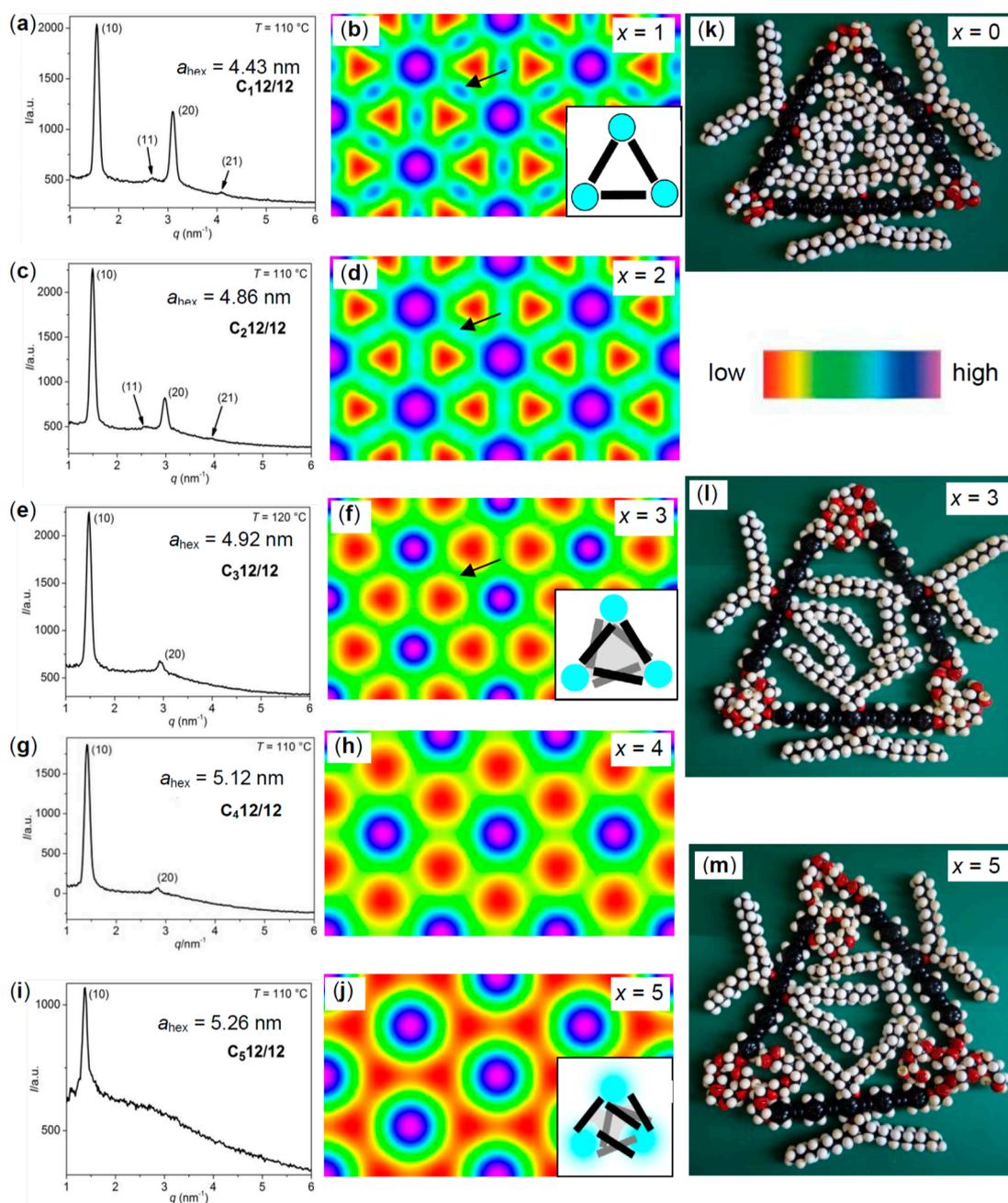


Figure 11. (a,c,e,g,i) SAXS patterns and (b,d,f,h,j) the derived ED maps of the Col_{hex} phases (for used phase combinations, see Table S2) of compounds $\text{C}_x12/12$ depending on x ; (k–m) show models of three molecules $\text{C}12/12$, $\text{C}_312/12$, and $\text{C}_512/12$, respectively, forming a triangular cell with the correct dimensions; for (k) and especially (l), reduced order of the OPE cores and partial mixing of EO and alkyl chains leads to improved space filling. The insets show the models of the phase structures; for numerical XRD data, see Table S2, the WAXS patterns are displayed in Figure S6.

For the series $\text{C}_x18/18$ with significantly larger lateral chains, the situation is different (Table 3 and Figure 10b). Compound $\text{C}18/18$ forms a square honeycomb, and polar group expansion completely removes any LC phase. Crystalline materials were obtained for all compounds with $x = 1$ –4; only for $\text{C}_518/18$, a small range of a metastable (monotropic) hexagonal columnar phase was observed (see SAXS pattern in Figure S4b and texture in Figure S3b). This is in line with the expansion of the core unit by elongation of the EO units, which provides more space inside the prismatic cells. The alkyl chains

cannot fill these expanded square cells, whereas the triangular cells are still too small to accommodate these chains. As a consequence, formation of a honeycomb becomes disfavoured for $x = 1-4$. Only for sufficiently long terminal groups ($x = 5$) can the triangular cells accommodate the chains, and a hexagonal columnar phase with triangular honeycomb structure is formed. That the hexagonal lattice parameter of **C₅18/18** ($a_{\text{hex}} = 5.60$ nm) is a bit larger than that measured for **C₅12/12** ($a_{\text{hex}} = 5.26$ nm) is in line with the flexibility of the large polar groups, allowing an easier accommodation of the longer alkyl chains by expansion of the triangular cells. In contrast to **C₅12/12**, in the SAXS pattern of the Col_{hex} phase of **C₅18/18**, the (11), (20), and (21) reflections can be observed besides the (10) reflection (Figure S5), and the ED map (see Figure S8) is similar to **C₂12/12** (Figure 11d), showing well segregated areas for rods and alkyl chains. This means that the larger alkyl chains, providing an improved space filling of the prismatic cells and an increased incompatibility with the OPE cores, stabilize a triangular honeycomb with relatively sharp interfaces. In this case, the polyphilic mode of self-assembly is retained for compounds with very long EO chains.

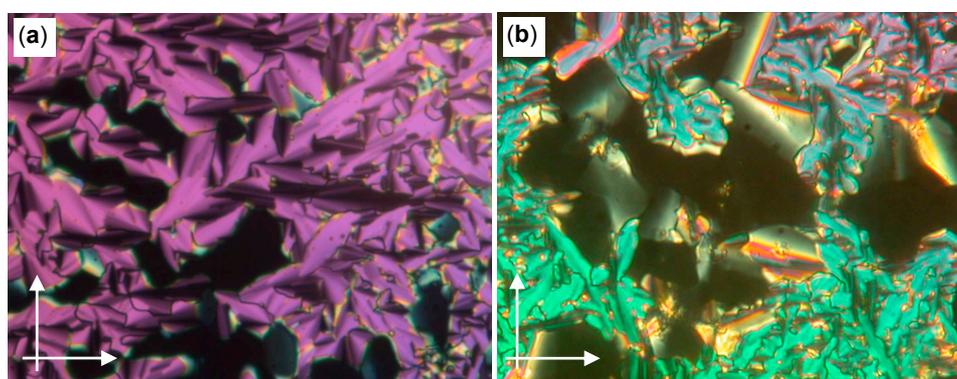
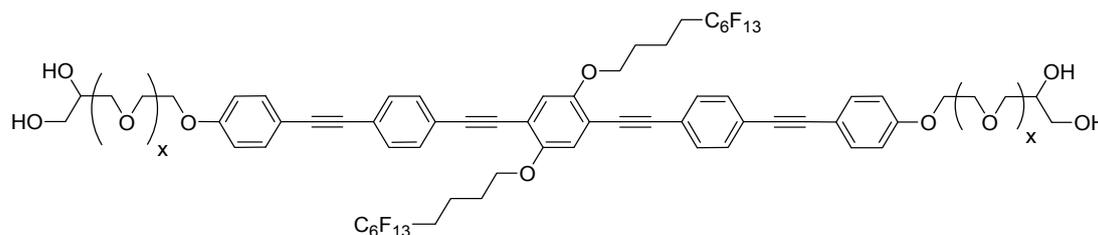


Figure 12. Representative textures of the Col_{hex} phases of compounds with extended polar groups; (a) compound **C₅12/12** at $T = 111$ °C (the texture of **C₄12/12** is shown in Figure S3), and (b) **D₃4F6** at $T = 120$ °C; the dark areas in both textures represent homeotropic areas where the columns are aligned perpendicular to the glass substrates, indicating optical uniaxiality of these columnar phases; the orientation of the polarizers is indicated with arrows.

Bolapolyphiles combining semiperfluorinated lateral chains and EO groups (D_x4F6). The effect of head group expansion on the self-assembly of the X-shaped bolapolyphiles with two semiperfluorinated lateral chains was studied for the series **D_x4F6**. All compounds **D_x4F6** form enantiotropic Col_{hex} phases in broad temperature ranges (Table 4), as confirmed by XRD and PM (see Table S3 and Figure 12b). Similar to the series **C_x12/12** (Table 3), the LC phase stability decreases with elongation of the EO chains, and the transition enthalpies decrease, starting with $x = 2$ ($T_{\text{hex-iso}}$ from 207 to 128 °C, and ΔH of this transition decreases from 5 to 6 to only 1.2 kJ·mol⁻¹). The lattice parameters in the Col_{hex} phases of all compounds **D_x4F6** are ~0.1 nm larger than for compounds **C_x12/12** (compare Tables 3 and 4), though, the chain volume of compounds **D_x4F6** ($V_{\text{chain}} = 0.33$ nm³) is significantly smaller compared to the related compounds **C_x12/12** ($V_{\text{chain}} = 1.30$ nm³). This is in line with the unusually large number of molecules per unit cell ($n_{\text{cell}} = 4.7-4.9$) of all fluorinated compounds, leading to values of $n_{\text{wall}} \sim 1.6$ in all cases. It should be noted that despite the larger intermolecular distances provided by the R_F segments, the same height of $h = 0.45$ nm is used for all calculations, thus excluding that the calculated n_{cell} values could be due to an enlarged unit cell size. As already found for the series **C_x12/12**, there is practically no effect of the number of EO units (x) on n_{cell} , and the lattice parameter a_{hex} grows from 4.51 nm for $x = 0$ to 5.35 nm for $x = 5$ (Table 4). In the series **D_x4F6**, there is almost no change of the intensity distribution of the scatterings in the SAXS patterns depending on x (see Figure 8a,c and Figure S5), if measured at the same reduced temperature (distance to the $T_{\text{hex-iso}}$ transition). Therefore, the ED maps of all compounds **D_x4F6** are

very similar; only the area of the low ED spots (red) on the hexagonal lattice, corresponding to the positions of the polar groups, grows with increasing number of EO units, as expected and shown in Figure 8b,d for $x = 0$ and $x = 3$. This also confirms that the chosen phase combination ($\pi 0 \pi$) used for ED reconstruction should be correct. In the ED maps of all compounds D_x4F6 , there is a clear segregation of the R_F segments into relatively small distinct high ED domains in the centers of the triangular cells (see Figure 8b,d). This means that segregation of the R_F segments from the other molecular parts is retained for all homologues, independent of the number of EO units. Accordingly, a well-defined triangular honeycomb structure with complete segregation of R_F -segments into separate columns and a laterally staggered organization of the aromatics in the walls ($n_{\text{wall}} \sim 1.6$, see Figure 7c) are, in this case, maintained, independent of the size of the polar end groups. The mismatch between the space available in the triangular prismatic cells, and the constant volume provided by the lateral chains, grows with increasing x . It is compensated by penetration of some of the EO chains into the space available in the shells of the aliphatic spacers (R_H) surrounding the R_F cores in the triangular prismatic cells. In this way, the low ED areas of the polar groups are enlarged (Figure 8b,d), R_H /EO segregation as well as chain/OPE segregation are retained, and any disorder of the OPE rods is avoided, i.e., polyphilicity is retained.

Table 4. Mesophases and phase transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$), as observed on heating (top lines) and cooling (bottom lines), the corresponding enthalpy values ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, in square brackets), and other parameters of compounds D_x4F6 , depending on the number of EO units x ^a.



Comp.	x	Phase transitions	a_{hex}/nm ($T/^\circ\text{C}$)	n_{cell}	n_{wall}
D4F6	0	Cr 143 [26.0] Col _{hex} 222	4.51(160)	4.65	1.55
		[7.2] Iso			
		Iso 220 [7.0] Col _{hex} 97			
D14F6	1	[16.4] Cr	4.78 (160)	4.84	1.61
		Cr 138 [40.5] Col _{hex} 203			
		[6.2] Iso			
D24F6	2	Iso 200 [6.1] Col _{hex}	4.97 (140)	4.89	1.63
		Cr 103 [23.0] Col _{hex} 180			
		[4.3] Iso			
D34F6	3	Iso 178 [4.6] Col _{hex} 80	5.05 (140)	4.73	1.58
		[18.2] Cr			
		Cr 107 [23.9] Col _{hex} 156			
D54F6	5	[2.3] Iso	5.00 (80)	4.72	1.57
		Iso 153 [2.5] Col _{hex} 88			
		[20.8] Cr			
		Cr 99 [24.0] Col _{hex} 128	5.35 (110)		
		[1.2] Iso			
		Iso 125 [1.4] Col _{hex} 86			
		[23.2] Cr			

^a Peak temperatures as determined by DSC with rate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, from the second DSC heating and cooling scans (Figure S2); for abbreviations, see Figure 2; numerical XRD data are collated in Table S3; for calculation of n_{cell} and n_{wall} , see Table S6.

The effect of increasing chain fluorination on the LC self-assembly of the glycerol substituted compounds **B12**, **E12/4F6**, and **D4F6**, with distinct ratios of $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ and $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ chains, is shown in Table 2. In Table 5, the related compounds **B312**, **E312/4F6**, and **D34F6**, with additional EO_3

units between rod and glycerol groups, are compared. In contrast to **B12**, which forms a triangular honeycomb up to 175 °C, compound **B312** has a lamellar phase with much lower LC phase stability.

Compound **E312/4F6**, with one semiperfluorinated chain, forms exclusively a lamellar phase, too. The lamellar phase of **B312** is unstable and immediately crystallizes, whereas that of **E312/4F6** is enantiotropic in the temperature range between 99 and 124 °C, mainly due to the lower melting point. The lamellar organization is indicated by the typical oily streaks texture with large optical uniaxial homeotropic areas (Figure 13a). The optical uniaxiality of the smectic phase (Figure 13a) confirms the absence of a uniform tilt (SmA phase). In this lamellar phase, the layer distance determined by XRD ($d = 4.38$ nm) is quite a bit shorter than the molecular length with the most stretched conformation of the EO chains ($L_{\text{mol}} = 6.5$ nm). This is in line with a smectic phase with monolayer structure built up by alternating non-polar layers involving the aromatic cores, the alkyl chains, and the R_F segments and polar layers involving the disordered EO chains and the glycerols. In the SAXS pattern, there is an additional diffuse scattering around $2\theta \sim 2\text{--}3^\circ$ (see Figure 13c), corresponding to a mean distance of ~ 4.4 nm, which could indicate a partial separation of the R_F and R_H chains from the rod-like OPE cores into distinct domains with short range correlation. This kind of SmA+ phase (see Figure 1b) with diffuse small angle scatterings and very weak layer reflection has previously been observed for lamellar phases of polyphiles close to the crossover to the organization in honeycombs [11,12].

Table 5. Comparison of the mesophases, phase transition temperatures ($T/^\circ\text{C}$), corresponding enthalpy values ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, in square brackets), and other parameters, depending on the degree of lateral chain fluorination at almost identical side chain volume ^a.

Comp.	R ₁	R ₂	Phase transitions	$d, a_{\text{hex}}/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	n_{wall}
B312	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Cr 131 [57.9] (SmA+ 131) ^b Iso	-	-
E312/4F6	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	Cr 99 [39.7] SmA+ 124 [1.0] Iso	4.38 (110)	-
D34F6	$(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	$(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	Cr 107 [20.8] Col _{hex} 156 [2.5] Iso	5.05 (140)	1.58

^a Peak temperatures as determined by DSC with rate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (Figure S2); abbreviations: SmA+ lamellar phase with short range correlation of the nano-segregated domains of the lateral chains (see Figure 1b) for other abbreviations, see Figure 2; numerical XRD data are collated in Table S3, for calculation of n_{wall} , see Table S6;

^b Enthalpy involves both transitions, and the sample immediately crystallizes during formation of the SmA+ phase.

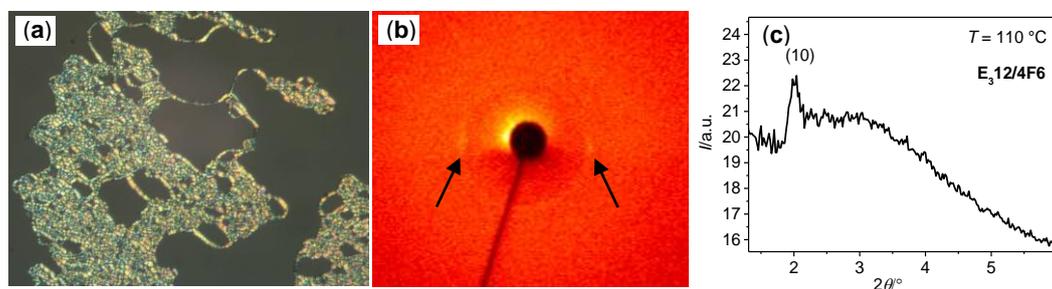


Figure 13. Investigation of the SmA+ phase of compound **E312/4F6**. (a) Oily streaks texture with dark homeotropic areas as observed between crossed polarizers at $T = 130$ °C; (b) SAXS pattern of an aligned sample at $T = 110$ °C (arrows indicate the weak layer reflections); and (c) 2θ scan over this pattern.

Only the compound with two fluorinated lateral chains, **D34F6**, shows a broad region of a Col_{hex} phase with triangular honeycomb structure, as indicated by the typical texture (Figure 12b) and SAXS

pattern (Figure S5c). It appears that the two fluorinated chains provide a slightly better space filling (0.329 nm^3 for $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ and 0.332 nm^3 for $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$ [103]), thus leading to the transition from SmA+ to Col_{hex} . In addition, the enhanced degree of fluorination can favour the segregation of the lateral chains into larger domains, capable of adopting long range order, thus contributing to the SmA+ to Col_{hex} transition by destabilizing the lamellar and stabilizing the honeycomb organization. This shows that for the OPE derived bolapolyphiles, the triangular honeycomb is the first polygonal honeycomb occurring besides the lamellar organization. Depending on the molecular structure, this transition can take place via a bicontinuous cubic phase (Figure 2) [46] or via a distorted SmA+ phase, with local segregation of rods and lateral chains [11].

4. Conclusions

Series of new bolapolyphilic X-shaped molecules with lateral alkyl chains being either linear, branched or semiperfluorinated, and with glycerol groups, being either directly attached or separated by 1–5 additional ethylene oxide (EO) units at both ends of a rod-like π -conjugated oligo(phenylene ethynylene) (OPE) core have been synthesized and investigated (Scheme 2).

The self-assembly in the bulk state is dominated by the formation of hexagonal columnar LC phases, representing triangular honeycombs, where the polar glycerol groups (together with the EO units) form columns on a hexagonal lattice, which are interconnected by ribbons of parallel organized OPE rods forming the walls of the honeycombs. The resulting prismatic cells, with triangular cross-section, are filled by the lipophilic lateral chains. A continuous transition from a well-defined triangular honeycomb structure to a hexagonal columnar phase, with almost fully mixed alkyl chains and aromatics (see Figure 7a), and thus, dominated by the arrangement of polar columns on a hexagonal lattice, was observed by reducing the length and volume of the lateral alkyl chains (Figure 14). In this case, partial mixing of aromatic cores and lateral chains is required to fill the space available in the triangular prismatic cells. A similar transition was observed upon increasing the length of the EO units involved in the polar groups. In this case, the swelling of the polar columns increases the space available in the prismatic cells, thus requiring the mixing of rod and chains to efficiently fill this space. If the lateral alkyl chains are elongated or replaced by semiperfluorinated chains, then the segregation of lateral chains and rod-like cores is retained to a much larger extent. In this case, space filling of the prismatic cells is mainly achieved by formation of thicker honeycomb walls, i.e., lateral staggering of the aromatic cores leads to a lateral shift in the organization of the rod-like cores, which in this way, reduces the space available in the prismatic cells. This means that in this case, segregation is retained. Segregation is also retained by longitudinal staggering, giving rise to a tilt of the rod-like cores in the honeycomb walls, which is an alternative way to reduce the space available in the prismatic cells, as observed for the square honeycombs on cooling [47].

Combining fluorinated and non-fluorinated chains at opposite sides of the OPE core generates tetraphiles, where adjacent prismatic cells of the self-assembled honeycombs can be filled with different chains. However, in the case reported here, the R_F chains are too short to enable a long range periodic lattice for the “two-color” superlattice with reduced symmetry [23].

Overall, the competition between the ordering force of nano-segregation on the one side, and the steric and geometric frustration, as well as entropic disordering forces on the other side, leads to transitions between polyphilic and simple amphiphilic self-assembly for the polyphiles reported herein [17], representing low molecular mass high- χ -low- N -analogues of the related block copolymers [108,109].

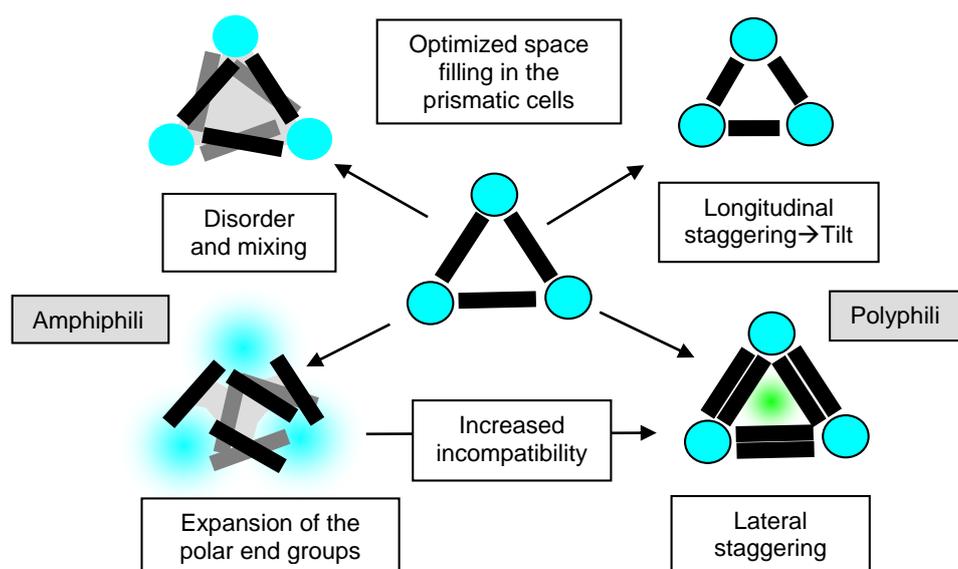


Figure 14. Transitions between polyphilic (triphilic) and amphiphilic self-assembly in the polyhedral honeycomb LC phases of X-shaped bolapolyphiles, shown for the example of triangular honeycombs (see also Figure 7).

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2073-4360/9/10/471/s1. Additional data: Figures S1 and S2: DSC traces; Figure S3: Textures; Figures S4 and S5: SAXS patterns; Figure S6 and S7: WAXS patterns; Figure S8: Reconstructed ED maps; Tables S1–S3 numerical XRD data; Tables S4–S6: Structural data. Synthesis and analytical data of all new compounds with Schemes S1–S5 showing details of the synthesis and Figures S9–S30 showing representative NMR spectra of selected compounds.

Acknowledgments: We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding (Ts 39/21-2 to Carsten Tschierske, BA 4887/1-1 to Kirsten Bacía), and our collaboration partners within the Forschergruppe 1145 (Halle, Germany) for their invaluable contributions to the described work. We are indebted to Tilo Wiczorek (Halle, Germany) for his continuing administrative support. Changlong Chen and Feng Liu acknowledge support by the National Natural Science Foundation of China (No. 21374086) and the beamline BL16B1 at SSRF for providing the beamtime.

Author Contributions: Carsten Tschierske conceived and designed the experiments; Marco Poppe, Silvio Poppe, Helgard Ebert, Marko Prehm, Changlong Chen and Feng Liu performed the experiments (synthesis and investigations) and analyzed the data; Stefan Werner and Kirsten Bacía contributed analysis tools; Marco Poppe, Silvio Poppe and Carsten Tschierske wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Fuhrhop, J.H.; Wang, T. Bolaamphiphiles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901–2937. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Benvegnu, T.; Lemiègre, L.; Cammas-Marion, S. Archaeal lipids: Innovative materials for biotechnological applications. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4725–4744. [[CrossRef](#)]
3. Brunsveld, L.; Folmer, B.J.B.; Meijer, E.W.; Sijbesma, R.P. Supramolecular polymers. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Yang, L.; Tan, X.; Wang, Z.; Zhang, X. Supramolecular polymers: Historical development, preparation, characterization, and functions. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7196–7239. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Binder, W.H.; Zirbs, R. Supramolecular polymers and networks with hydrogen bonds in the main- and side-chain. *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *207*, 1–78.
6. Chen, S.; Binder, W.H. Dynamic ordering and phase segregation in hydrogen-bonded polymers. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1409–1420. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Tschierske, C.; Zschke, H. Novel thermotropic and lyotropic double headed diol-based mesogens. *Chem. Commun.* **1990**. [[CrossRef](#)]

8. Hentrich, F.; Tschierske, C.; Zschke, H. Bolaamphiphilic polyols, a novel class of amphotropic liquid crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 440–441. [[CrossRef](#)]
9. Kato, T.; Mizoshita, N.; Kanie, K. Hydrogen-bonded liquid crystalline materials: Supramolecular polymeric assembly and the induction of dynamic function. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 797–814. [[CrossRef](#)]
10. Tschierske, C. Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 775–852. [[CrossRef](#)]
11. Kölbl, M.; Beyersdorff, T.; Cheng, X.H.; Tschierske, C.; Kain, J.; Diele, S. Design of liquid crystalline block molecules with nonconventional mesophase morphologies: Calamitic bolaamphiphiles with lateral alkyl chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809–6818. [[CrossRef](#)]
12. Cheng, X.H.; Prehm, M.; Das, M.K.; Kain, J.; Baumeister, U.; Diele, S.; Leine, D.; Blume, A.; Tschierske, C. Calamitic bolaamphiphiles with (semi)perfluorinated lateral chains: Polyphilic block molecules with new liquid crystalline phase structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977–10996. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Kieffer, R.; Prehm, M.; Glettner, B.; Pelz, K.; Baumeister, U.; Liu, F.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. X-shaped polyphilics: Liquid crystal honeycombs with single-molecule walls. *Chem. Commun.* **2008**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Tschierske, C. Liquid crystal engineering—New complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930–1970. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Tschierske, C.; Nürnberger, C.; Ebert, H.; Glettner, B.; Prehm, M.; Liu, F.; Zeng, X.B.; Ungar, G. Complex tiling patterns in liquid crystals. *Interface Focus* **2012**, *2*, 669–680. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Ungar, G.; Tschierske, C.; Abetz, V.; Holyst, R.; Bates, M.A.; Liu, F.; Prehm, M.; Kieffer, R.; Zeng, X.; Walker, M.; et al. Self-assembly at different length scales: Polyphilic star-branched liquid crystals and miktoarm star copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1296–1323. [[CrossRef](#)]
17. Tschierske, C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828–8878. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Crane, A.J.; Martinez-Veracochea, F.J.; Escobedo, F.A.; Muller, E.A. Molecular dynamics simulation of the mesophase behaviour of a model bolaamphiphilic liquid crystal with a lateral flexible chain. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1820–1829. [[CrossRef](#)]
19. Bates, M.A.; Walker, M. Dissipative particle dynamics simulation of T- and X-shaped polyphilic molecules exhibiting honeycomb columnar phases. *Soft Matter* **2009**, *5*, 346–353. [[CrossRef](#)]
20. Nguyen, T.D.; Glotzer, S.C. Reconfigurable assemblies of shape-changing nanorods. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2585–2594. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Liu, X.; Yang, K.; Guo, H. Dissipative Particle dynamics simulation of the phase behavior of T-Shaped ternary amphiphiles possessing rodlike mesogens. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9106–9120. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Poppe, S.; Lehmann, A.; Scholte, A.; Prehm, M.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. Zeolite-like liquid crystals. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8637. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Zeng, X.; Kieffer, R.; Glettner, B.; Nürnberger, C.; Liu, F.; Pelz, K.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Hahn, H.; Lang, H.; et al. Complex multicolor tilings and critical phenomena in tetraphilic liquid crystals. *Science* **2011**, *331*, 1302–1306. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Glettner, B.; Liu, F.; Zeng, X.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Walker, M.; Bates, M.A.; Boesecke, P.; Ungar, G.; Tschierske, C. Liquid-crystalline kagome. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9063–9066. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Liu, F.; Kieffer, R.; Zeng, X.; Pelz, K.; Prehm, M.; Ungar, G.; Tschierske, C. Arrays of giant octagonal and square cylinders by liquid crystalline self-assembly of X-shaped polyphilic molecules. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1104. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Prehm, M.; Enders, C.; Yahyaee-Anzahaee, M.; Glettner, B.; Baumeister, U.; Tschierske, C. Distinct columnar and lamellar liquid crystalline phases formed by new bolaamphiphiles with linear and branched lateral hydrocarbon chains. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6352–6368. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Prehm, M.; Liu, F.; Baumeister, U.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. The giant-hexagon cylinder network—A liquid-crystalline organization formed by a T-shaped quaternary amphiphile. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7972–7975. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Prehm, M.; Cheng, X.-H.; Diele, S.; Das, M.-K.; Tschierske, C. New liquid crystalline phases with layerlike organization. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072–12073. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

29. Cheng, X.H.; Das, M.K.; Diele, S.; Tschierske, C. Novel liquid-crystalline phases with layerlike organization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4031–4035. [[CrossRef](#)]
30. Patel, N.M.; Rosenblatt, C.; Prehm, M.; Tschierske, C. Possible structures for the lamellar–isotropic (Lam-I) and lamellar–nematic (Lam-N) liquid crystalline phases. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 55–61. [[CrossRef](#)]
31. Chattham, N.; Zhu, C.; Cheng, X.-H.; Limtrakul, J.; Tschierske, C.; MacLennan, J.E.; Clark, N.A. Direct observation of two-dimensional nematic and smectic ordering in freely suspended films of a bolaamphiphilic liquid crystal. *Soft Matter* **2011**, *7*, 9978–9982. [[CrossRef](#)]
32. Liu, F.; Prehm, M.; Zeng, X.; Tschierske, C.; Ungar, G. Skeletal cubic, lamellar, and ribbon phases of bundled thermotropic bolapolyphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6846–6849. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Zeng, X.; Prehm, M.; Ungar, G.; Tschierske, C.; Liu, F. Formation of a double diamond cubic phase by thermotropic liquid crystalline self-assembly of bundled bolaamphiphiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8324–8327. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Prehm, M.; Liu, F.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. Axial-bundle phases—New modes of 2D, 3D, and helical columnar self-assembly in liquid crystalline phases of bolaamphiphiles with swallow tail lateral chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4906–4916. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Liu, L.; Prehm, M.; Zeng, X.; Ungar, C.; Tschierske, C. Two- and three-dimensional liquid-crystal phases from axial bundles of rodlike polyphiles: Segmented cylinders, crossed columns, and ribbons between sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10599–10602. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Côté, A.P.; Benin, A.I.; Ockwig, N.W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A.J.; Yaghi, O.M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science* **2005**, *310*, 1166–1170. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826–8830. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Huang, N.; Wang, P.; Huang, N. Covalent organic frameworks: A materials platform for structural and functional designs. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068. [[CrossRef](#)]
39. Urgel, J.I.; Écija, D.; Lyu, G.; Zhang, R.; Palma, C.A.; Auwärter, W.; Lin, N.; Barth, J.V. Quasicrystallinity expressed in two-dimensional coordination networks. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 657–662. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Mali, K.S.; Pearce, N.; De Feyter, S.; Champness, N.R. Frontiers of supramolecular chemistry at solid surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2520–2542. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Mahadevi, A.S.; Sastry, G.N. Cooperativity in noncovalent Interactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2775–2825. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Tebben, L.; Meck-Lichtenfeld, C.; Fernandez, G.; Grimme, S.; Studer, A. From Additivity to cooperativity in chemistry: Can cooperativity be measured? *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5864–5873. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Werner, S.; Ebert, H.; Lechner, B.-D.; Lange, F.; Achilles, A.; Bärenwald, R.; Poppe, S.; Blume, A.; Saalwächter, K.; Tschierske, C.; et al. Dendritic domains with hexagonal symmetry formed by X-shaped bolapolyphiles in lipid membranes. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840–8850. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Lechner, B.-D.; Ebert, H.; Prehm, M.; Werner, S.; Meister, A.; Hause, G.; Beerlink, A.; Saalwächter, K.; Bacia, K.; Tschierske, C.; et al. Temperature-dependent in-plane structure formation of an X-shaped bolapolyphile within lipid bilayers. *Langmuir* **2015**, *31*, 2839–2850. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Achilles, A.; Bärenwald, R.; Lechner, B.-D.; Werner, S.; Ebert, H.; Tschierske, C.; Blume, A.; Bacia, K.; Saalwächter, K. Self-assembly of X-shaped bolapolyphiles in lipid membranes: Solid-state NMR investigations. *Langmuir* **2016**, *32*, 673–682. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Poppe, M.; Chen, C.; Ebert, H.; Poppe, S.; Prehm, M.; Kerzig, K.; Liu, F.; Tschierske, C. Transition from nematic to gyroid-type cubic soft self-assembly by side-chain engineering of π -conjugated sticky rods. *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381–4392. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Poppe, M.; Chen, C.; Liu, F.; Prehm, M.; Poppe, S.; Tschierske, C. Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals. *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676–4680. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Cheng, X.; Dong, X.; Wei, G.; Prehm, M.; Tschierske, C. Liquid-crystalline triangle honeycomb formed by a dithiophene-based X-shaped bolaamphiphile. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8014–8017. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Cheng, X.; Gao, H.; Tan, X.; Yang, X.; Prehm, M.; Ebert, H.; Tschierske, C. Transition between triangular and square tiling patterns in liquid-crystalline honeycombs formed by tetrathiophene-based bolaamphiphiles. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3317–3331. [[CrossRef](#)]

50. Chen, B.; Baumeister, U.; Diele, S.; Das, M.K.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. A new type of square columnar liquid crystalline phases formed by facial amphiphilic triblock molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8608–8609. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Li, W.; Kim, Y.; Lee, M. Intelligent supramolecular assembly of aromatic block molecules in aqueous solution. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7711–7723. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Matsushita, Y.; Hayashida, K.; Takano, A. Jewelry Box of morphologies with mesoscopic length scales—ABC star-shaped terpolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1579–1587. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Abetz, V.; Simon, P.F.W. Phase behaviour and morphologies of block copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 125–212.
54. Meuler, A.J.; Hillmyer, M.A.; Bates, F.S. Ordered network mesostructures in block polymer materials. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7221–7250. [[CrossRef](#)]
55. Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E.L. Direct evidence for confinement of junctions to lines in an 3 miktoarm star terpolymer microdomain structure. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8429–8432. [[CrossRef](#)]
56. Liu, F.; Chen, B.; Baumeister, U.; Zeng, X.; Ungar, G.; Tschierske, C. The triangular cylinder phase: A new mode of self-assembly in liquid-crystalline soft matter. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9578–9579. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Chen, B.; Zeng, X.; Baumeister, U.; Ungar, G.; Tschierske, C. Liquid crystalline networks composed of pentagonal, square, and triangular cylinders. *Science* **2005**, *307*, 96–99. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Hädicke, A.; Blume, A. Interactions of Pluronic block copolymers with lipid vesicles depend on lipid phase and Pluronic aggregation state. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *293*, 267–276. [[CrossRef](#)]
59. Schulz, M.; Werner, S.; Bacia, K.; Binder, W.H. Controlling molecular recognition with lipid/polymer domains in vesicle membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1829–1833. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Rudolph, T.; Kumar Allampally, N.; Gustavo Fernández, G.; Schacher, F.H. Controlling aqueous self-assembly mechanisms by hydrophobic interactions. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13871–13875. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
61. Bull, S.R.; Palmer, L.C.; Fry, N.J.; Greenfield, M.A.; Messmore, B.W.; Meade, T.J.; Stupp, S.I. A templating approach for monodisperse self-assembled organic nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2742–2743. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Sakai, N.; Matile, S.; Mareda, J. Rigid-rod molecules in biomembrane models: From hydrogen-bonded chains to synthetic multifunctional pores. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 79–87. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Sakai, N.; Brennan, K.C.; Weiss, L.A.; Matile, S. Toward biomimetic ion channels formed by rigid-rod molecules: Length-dependent ion-transport activity of substituted oligo(*p*-phenylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8726–8727. [[CrossRef](#)]
64. Dambeniaks, A.K.; Vu, P.H.Q.; Fyles, T.M. Dissipative assembly of a membrane transport System. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3396–3403. [[CrossRef](#)]
65. Muraoka, T.; Shima, T.; Hamada, T.; Morita, M.; Takagi, M.; Tabata, K.V.; Noji, H.; Kinbara, K. Ion permeation by a folded multiblock amphiphilic oligomer achieved by hierarchical construction of self-assembled nanopores. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19788–19794. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Wang, W.; Li, R.; Gokel, G.W. Membrane-length amphiphiles exhibiting structural simplicity and ion channel activity. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10543–10553. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Nikolaus, J.; Czaplá, S.; Möllnitz, K.; Höfer, C.T.; Herrmann, A.; Wessig, P.; Müller, P. New molecular rods —Characterization of their interaction with membranes. *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1808*, 2781–2788. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Müller, P.; Nikolaus, J.; Schiller, S.; Herrmann, A.; Möllnitz, K.; Czaplá, S.; Wessig, P. Molecular rods with oligospiroketal backbones as anchors in biological membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4433–4435. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
69. Rolland, J.-P.; Santaella, C.; Monasse, B.; Vierling, P. Miscibility of binary mixtures of highly fluorinated double-chain glycerophosphocholines and 1,2-dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). *Chem. Phys. Lipids* **1997**, *85*, 135–143. [[CrossRef](#)]
70. Peschel, C.; Brehm, M.; Sebastiani, D. Polyphilic interactions as structural driving force investigated by molecular dynamics simulation (Project 7). *Polymers* **2017**, *9*, 445. [[CrossRef](#)]
71. Sakai, N.; Matile, S. Synthetic ion channels. *Langmuir* **2013**, *29*, 9031–9040. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

72. Nicolson, G.L. The Fluid—Mosaic model of membrane structure: Still relevant to understanding the structure, function and dynamics of biological membranes after more than 40 years. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1838*, 1451–1466. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
73. De Almeida, R.F.M.; Joly, E. Crystallization around solid-like nanosized docks can explain the specificity, diversity, and stability of membrane microdomains. *Front. Plant Sci.* **2014**, *5*, 72. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
74. Bagatolli, L.A.; Ipsen, J.H.; Simonsen, A.C.B.; Mouritsen, O.G. An outlook on organization of lipids in membranes: Searching for a realistic connection with the organization of biological membranes. *Prog. Lipid Res.* **2010**, *49*, 378–389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
75. Krause, M.R.; Regen, S.L. The structural role of cholesterol in cell membranes: From condensed bilayers to lipid rafts. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3512–3521. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. Fernandez-Trillo, F.; Grover, L.M.; Stephenson-Brown, A.; Harrison, P.; Mendes, P.M. Vesicles in nature and the laboratory: Elucidation of their biological properties and synthesis of increasingly complex synthetic vesicles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3142–3160. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
77. Goñi, F.M. Alpha-helices in channels and membrane proteins: The basic structure and dynamics of cell membranes: An update of the Singer–Nicolson model. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1838*, 1467–1476. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
78. Yeagle, P.L. Non-covalent binding of membrane lipids to membrane proteins. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1838*, 1548–1559. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
79. Doval, D.A.; Arephong, J.; Bang, E.-K.; Bertone, L.; Charbonnaz, P.; Fin, A.; Lin, N.-T.; Lista, M.; Matile, S.; Montenegro, J.; et al. Recent progress with functional biosupramolecular systems. *Langmuir* **2011**, *27*, 9696–9705. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
80. Arrhenius, T.S.; Blanchard-Desce, M.; Dvolaitzky, M.; Lehn, J.-M.; Malthete, J. Molecular devices: Caroviologens as an approach to molecular wires-synthesis and incorporation into vesicle membranes (carotenoids/bispyridinium polyenes/electron channel). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 5355–5359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
81. Werner, S.; Ebenhan, J.; Poppe, M.; Poppe, S.; Ebert, H.; Tschierske, C.; Bacia, K. Effects of lateral and terminal chains of X-shaped bolapolyphiles with oligo(phenylene ethynylene) cores on self-assembly behavior. Part 2: Domain formation by self-assembly in lipid bilayer membranes. *Polymers* **2017**, *9*, 476. [[CrossRef](#)]
82. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: Catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470. [[CrossRef](#)]
83. Kölbl, M.; Beyersdorff, T.; Tschierske, C.; Diele, S.; Kain, J. Thermotropic an lyotropic crystalline phases of rigid aromatic amphiphiles. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3821–3837. [[CrossRef](#)]
84. Glettner, B.; Liu, F.; Zeng, X.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Ungar, G.; Tschierske, C. Liquid-crystal engineering with anchor-shaped molecules: Honeycombs with hexagonal and trigonal symmetries formed by polyphilic bent-core molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6080–6083. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
85. Austin, W.; Bilow, N.; Kelleghan, W.; Lau, K. Facile synthesis of ethynylated benzoic acid derivatives and aromatic compounds via ethynyltrimethylsilane. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280–2286. [[CrossRef](#)]
86. Aakeröy, C.B.; Baldrighi, M.; Desper, J.; Metrangolo, P.; Resnati, G. Supramolecular hierarchy among halogen-bond donors. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16240–16247. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
87. Selvaraju, S.; Sachinthan, N.; Hopson, R.; MacFarland, F.; Guo, S.; Rheingold, A.; Nelson, T. Eumelanin-inspired core derived from vanillin: A new building block for organic semiconductors. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2957–2959. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
88. Masai, H.; Terao, J.; Seki, S.; Nakashima, S.; Kiguchi, M.; Okoshi, K.; Fujihara, T.; Tsuji, Y. Synthesis of one-dimensional metal-containing insulated molecular wire with versatile properties directed towards molecular electronics materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1742–1745. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
89. van Rijsbergen, R.; Anteunis, M.-J.; de Bruyn, A. Selective removal of the isopropylidene group in 4-O-protected 1,6-anhydro-2,3-O-isopropylidene- β -D-mannopyranose and the conformational impact of it. *J. Carbohydr. Chem.* **2006**, *2*, 395–404. [[CrossRef](#)]
90. Pokhonenko, O.; Gissot, A.; Vialet, B.; Bathany, K.; Thiéry, A.; Barthélémy, P. Lipid oligonucleotide conjugates as responsive nanomaterials for drug delivery. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5329–5334. [[CrossRef](#)]

91. Krapcho, A.P.; Weimaster, J.F.; Eldridge, J.M.; Jahngen, E.G.E., Jr.; Loves, A.J.; Stephens, W.P. Synthetic applications and mechanism studies of the decarbalkoxylations of germinal esters and related systems effected in dimethyl sulfoxide by water and/or by water with added salts. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 138–147. [[CrossRef](#)]
92. Nystrom, R.F.; Brown, W.G. Reduction of organic compounds by lithium aluminium hydride. I. Aldehydes, ketones, esters, acid chlorides and acid anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1197–1199.
93. Dakka, G.; Sasson, Y. Selective hydrobromination of branched alcohols using phase transfer catalysis. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1223–1224. [[CrossRef](#)]
94. Williamson, A. Theory of etherification. *Philos. Mag.* **1850**, *3*, 350–356.
95. Ishihara, T.; Kuroboshi, M.; Okada, Y. New efficient palladium-catalyzed perfluoroalkylation of carbon-carbon multiple bonds with F-alkyl iodides. An expedient route to f-alkylated alkyl and alkenyl iodides. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1895–1896. [[CrossRef](#)]
96. Hart, M.E.; Suchland, K.L.; Miyakawa, M.; Bunzow, J.R.; Grandy, D.K.; Scanlan, T.S. Trace Amine-associated receptor agonists: Synthesis and evaluation of thyronamines and related analogues. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1101–1112. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
97. Cheng, J.; Hacksell, U.; Doyle Daves, G. Facile synthesis of 2'-deoxy-3'-kezo- and 2'-deoxypseudouridine derivatives and analogues. Palladium(II)-mediated coupling reactions of furanoid glycals. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3093–3098. [[CrossRef](#)]
98. Le Huérou, Y.; Doyon, J.; Grée, R.L. Stereocontrolled synthesis of key advanced intermediates toward simplified acetogenin analogues. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6782–6790. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
99. Tamiakia, H.; Ogawaa, K.; Enomotob, K.; Takia, K.; Hottab, A.; Tomaa, K. Supramolecular gelation of alcohol and water by synthetic amphiphilic gallic acid derivatives. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1661–1666. [[CrossRef](#)]
100. Bird, P.R.; Chadha, J.S. The synthesis of diacyl-L-glycerol bromohydrins. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *38*, 4541–4546. [[CrossRef](#)]
101. Wershofen, S.; Classen, A.; Scharf, H.D. Stereoselective acetalization of 1,1- and 1,2-disubstituted diols as common principle in the synthesis of the enantiomers of the bicyclic acetal pheromones endo- and exo-brevicommin and frontalin. *Eur. J. Org. Chem.* **1989**, *1*, 9–18. [[CrossRef](#)]
102. Immirzi, A.; Perini, B. Prediction of density in organic crystals. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 216–218. [[CrossRef](#)]
103. Kitaigorodski, A.I. *Molekülkristalle*; Akademie Verlag: Berlin, Germany, 1979.
104. Tschierske, C. Microsegregation: From basic concepts to complexity in liquid crystal self-assembly. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 935–959. [[CrossRef](#)]
105. Tschierske, C. Fluorinated liquid crystals: Design of soft nanostructures and increased complexity of self-assembly by perfluorinated segments. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 1–108. [[PubMed](#)]
106. Tschierske, C. Microsegregation in liquid crystalline systems: Basic concepts. In *Handbook of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Goodby, J.W., Collings, P.J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H.F., Raynes, P., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014; Volume 5, pp. 1–43.
107. Branca, C.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, F.; Migliardo, P.; Romeo, G.; Vertessy, B. Conformational studies of poly(ethylene oxide) in crystalline, molten, and solution phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *372*, 17–23. [[CrossRef](#)]
108. Tschierske, C. Non-conventional liquid crystals—The importance of micro-segregation for self-organisation. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485–1508. [[CrossRef](#)]
109. Sinturel, C.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A. High χ –Low N block polymers: How far can we go? *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1044–1050. [[CrossRef](#)]



Publikation D

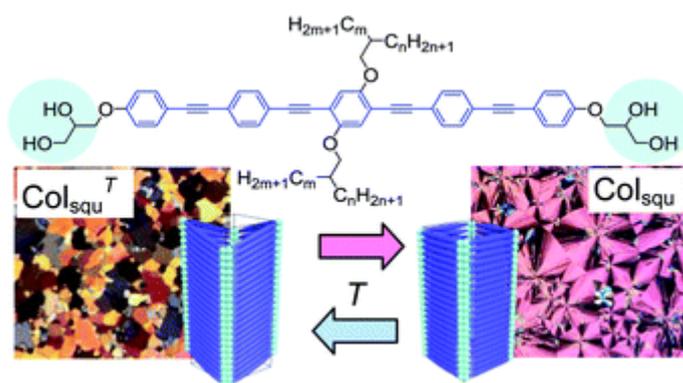
Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals

Marco Poppe^[a], Changlong Chen^[b], Feng Liu^[b], Marko Prehm^[a], Silvio Poppe^[a] and Carsten Tschierske^[a]

[a] *Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Germany)*

[b] *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 (P.R. China)*

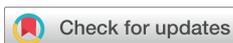


Abstract

First liquid crystalline phases with tilted organization of rod-like aromatics in a square honeycomb structure were discovered. The developing tilt is temperature, chain length and chain volume dependent, and has a dramatic effect on the optical properties, occasionally leading to an inversion of birefringence. The observed effects of chain branching on tilt contributes to a general understanding of lateral chain engineering in tailoring the self-assembly of π -conjugated molecular rods.

Referenz

M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676-4680. DOI: 10.1039/C7SM00776K.



Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals†

Marco Poppe,^a Changlong Chen,^b Feng Liu,^b Marko Prehm,^a Silvio Poppe^a and Carsten Tschierske^b*

Cite this: *Soft Matter*, 2017, 13, 4676

Received 20th April 2017,
Accepted 17th June 2017

DOI: 10.1039/c7sm00776k

rsc.li/soft-matter-journal

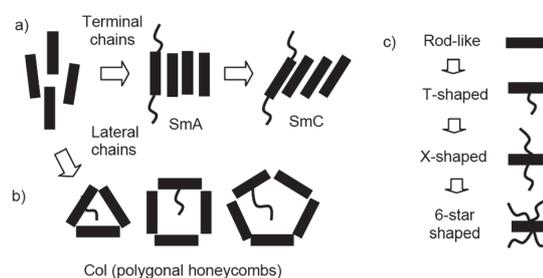
First liquid crystalline phases with tilted organization of rod-like aromatics in a square honeycomb structure were discovered. The developing tilt is temperature, chain length and chain volume dependent, and has a dramatic effect on the optical properties, occasionally leading to an inversion of birefringence. The observed effects of chain branching on tilt contributes to a general understanding of lateral chain engineering in tailoring the self-assembly of π -conjugated molecular rods.

Structures at the nano-scale play a key role in a broad range of research fields such as soft matter science, catalysis, nanotechnology, nano-scale patterning and biology.¹ Self-assembly of molecular rods, ranging from π -conjugated molecules to peptide α -helices, is known to provide long range orientational order,² often leading to nematic (N) liquid crystalline (LC) phases, well known for their wide application in electro-optical displays and switches.³ A more dense packing of the rods provides lamellar structures in which the rods are organized parallel, forming layers⁴ (SmA, SmC, see Scheme 1a). If flexible chains are attached to the rods in lateral position, then their organization in layers is distorted, replacing the lamellar phases by nematic.⁵ However, if the rods have sticky ends, then introduction and elongation of lateral chains provides a series of new modes of soft self assembly, among them the polygonal honeycomb phases (Scheme 1b).⁶ In these fluid honeycombs the aromatic rods form the walls enclosing prismatic cells which are filled by the lateral chains. Though numerous different types of honeycombs ranging from triangular to hexagonal and beyond, and also combining distinct types of prismatic cells⁷ have been reported in the recent two decades for these T-shaped and X-shaped molecules,

in all of them the rod-like aromatic cores were aligned on average perpendicular to the long axes of the self-assembled prisms.⁶

Here we report the first case of tilted organization of the rods in LC honeycombs. The discussed molecules represent an extension of the T-shaped and X-shaped series to a new class of 6-star shaped molecules (Scheme 1c)⁸ involving a rigid oligo-(phenylene ethynylene) (OPE) rod⁹ with sticky ends provided by the terminally attached hydrogen bonding glycerol groups (Fig. 1). In the lateral positions two branched alkyl chains with identical ($m = n$) or different branches ($m \neq n$) are attached to the opposite sides of the central benzene ring. The combination of polar and non-polar as well as rigid and flexible segments, being mutually incompatible with each other, renders these molecules as polyphilic.^{6,7} In the compounds abbreviations m/n the numbers m and n define the length of the distinct branches of the lateral chains.

The synthesis of the compounds was performed by repetitive Sonogashira couplings as outlined in Schemes S1–S4 and described in detail in the ESI.† Investigation by differential scanning calorimetry (DSC, see Fig. S1, ESI†), polarizing optical microscopy (POM, Fig. 2a–c and Fig. S2, S3, ESI†) and small-



Scheme 1 Modes of self-assembly of rod-like molecules: (a) nematic and lamellar (smectic) LC phases and (b) honeycomb LCs with different shapes of the prismatic cells (only one representative cell of the honeycombs is shown) as formed by rods with sticky ends; (c) evolution of molecular structure from rod-like to 6-star shaped molecules depending on the number of laterally tethered flexible chain(s).

^a Department of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle, Germany. E-mail: carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de

^b State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China. E-mail: feng.liu@xjtu.edu.cn

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis, analytical data, numerical data of phase transitions, DSC traces, optical textures and XRD data. See DOI: 10.1039/c7sm00776k

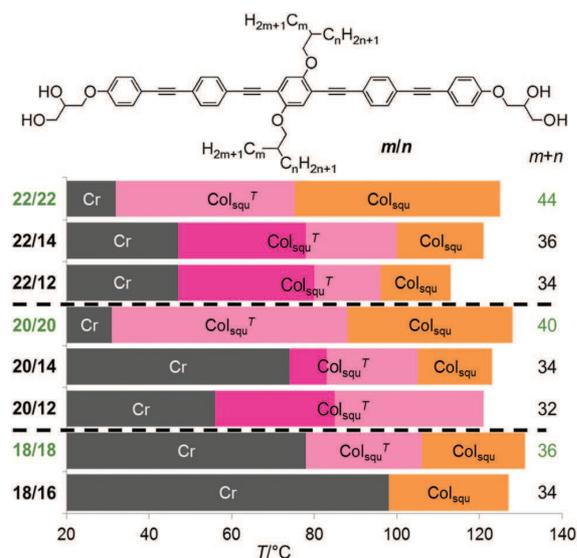


Fig. 1 Phase transitions of compounds m/n as observed on cooling (peak temperatures, rate 10 K min^{-1}); Cr = crystalline solid; Col_{squ} = square LC honeycomb with OPE rods arranged on average perpendicular to the long axis of the prismatic cells; $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ = square LC honeycomb with tilted organization of the OPE cores; optically negative $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ ranges are shown in light magenta, optically positive ranges in darker magenta; for DSC traces, see Fig. S1 (ESI †) and for numerical data and enthalpies, see Table 1 and Table S1 (ESI †).

well as wide-angle X-ray scattering (SAXS, WAXS, Fig. 2d and e) were used to determine the structures and phase transitions, collated in Fig. 1 (for numerical data, see Table S1, ESI †).

The typical textures observed on cooling the isotropic liquids between crossed polarizers, shown in Fig. 2a for **18/18** as an example, indicate columnar phases. The coexistence of dark areas (encircled) and birefringent spherulitic areas in the same sample is typical for an optical uniaxial columnar phase, which could have either a hexagonal or square lattice. XRD investigations (Fig. 2d and e) indicate the d -spacings of sharp reflections in the small angle region in a ratio of $1:1/2^2:1/2:1/5^2:1/8^2:1/3$, corroborating a square lattice with $p4mm$ symmetry and a lattice parameter of $a_{\text{squ}} = 4.05 \text{ nm}$ at $T = 116^\circ \text{C}$ (Col_{squ} phase, Table 1). The wide angle scattering with a maximum at $d = 0.46 \text{ nm}$ is completely diffuse, confirming a true LC phase, where the individual molecules have no fixed positions. The parameter a_{squ} is in the range of the molecular length measured between the ends of the glycerol groups, being between 4.0 and 4.4 nm, depending on the assumed conformation of the glycerol units (Fig. 2g). This is in line with an organization of the molecular rods in a honeycomb with square cells,¹⁰ being in line with the reconstructed electron density (ED) map, shown in Fig. 2f. The high ED dots (purple) represent the columns of the hydrogen bonding networks involving the glycerols, medium electron density regions (green/blue) predominantly represent the positions of the OPE cores, forming the honeycomb, and the resulting square prismatic cells with the lowest ED (yellow/red) are filled by flexible alkyl chains.

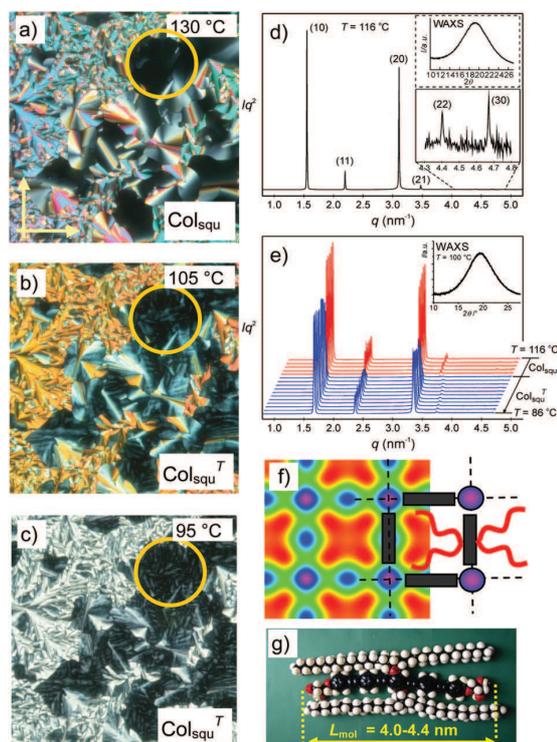


Fig. 2 Compound **18/18**. (a–c) Textures between crossed polarizers (direction of the polarizers is indicated by arrows) in the (a) HT $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ phase and (b and c) in the tilted LT $\text{Col}_{\text{squ}}^T/p4mm$ phase; in the encircled areas the alignment of the columns is perpendicular to the substrates (homeotropic alignment; view along the column long axis, whereas in the highly birefringent the view is perpendicular to the columns); (d) SAXS diffractogram in the Col_{squ} phase; (e) continuous cooling scan from Col_{squ} to $\text{Col}_{\text{squ}}^T$; the insets show the diffuse wide angle scatterings of the (d) Col_{squ} phase and (e) $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phase; (f) reconstructed ED map (red = low ED, blue/purple = high ED) in the Col_{squ} phase with overlaid model of the organization in the square honeycomb LC phase; (g) a CPK model in the “twinned-H” conformation.

Table 1 Structural data of the Col_{squ} phases of compounds m/n ^a

m/n	$\Delta H_{\text{tilt}}/\text{kJ mol}^{-1}$	a_{squ}/nm ($T/^\circ\text{C}$)	$a_{\text{squ}}^T/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	$\beta/^\circ$
22/22	1.1	4.12 (110)	4.00 (70)	24
20/20	0.8	4.09 (100)	3.90 (80)	27
18/18	1.7	4.05 (120)	3.83 (100)	29
22/14	3.0	3.98 (110)	3.58 (90)	34
22/12	4.4	3.94 (105)	3.53 (80)	36
20/14	3.0	3.93 (110)	3.62 (90)	35
20/12	—	—	3.76 (100)	31
18/16	—	3.96 (125)	—	—

^a For details of the calculations see Table S6 (ESI); ΔH_{tilt} is the average of the amount of the $\text{Col}_{\text{squ}}/\text{Col}_{\text{squ}}^T$ transition enthalpies on heating and cooling; β is the tilt angle with respect to the column normal in the $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phases.

The thickness of the medium ED walls, separating the square prismatic cells, corresponds to the diameter of only one OPE rod ($n_{\text{wall}} = 1$). The n_{wall} values calculated from structural data (see Table S6, ESI †) are a bit larger and slightly grow with rising

chain volume from $n_{\text{wall}} = 1.1$ to 1.2 molecules per wall segment with an assumed height of 0.46 nm. This increased number is assumed to be due to some staggering of the OPE cores to optimize the intermolecular core-core interactions.^{10c}

On further cooling the Col_{sq}^T phases there is a continuous decrease of birefringence of the spherulites (see Fig. 2a–c). For compound **18/18** the dark homeotropic areas become weakly birefringent at $T = 107^\circ\text{C}$ (encircled areas in Fig. 2a and b) and a reproducible peak occurs at this temperature in the DSC traces (Fig. S1 (ESI[†]) and Table 1). However, according to XRD the square $p4mm$ lattice is retained at this phase transition (Fig. 2e). Also the wide angle scattering remains completely diffuse (Fig. 2e, inset and Fig. S6a–h, ESI[†]), thus excluding any restriction of the molecular rotations or increased order of the rod-like cores in the honeycomb walls or any alkyl chain crystallization. Only the lattice parameter drops to $a_{\text{sq}} = 3.83$ nm at $T = 100^\circ\text{C}$ (Table 1) thus becoming significantly smaller than the molecular length. As shown in Fig. 3b for compound **22/14**, there is a sudden jump of a_{sq} at the first order phase transition. It is proposed that the phase transition is due to the onset of a uniform tilt β of the OPE cores in the honeycomb walls (Col_{sq}^T phase). In the high temperature (HT) range of the Col_{sq}^T phase the OPE rods are aligned on average perpendicular to the prismatic cells and the average tilt is zero. With lowering temperature (and with decreasing chain volume, see Table S6, ESI[†]) the orientational order parameter increases (becomes less negative) and, after onset of tilt in the Col_{sq}^T phase the tilt β (angle with respect to the normal of the prismatic cells) grows, thus further reducing a_{sq} (Fig. 3b and Fig. S4c, ESI[†]) as well as the birefringence of the spherulites in the optical textures (Fig. 2b and c).

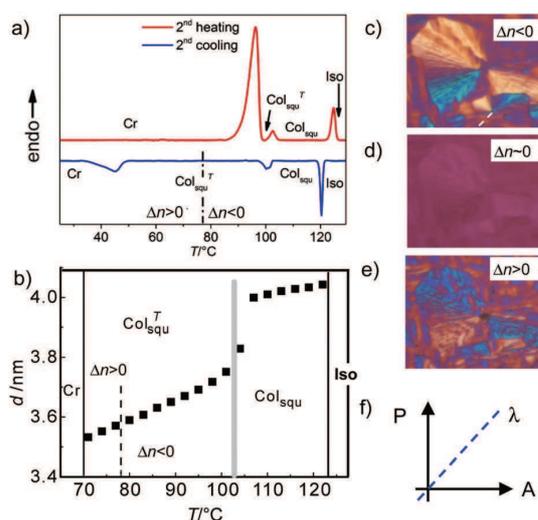


Fig. 3 Compound **22/14**. (a) DSC heating and cooling traces. (b) Development of a_{sq} depending on T ; the dotted line indicates the temperature of inversion of birefringence; (c–e) shows the texture of the Col_{sq}^T phase with λ -plate (c) at 100°C , (d) at 78°C and (e) at 50°C ; (f) shows the orientation of analyzer and polarizer and the dashed line indicates the indicatrix orientation of the λ -plate; for details, see also Fig. S3 (ESI[†]).

Because in the square honeycomb the walls around the prismatic cells are shared between the adjacent prismatic cells, the tilt directions in adjacent cells are intrinsically coupled. The tilt in each of the four sides of the square prismatic cells can be either uniform (synclinc) giving rise to a helical organization with strictly alternating helix sense, thus leading to an overall racemic structure (Fig. 4a). Alternatively, the tilt can alternate between each side of the prismatic cells (anticlinc tilt) in this case leading to an achiral zigzag-like organization of the OPEs in the honeycomb walls (see Fig. 4b).¹¹ Both tilt modes give commensurate packings which presently could not be distinguished. The emergence of a birefringence in the homeotropic regions at the phase transition (Fig. 2a and b, encircled) is not expected for a transition between two square phases which are both optically uniaxial. It is interpreted as an onset of a tilt of the honeycombs with respect to the substrate surfaces, thus retaining an orientation of half of the molecules parallel to the surfaces.

Comparison of compounds **18/18**, **20/20** and **22/22** ($m = n$) shows that increasing chain volume increases a_{sq} of both Col_{sq}^T phases and reduces the difference of a_{sq} between the non-tilted and tilted Col_{sq}^T phases (Table 1). This indicates that increased space filling in the square prismatic cells reduces the tilt from $\approx 30^\circ$ to $\approx 20^\circ$ (Table 1), but nevertheless, even for **22/22** with the largest chain volume a phase transition to a tilted Col_{sq}^T phase can be detected. In this series the transition enthalpies of the Col_{sq}^T – Col_{sq}^T transitions are comparatively small and increase with growing tilt to ≈ 1.7 kJ mol^{-1} (Table 1).

Similarly, reducing the chain volume by shortening one of the branches at each side in the series **22/22–14/22–12/22** or **20/20–14/20–12/20** reduces a_{sq} and increases the tilt to $\approx 30^\circ \rightarrow 36^\circ$, associated with an increase of the transition enthalpies to 4.4 kJ mol^{-1} (Table 1). For the compounds with the smallest

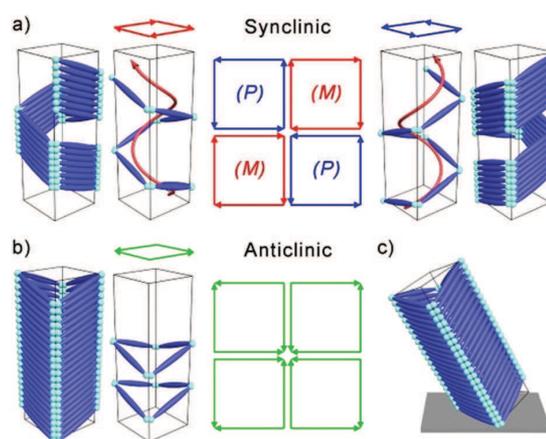


Fig. 4 Distinct modes of tilt of the π -conjugated OPE rods in the cylinder walls of the honeycombs of the $\text{Col}_{\text{sq}}^T/p4mm$ phases (left and right show side views and in the middle top view along the prismatic cells are shown); (a) synclinc tilt leading to a racemic structure composed of helices with alternating helix sense (red/blue, the arrows indicate the tilt direction from bottom to top); (b) anticlinc tilt leading to achiral cylinders and (c) tilt of the prismatic cells after onset of tilt of the rods, shown for the anticlinc case.

chain volume and non-symmetric chain distribution, the tilt is the largest and leads to an inversion of the birefringence in the temperature range of the $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phases. In this case the birefringence becomes zero at a certain temperature (Fig. 3c–e). This indicates that the tilt crosses the magic angle of 54.7° with respect to the square prisms long axes (corresponding to a tilt $\beta = 90^\circ - 54.7^\circ = 35.3^\circ$). The sign of birefringence changes at the inversion temperature as confirmed by polarizing microscopy with additional lambda retarder plate (Fig. 3c–e and Fig. S3, ESI†). The blue shifted fans are parallel to the indicatrix direction in the Col_{squ} phases and in the HT $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ range, indicating an optically negative phase; the direction becomes perpendicular to the indicatrix direction in the LT $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ range, indicating positive birefringence. There is no DSC peak (Fig. 3a) and also XRD does not show any discontinuity at the inversion point (Fig. 3b), confirming that it is not a phase transition, but represents an inversion of the sign of birefringence within the $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phase range. Knowing the tilt and a_{squ} at the inversion temperature provides the effective molecular length according to $L_{\text{mol,eff}} = a_{\text{squ}}/\cos 35.3^\circ = 4.38 \text{ nm}$ (Fig. 3b), used for the estimation of the tilt angle β in all $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phases in Table 1.

The phase transition temperature between the Col_{squ} and $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phases rises in the series of symmetric compounds with decreasing chain volume and with decreasing difference in alkyl chain length of the distinct arms (see Fig. 1); compound **20/12**, having the smallest chain volume forms exclusively the tilted $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phase (see Fig. 1 and Table 1 and the texture shown in Fig. S2h, ESI†). There seems to be two effects supporting the tilt, the total chain volume and the chain length difference between the branches. The first factor is easily understood to be a steric effect: core tilting reduces the cross sectional area of the prismatic cells and this allows even relatively short chains to efficiently fill these cells.

The effect of chain length distribution on tilt is more difficult to understand. It is hypothesized that longer chains provide a larger contribution of linear *all-trans* chain segments.¹² The contribution of these linear segments also increases at lower T , and these segments have a tendency to align parallel to the aromatic cores in order to maximize the packing density. As the chains are branched there is an intrinsic tendency for an alignment of cores and chain parallel to each other, leading to a “twinned-H” conformation (Fig. 2g). However, in this conformation the chain length exceeds the core length and therefore the chains are forced to organize preferentially parallel to the cylinder long axis. In order to maximize the attractive intermolecular interactions, the OPE cores tend to follow the chain orientation by tilting and the driving force for tilt rises with alkyl chain length and decreasing temperature. However, as the tilt of the rods in the honeycomb walls simultaneously reduces the volume available for the chains inside the prismatic cells, the tilt is limited. The combination of these two competing tendencies leads to a stronger tilt for branched chains with unequal branches. For these compounds the longer branch provides sufficiently long *all-trans* segments, and the shorter branch allows minimization of the total chain volume, both supporting the tilt. Therefore, the highest tilt, leading to

inversion of birefringence, is achieved for compounds with different branches.

The $\text{Col}_{\text{squ}}-\text{Col}_{\text{squ}}^T$ transition is first order with a transition enthalpy depending on the developing tilt and in most cases being not associated with a denser packing of the rods in the walls; hence the $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ honeycomb belongs to the fluid LC phases. The transition from the non-tilted Col_{squ} to the tilted $\text{Col}_{\text{squ}}^T$ phases is considered to be analogous to the SmA–SmC transition in lamellar phases (Scheme 1a), though the driving forces for tilt are different in the LC honeycombs and smectic LC phases. Only for compound **22/12** with the highest $\text{Col}_{\text{squ}}/\text{Col}_{\text{squ}}^T$ transition enthalpy and the largest tilt (Table 1) the shape of the XRD wide angle scattering indicates the onset of a slightly denser packing of the OPE rods (Fig. S6j, ESI†), so that with growing tilt this transition appears to become a bit more similar to the transition from SmA to tilted hexatic (SmI/J) or crystalline (SmF/G) smectic phases.^{4b} Any further reduction of the chain volume below $m + n = 32-34$ leads to other modes of LC self-assembly, which will be studied in separated work.

It should be noted that an inversion of the sign of birefringence from negative to positive, due to reorganization of π -conjugated rods was previously reported for T-shaped facial amphiphiles.^{10b} These facial amphiphiles are distinct from compounds *m/n* by the inverted position of polar groups and lipophilic chains in the molecular structures, thus leading to an exchange of the positions of the polar and lipophilic columns/prismatic cells in their honeycomb phases. Though the phenomena appear to be similar, the origin of this inversion of birefringence is very different. In the series of compounds *m/n* the tilt sets in on cooling, while segregation is retained, thus being analogous to the onset of a uniform tilt at the SmA–SmC transition. In contrast, in the case of the facial amphiphiles this transition takes place with rising temperature or shortening of the terminal alkyl chains, *i.e.*, it is associated with a transition from long range to short range core/chain segregation, being analogous to an SmA–N transitions on reducing alkyl chain length or rising temperature, leading to a rod organization being related to cybotactic nematic phases (N_{Cyb} -like). This transition is associated with a realignment of the orientation of the director of the π -conjugated rods with respect to the column long axis. The orientational order parameter S is negative ($-0.5 < S < 0$, rods perpendicular to the prismatic cells) in the honeycomb and goes through 0 at the phase transition and becomes increasingly positive (rods parallel to the polar columns) as the cybotactic domain size further decreases with rising temperature. The driving force for the transition from negative to positive director orientation is in this case the loss of the fixation of the rods perpendicular to the columns by the reduced segregation of cores and terminal chains in combination with the improved rod-packing by alignment of the nematic director parallel to the long axis of the polar columns.^{10b} In a word, for compounds *m/n* there is emergence of tilt whereas for the facial amphiphiles there is decreasing orientational order parameter ($S > 0$ to $S < 0$) on cooling.

In principle a reduction of the space inside the prismatic cells could also be possible without tilt if the square cells would be deformed to rhombs. However, rhombic cells were only

observe at the transition between SmA phases and triangular honeycombs, whereas for larger lateral chain volumes the transition from square to triangular honeycombs is known to take place *via* structures composed of mixtures of triangular and square cells.^{10c} Compounds *m/n* belong to the latter type and therefore formation of rhombi is disfavoured. Moreover, formation of rhombs cannot solve the packing frustration resulting from the fact that the lateral chain length exceeds the rod-length (Fig. 2g).

Conclusions

In summary, a new type of LC phases, characterized by a tilted organization of rod-like cores in honeycombs was discovered, providing a new mode of tilted columnar LC phases, where the tilt takes place in the periphery instead of the core region as known for disc-like molecules.¹³ The observed effects of chain branching provide an improved understanding of the general effects of lateral alkyl chain structure on the self-assembly of π -conjugated molecular rods, being of significant interest for tailoring the morphologies of organic charge carrier materials.¹⁴ Tilting of rigid building blocks might also become important for adjustment of related solid state honeycomb structures of metal-organic and covalent organic frameworks.¹⁵ Moreover these 6-star type polyphilic block molecules provide access to square soft nano-scale patterning on the <5 nm range with adjustable periodicities.¹⁶ As these structures are liquid crystalline, their alignment can easily be controlled by surface patterning and external stimuli. Compared to block copolymers they have lower viscosity and reach shorter length scales of the nano-structures. Such tunable nano-scale square arrays are of special interest as these are compatible with the canonical industrial standards in microelectronic industry.¹⁷

Acknowledgements

This work was supported by the DFG (FOR 1145, Ts 39/21-2) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21374086). We thank Beamline BL16B1 at SSRF (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, China) for providing the beamtimes.

Notes and references

- 1 A. Ciferri, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1353–1374; C. V. Kulkarni, *Nanoscale*, 2012, **4**, 5779–5791; T. Kato, *Science*, 2002, **295**, 2414–2418.
- 2 T. D. Nguyen and S. C. Glotzer, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2585–2594.
- 3 T. Geelhaar, K. Griesar and B. Reckmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8798–8809; E.-K. Fleischmann and R. Zentel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8810–8827.
- 4 (a) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1949, **51**, 627–659; (b) G. W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, 1984.
- 5 W. Weissflog and D. Demus, *Cryst. Res. Technol.*, 1984, **19**, 55–64.
- 6 B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar and C. Tschierske, *Science*, 2005, **307**, 96–99; C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1930–1970; G. Ungar, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1296–1323; S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8637; C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828–8878.
- 7 X. Zeng, *et al.*, *Science*, 2011, **331**, 1302–1306; F. Liu, R. Kieffer, X. Zeng, K. Pelz, M. Prehm, G. Ungar and C. Tschierske, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1104.
- 8 A. Pegenau, T. Hegmann, C. Tschierske and S. Diele, *Chem. – Eur. J.*, 1999, **5**, 1643–1660; M. Lehmann, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 3638–3651.
- 9 H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 772–805.
- 10 (a) X. H. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10977–10996; (b) B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16578–16591; (c) X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert and C. Tschierske, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 3317–3331.
- 11 Whereas in the achiral case the anticlinic zigzag arrangement is found in all directions (around the prismatic cells as well as between the prismatic cells along the directions a^*), in the racemic structure there is synclincic packing around the prismatic cells and zigzag organization (anticlinic tilt) along directions a^* between the adjacent prismatic cells (see arrows in Fig. 4).
- 12 A. C. J. Weber and D. H. J. Chen, *Magn. Reson. Chem.*, 2014, **52**, 560–569.
- 13 H. Bock and W. Helfrich, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**(3), 387–399.
- 14 H. Li, J. Choi and T. Nakanishi, *Langmuir*, 2013, **29**, 5394–5406; M. J. Hollamby and T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6178–6183.
- 15 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- 16 H. K. Choi, J. Gwyther, I. Manners and C. A. Ross, *ACS Nano*, 2012, **6**, 8342–8348; C. Sinturel, F. S. Bates and M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 1044–1050; K. Nickmans, J. N. Murphy, B. de Waal, P. Leclère, J. Doise, J. R. Gronheid, D. J. Broer and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 10068–10072.
- 17 S.-M. Hur, C. J. García-Cervera, E. J. Kramer and G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5861–5872.

An-2: Zusätzliche Tabellen

TABELLE An-1: Strukturelle Parameter der Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase der Verbindungen **DHm/n** und **EHm/n**.

Verb.	T (°C)	a_{cub} (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Bündel,kr}}$	$n_{\text{Bündel,LC}}$
DH10/20	138	8.64	644.97	2.45	263.25	235.05	4.88	4.35
DH8/20 * [†]	135	8.22	555.41	2.35	236.35	211.02	4.38	3.91
DH6/22	108	8.54	622.84	2.35	265.04	236.64	4.91	4.38
DH8/22	120	8.59	633.84	2.45	258.71	230.99	4.79	4.28
DH10/22	116	8.59	633.84	2.55	248.56	221.93	4.60	4.11
DH12/22 [†]	125	8.62	640.50	2.65	241.70	215.80	4.47	3.99
EH4/20	120	8.62	640.50	2.15	297.91	265.99	5.52	4.93
EH8/20	128	8.60	636.06	2.35	270.66	241.66	5.01	4.47
EH10/20	125	8.64	644.97	2.45	263.25	235.05	4.88	4.35
EH6/20 * [†]	130	8.75	669.91	2.25	297.74	265.84	5.51	4.92
EH4/22	104	8.65	647.21	2.25	287.65	256.83	5.33	4.76
EH6/22	114	8.62	640.50	2.35	272.55	243.35	5.05	4.51
EH8/22	120	8.58	631.63	2.45	257.81	230.19	4.77	4.26
EH10/22 [†]	130	8.59	633.84	2.55	248.56	220.43	4.60	4.08

T – Messtemperatur. a_{cub} – Gitterparameter der kubischen Einheitszelle. V_{Zelle} – Volumen der kristallographischen Einheitszelle. Berechnet nach $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$. V_{Mol} – Volumen des Moleküls, berechnet mit Hilfe der Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI und PERINI. $n_{\text{Zelle,kr}}$ – Anzahl der Moleküle je kristallographischer Einheitszelle im kristallinen Zustand. Berechnet gemäß $n_{\text{Zelle,kr}} = V_{\text{Zelle,kr}}/V_{\text{Mol}}$. $n_{\text{Zelle,LC}}$ – Anzahl der Moleküle je kristallographischer Einheitszelle im flüssigkristallinen Zustand. Berechnet gemäß $n_{\text{Zelle,LC}} = (n_{\text{Zelle,kr}} + n_{\text{Zelle,liq}})/2$, wobei $n_{\text{Zelle,liq}}$ die Anzahl der Moleküle im flüssigen Zustand beschreibt und mit Hilfe der Packungsdichten erhalten werden kann: $n_{\text{Zelle,liq}} = (n_{\text{Zelle,kr}} \cdot 0.55)/0.7$. $n_{\text{Bündel,LC}}$ – Anzahl der Moleküle je bündelartigem Segment innerhalb der kubischen Struktur mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe. Innerhalb der Einheitszelle der Cub/ $Pm\bar{3}n$ LC-Phase sind 54 Verbrückungen zwischen verschiedenen Sphäroiden vorhanden, weshalb gilt: $n_{\text{Bündel,LC}} = n_{\text{Zelle,LC}}/54$. * Verbindungen wurden nicht mit Synchrotron-, sondern mit Kupfer-K $_{\alpha}$ -Strahlung untersucht. [†] Verbindungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Matthias WAGNER synthetisiert.

TABELLE An-2: Strukturelle Daten der $\text{Col}_{\text{sq}}^T/p4mm$ LC-Phase der Verbindungen **DHm/n** und **EHm/n**.

Verb.	T (°C)	a_{sq} (nm)	β (°)	h, h_{ilt} (nm)	V_{Zelle} (nm ³)	V_{Mol} (nm ³)	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,LC}}$	$n_{\text{Wand,LC}}$
DH10/20	70	3.35	40.1	0.59	6.62	2.45	2.70	2.41	1.21
DH12/20 *:†	115	3.75	31.1	0.53	7.45	2.55	2.92	2.61	1.32
DH6/22	54	3.20	43.1	0.62	6.35	2.35	2.70	2.41	1.21
DH8/22	65	3.29	41.3	0.60	6.49	2.45	2.65	2.37	1.19
DH10/22	60	3.29	41.3	0.60	6.49	2.55	2.54	2.27	1.14
DH12/22 †	85	3.64	33.8	0.54	7.15	2.65	2.70	2.23	1.12
EH16/18 *	125	3.96	25.3	0.51	7.99	2.65	3.02	2.70	1.35
EH10/20	70	3.38	39.5	0.58	6.63	2.45	2.71	2.42	1.21
EH10/22	78	3.53	36.3	0.56	6.97	2.55	2.74	2.45	1.23

T – Messtemperatur. a_{sq} – Gitterparameter der kolumnar quadratischen Mesophase. β – Neigungswinkel der π -konjugierten Stäbchen in den Kolumnenwänden gegenüber der Normalen zur Kolumnenlängsachse. Berechnet nach $\cos \beta = a_{\text{sq}}/L_{\text{Mol,eff}}$. $L_{\text{Mol,eff}}$ – effektive molekulare Länge innerhalb der Col_{sq} LC-Phase. Berechnung siehe Abschnitt 7.1.4.4. Beträgt für die Col_{sq} LC-Phasen $L_{\text{Mol,eff}} = 4.34$ nm. h – Höhe der Einheitszelle, welche aus dem Maximum der Weitwinkelstreuung erhalten wird. h_{ilt} – korrigierte Höhe der Einheitszelle bei geneigter Anordnung der aromatischen Systeme. Berechnet nach $h_{\text{ilt}} = h/\cos \beta$. V_{Zelle} – Volumen der kristallographischen Einheitszelle. Berechnet gemäß $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{sq}}^2 \cdot h$ bzw. $a_{\text{sq}}^2 \cdot h_{\text{ilt}}$. V_{Mol} – Volumen des Moleküls. Erhalten aus den Volumeninkrementen nach IMMIRZI und PERINI. $n_{\text{Zelle,kr}}$ – Anzahl der Moleküle je Einheitszelle im kristallinen Zustand. Berechnet nach $n_{\text{Zelle,kr}} = V_{\text{Zelle,kr}}/V_{\text{Mol}}$. $n_{\text{Zelle,LC}}$ – Anzahl der Moleküle je Einheitszelle im flüssigkristallinen Zustand. Berechnet nach $n_{\text{Zelle,LC}} = (n_{\text{Zelle,kr}} + n_{\text{Zelle,liq}})/2$, wobei $n_{\text{Zelle,liq}}$ die Anzahl der Moleküle im flüssigen Zustand beschreibt und mit Hilfe der Packungsparameter nach $n_{\text{Zelle,liq}} = (n_{\text{Zelle,kr}} \cdot 0.55)/0.7$ erhalten werden kann. $n_{\text{Wand,LC}}$ – Anzahl der Moleküle je Kolumnenwand innerhalb der Wabenstruktur im flüssigkristallinen Zustand. Die Einheitszelle der kolumnar quadratischen Phase wird aus zwei Molekülen gebildet, weshalb gilt: $n_{\text{Wand,LC}} = n_{\text{Zelle,LC}}/2$. * Verbindungen wurden nicht mit Synchrotron-, sondern mit Kupfer- K_{α} -Strahlung untersucht. † Verbindungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Matthias WAGNER synthetisiert.

TABELLE An-3: Indizierung der Col_{hexG} LC-Phase von Verbindung **DH10/22** bei 100 °C. Alle angegebenen Intensitäten wurden mit einem LORENTZ-Fit korrigiert. Die Intensität der Reflexe wurde entsprechend durch die Multiplizität dividiert.

(hk)	2θ (°)	q (nm ⁻¹)	d_{obs} (nm)	d_{calc} (nm)	Δ	Intensität	Phase
(10)	0.89	0.63	9.92	9.92	0.00	0.1	0
(11)	1.54	1.09	5.73	5.73	0.00	1.7	0
(20)	1.78	1.27	4.96	4.96	0.00	35.6	π
(21)	2.36	1.67	3.75	3.75	0.00	76.9	0
(22)	3.09	2.19	2.86	2.86	0.00	14.2	π
(31)	3.21	2.28	2.75	2.75	0.00	5.4	0
(40)	3.56	2.53	2.48	2.48	0.00	6.6	π
(41)	4.09	2.91	2.16	2.16	0.00	18.5	π
(50)	4.46	3.17	1.98	1.98	0.00	43.1	0
(33)	4.63	3.29	1.91	1.91	0.00	100.0	0
(42)	4.72	3.36	1.87	1.87	0.00	37.3	0
(51)	4.96	3.53	1.78	1.78	0.00	5.6	π
(43)	5.42	3.85	1.63	1.63	0.00	1.4	π
(52)	5.56	3.95	1.59	1.59	0.00	0.4	0

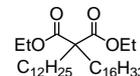
θ – Streuwinkel. q_{obs} – aus der Messung erhaltener Streuvektor. d_{obs} – aus der Messung erhaltener Abstand gleicher Netzebenen. d_{calc} – kalkulierter Abstand der Netzebenen. Δ – Differenz zwischen Experiment und Theorie.

An-3: Analytische Daten der Vorstufen

Experimentelle Daten der verzweigten Alkylbromide 8

2-Dodecyl-2-hexadecylmalonsäurediethylester (5-12/16)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

Dodecylmalonsäurediethylester	9.27 g, 29.3 mmol
<i>n</i> -Bromhexadecan	11.60 g, 38.1 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.76 g, 43.9 mmol
DMF	100 mL

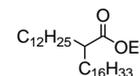
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 11.85 g (21.9 mmol, 75% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₅H₆₈O₄, *M* = 552.51 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.90 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.64 – 1.05 (m, 54H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Dodecyloctadecansäureethylester (6-12/16)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-12/16	11.85 g, 21.9 mmol
Lithiumchlorid	1.20 g, 28.5 mmol
H ₂ O	0.51 g, 28.5 mmol
DMSO	50 mL

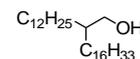
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 7.86 g (16.8 mmol, 77% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₂H₆₄O₂, *M* = 480.49 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.35 – 2.25 (m, 1H, -CH-), 1.65 – 1.04 (m, 55H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Dodecyloctadecan-1-ol (7-12/16)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-12/16	7.86 g, 16.8 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.96 g, 25.2 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

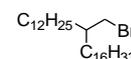
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 5.38 g (12.3 mmol, 73% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₀H₆₂O, *M* = 438.48 g/mol, Smp. 43 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.52 – 1.40 (m, 1H, -CH-), 1.38 – 1.19 (m, 52H, -CH₂-), 1.13 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-dodecyloctadecan (8-12/16)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-12/16	5.38 g, 12.3 mmol
HBr (48%)	30 mL

H₂SO₄ 1 mL
 Bu₄NHSO₃ Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 3.21 g (6.4 mmol, 52% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₀H₆₁Br, *M* = 500.40 g/mol, Smp. 40 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.63 – 1.58 (m, 1H, -CH-), 1.42 – 1.18 (m, 52H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Tetradecyl-2-hexadecylmalonsäurediethylester (5-14/16)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

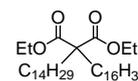
Ansatzgrößen:

2-Tetradecylmalonsäurediethylester 4.00 g, 11.3 mmol
n-Bromhexadecan 3.40 g, 11.3 mmol
 Natriumhydrid (60% in Mineralöl) 0.45 g, 11.3 mmol
 DMF 100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 5.84 g (10.1 mmol, 89% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₇H₇₂O₄, *M* = 580.54 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 – 1.06 (m, 58H, -CH₂-), -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.



2-Tetradecyloctadecansäureethylester (6-14/16)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

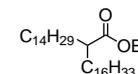
Ansatzgrößen:

5-14/16 5.84 g, 10.1 mmol
 Lithiumchlorid 0.43 g, 10.1 mmol
 H₂O 0.18 g, 10.1 mmol
 DMSO 50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 2.80 g (5.5 mmol, 55% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₆₈O₂, *M* = 508.52 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.35 – 2.24 (m, 1H, -CH-), 1.70 – 1.04 (m, 59H, -CH₂-), -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.



2-Tetradecyloctadecan-1-ol (7-14/16)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

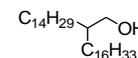
Ansatzgrößen:

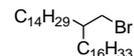
6-14/16 2.80 g, 5.5 mmol
 Lithiumaluminiumhydrid 0.27 g, 7.1 mmol
 Diethylether (abs.) 50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 2.19 g (4.7 mmol, 86% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₆₆O, *M* = 466.51 g/mol, Smp. 52 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.55 – 1.46 (m, 1H, -CH-), 1.40 – 1.20 (m, 56H, -CH₂-), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.



1-Brom-2-tetradecyloctadecan (8-14/16)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

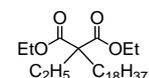
Ansatzgrößen:

7-14/16	2.19 g, 4.7 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.57 g (3.0 mmol, 63% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₆₅Br, *M* = 528.43 g/mol, Smp. 43 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.64 – 1.55 (m, 1H, -CH-), 1.46 – 1.09 (m, 56H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Ethyl-2-octadecylmalonsäurediethylester (5-2/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

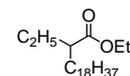
Ansatzgrößen:

2-Ethylmalonsäurediethylester	7.00 g, 37.2 mmol
<i>n</i> -Octadecylbromid	12.40 g, 37.2 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.93 g, 48.4 mmol
DMF	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 15.20 g (34.5 mmol, 93% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₇H₅₂O₄, *M* = 440.39 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.89 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 – 1.09 (m, 38H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.81 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Ethyleicosansäureethylester (6-2/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

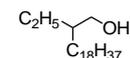
Ansatzgrößen:

5-2/18	15.20 g, 34.5 mmol
Lithiumchlorid	1.91 g, 45.0 mmol
H ₂ O	0.80 g, 45.0 mmol
DMSO	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 6.58 g (17.9 mmol, 52% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₄H₄₈O₂, *M* = 368.37 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 4.14 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.30 – 2.19 (m, 1H, -CH-), 1.68 – 1.18 (m, 39H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Ethyleicosan-1-ol (7-2/18)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

Ansatzgrößen:

6-2/18	6.58 g, 17.9 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.88 g, 23.2 mmol
Diethylether (abs.)	50 mL

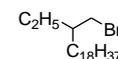
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 3.86 g (11.8 mmol, 66% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{22}H_{46}O$, $M = 326.35$ g/mol, Smp. 40 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 3.55 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, $-CH_2-OH$), 1.48 – 1.18 (m, 38H, $-CH-$, $-CH_2-$, $-OH$), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

1-Brom-2-ethyleicosan (8-2/18)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-2/18	3.86 g, 11.8 mmol
HBr (48%)	30 mL
H_2SO_4	1 mL
Bu_4NHOSO_3	Spatelspitze

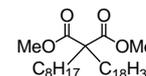
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 2.22 g (5.7 mmol, 48% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{22}H_{45}Br$, $M = 388.27$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.49 – 3.41 (m, 2H, $-CH_2-Br$), 1.59 – 1.49 (m, 1H, $-CH-$), 1.43 – 1.19 (m, 36H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyl-2-octadecylmalonsäuredimethylester (5-8/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

2-Octylmalonsäuredimethylester	7.00 g, 28.7 mmol
<i>n</i> -Bromooctadecan	12.42 g, 37.3 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.50 g, 37.3 mmol
DMF	100 mL

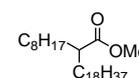
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 11.65 g (23.5 mmol, 82% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{31}H_{60}O_4$, $M = 496.45$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.70 (s, 6H, $-OCH_3$), 1.91 – 1.81 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.45 – 1.06 (m, 44H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyleicosansäuremethylester (6-8/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-8/18	11.65 g, 23.5 mmol
Lithiumchlorid	1.30 g, 30.5 mmol
H_2O	0.55 g, 30.5 mmol
DMSO	50 mL

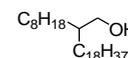
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 8.88 g (20.3 mmol, 86% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{29}H_{58}O_2$, $M = 438.44$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.66 (s, 3H, $-OCH_3$), 2.39 – 2.28 (m, 1H, $-CH-$), 1.66 – 1.11 (m, 48H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyleicosan-1-ol (7-8/18)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-8/18	8.88 g, 20.3 mmol
---------------	-------------------

Lithiumaluminiumhydrid 1.00 g, 26.4 mmol
 Diethylether (abs.) 100 mL

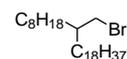
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 7.16 g (17.5 mmol, 86% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₈H₅₈O, *M* = 410.45 g/mol, Smp. 38 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.53 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.53 – 1.38 (m, 1H, -CH-), 1.36 – 1.17 (m, 49H, -CH₂-, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-octyleicosan (8-8/18)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-8/18 7.16 g, 17.5 mmol

HBr (48%) 30 mL

H₂SO₄ 1 mL

Bu₄NHSO₃ Spatelspitze

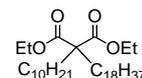
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 4.29 g (9.0 mmol, 52% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₈H₅₇Br, *M* = 472.36 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.65 – 1.57 (m, 1H, -CH-), 1.42 – 1.15 (m, 48H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Decyl-2-octadecylmalonsäurediethylester (5-10/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

Decylmalonsäurediethylester 10.00 g, 34.2 mmol

n-Bromoctadecan 14.80 g, 44.5 mmol

Natriumhydrid (60% in Mineralöl) 2.10 g, 51.3 mmol

DMF 100 mL

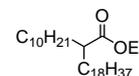
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 14.48 g (26.6 mmol, 78% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₅H₆₈O₄, *M* = 552.51 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.89 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 – 1.08 (m, 54H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Decyleicosansäureethylester (6-10/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-10/18 14.48 g, 26.6 mmol

Lithiumchlorid 1.47 g, 34.6 mmol

H₂O 0.62 g, 34.6 mmol

DMSO 50 mL

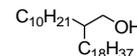
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 10.41 g (22.0 mmol, 83% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₂H₆₄O₂, *M* = 480.49 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.35 – 2.25 (m, 1H, -CH-), 1.65 – 1.06 (m, 55H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Decyleicosan-1-ol (7-10/18)

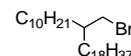
Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

**Ansatzgrößen:**

6-10/18	10.41 g, 22.0 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	1.25 g, 33.1 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 6.87 g (15.7 mmol, 71% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₃₀H₆₂O, *M* = 438.48 g/mol, Smp. 32 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.52 – 1.40 (m, 1H, -CH-), 1.38 – 1.16 (m, 52H, -CH₂-), 1.13 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1-Brom-2-decyleicosan (8-10/18)

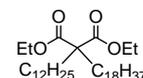
Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

**Ansatzgrößen:**

7-10/18	6.87 g, 15.7 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 2.77 g (5.5 mmol, 35% d. Th.), farblose Flüssigkeit**Analytik:** C₃₀H₆₁Br, *M* = 500.40 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.65 – 1.58 (m, 1H, -CH-), 1.42 – 1.17 (m, 52H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.2-Dodecyl-2-octadecylmalonsäurediethylester (5-12/18)

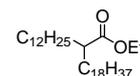
Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

**Ansatzgrößen:**

Octadecylmalonsäurediethylester	4.55 g, 11.0 mmol
<i>n</i> -Bromdodecan	3.60 g, 14.4 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	0.88 g, 22.0 mmol
DMF	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)**Ausbeute:** 5.58 g (9.6 mmol, 88% d. Th.), farblose Flüssigkeit**Analytik:** C₃₇H₇₂O₄, *M* = 580.54 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.56 – 1.05 (m, 58H, -CH₂-), -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, -CH₃) ppm.2-Dodecyleicosansäureethylester (6-12/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

**Ansatzgrößen:**

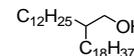
5-12/18	5.58 g, 9.6 mmol
Lithiumchlorid	0.53 g, 12.5 mmol
H ₂ O	0.22 g, 12.5 mmol
DMSO	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)**Ausbeute:** 4.23 g (8.4 mmol, 95% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{34}H_{68}O_2$, $M = 508.52$ g/mol, Smp. 36 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.13 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 2.35 – 2.24 (m, 1H, $-CH-$), 1.72 – 1.03 (m, 59H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Dodecyleicosan-1-ol (7-12/18)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-12/18	4.24 g, 8.4 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.41 g, 10.9 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

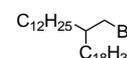
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 3.40 g (7.3 mmol, 87% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{32}H_{66}O$, $M = 466.51$ g/mol, Smp. 48 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.54 (t, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, $-CH_2-OH$), 1.68 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.55 – 1.20 (m, 56H, $-CH_2-$), 1.14 (t, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 1H, $-OH$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-Brom-2-dodecyleicosan (8-12/18)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-12/18	3.40 g, 7.3 mmol
HBr (48%)	30 mL
H_2SO_4	1 mL
Bu_4NHSO_3	Spatelspitze

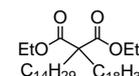
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: n -Hexan)

Ausbeute: 2.60 g (4.9 mmol, 68% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{32}H_{65}Br$, $M = 528.43$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.44 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 1.65 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.51 – 1.12 (m, 56H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Tetradecyl-2-octadecylmalonsäurediethylester (5-14/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

2-Tetradecylmalonsäurediethylester	4.00 g, 11.4 mmol
n -Octadecylbromid	4.92 g, 14.8 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	0.59 g, 14.8 mmol
DMF	100 mL

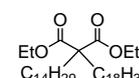
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 4.91 g (8.1 mmol, 71% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{39}H_{76}O_4$, $M = 608.57$ g/mol, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 4.17 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.90 – 1.81 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.47 – 1.05 (m, 62H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Tetradecyleicosansäureethylester (6-14/18)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-14/18	4.91 g, 8.1 mmol
Lithiumchlorid	0.45 g, 10.6 mmol

H₂O 0.19 g, 10.6 mmol
DMSO 50 mL

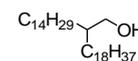
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 1.80 g (3.4 mmol, 42% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₆H₇₂O₂, *M* = 536.55 g/mol, Smp. 38 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (q, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.36 – 2.24 (m, 1H, -CH-), 1.67 – 1.04 (m, 63H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Tetradecyleicosan-1-ol (7-14/18)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-14/18 1.80 g, 3.4 mmol
Lithiumaluminiumhydrid 0.17 g, 4.4 mmol
Diethylether (abs.) 100 mL

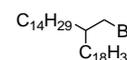
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 1.48 g (3.3 mmol, 95% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₇₀O, *M* = 438.48 g/mol, Smp. 39 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.53 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.52 – 1.07 (m, 62H, -CH-, -CH₂-, -OH), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-tetradecyleicosan (8-14/18)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatz:

7-14/18 1.48 g, 3.3 mmol
HBr (48%) 30 mL
H₂SO₄ 1 mL
Bu₄NHSO₃ Spatelspitze

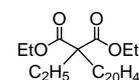
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.92 g (1.6 mmol, 52% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₆₉Br, *M* = 556.46 g/mol, Smp. 48 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³*J*_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.67 – 1.55 (m, 1H, -CH-), 1.42 – 1.07 (m, 60H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Ethyl-2-eicosylmalonsäurediethylester (5-2/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

2-Ethylmalonsäurediethylester 7.00 g, 37.2 mmol
n-Bromeicosan 13.40 g, 37.2 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl) 1.93 g, 48.4 mmol
DMF 100 mL

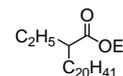
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 15.9 g (33.9 mmol, 91% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₉H₅₆O₄, *M* = 468.42 g/mol, Smp. 38 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.89 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.35 – 1.07 (m, 52H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.81 (t, ³*J*_{H,H} = 7.5 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Ethyl-docosansäureethylester (6-2/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

**Ansatzgrößen:**

5-2/20	15.87 g, 33.9 mmol
Lithiumchlorid	1.87 g, 44.0 mmol
H ₂ O	0.79 g, 44.0 mmol
DMSO	100 mL

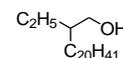
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 7.43 g (18.8 mmol, 56% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₆H₅₂O₂, *M* = 396.40 g/mol, Smp. 28 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.14 (q, ³J_{H,H} = 14.1, 7.0 Hz, 2H), 2.29 – 2.19 (m, 1H), 1.66 – 1.05 (m, 43H), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3H), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H) ppm.

2-Ethyl-docosan-1-ol (7-2/20)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

**Ansatzgrößen:**

6-2/20	7.43 g, 18.9 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.93 g, 24.5 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

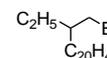
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 4.00 g (11.3 mmol, 61% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₄H₅₀O, *M* = 354.39 g/mol, Smp. 49 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.55 (d, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.60 – 1.18 (m, 42H, -CH-, -CH₂-, -OH), 0.96 – 0.83 (m, 6H, -CH₃) ppm.

1-Bromo-2-ethyl-docosan (8-2/20)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

**Ansatzgrößen:**

7-2/20	4.00 g, 11.4 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

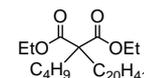
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 3.86 g (9.3 mmol, 81% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₄H₄₉Br, *M* = 416.30 g/mol, Smp. 32 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.49 – 3.41 (m, 2H, -CH₂-Br), 1.58 – 1.45 (m, 1H, -CH-), 1.43 – 1.20 (m, 40H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Butyl-2-eicosylmalonsäurediethylester (5-4/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

**Ansatzgrößen:**

2-Butylmalonsäurediethylester	7.00 g, 32.4 mmol
<i>n</i> -Bromeicosan	15.20 g, 42.4 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.68 g, 42.4 mmol
DMF	100 mL

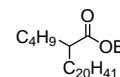
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 15.08 g (30.4 mmol, 94% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{31}H_{60}O_4$, $M = 496.45$ g/mol, Smp. 35 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 4.17 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.90 – 1.82 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.43 – 1.07 (m, 46H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.91 – 0.86 (m, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Butyldocosansäureethylester (6-4/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-4/20	15.09 g, 30.4 mmol
Lithiumchlorid	1.67 g, 39.6 mmol
H ₂ O	0.71 g, 39.6 mmol
DMSO	50 mL

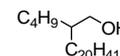
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 6.12 g (14.4 mmol, 47% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{28}H_{56}O_2$, $M = 424.43$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.13 (q, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 2.35 – 2.25 (m, 1H, $-CH-$), 1.67 – 1.03 (m, 47H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.92 – 0.85 (m, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Butyldocosan-1-ol (7-4/20)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-4/20	6.12 g, 14.4 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.71 g, 18.8 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

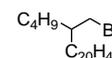
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 4.94 g (12.9 mmol, 90% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{26}H_{54}O$, $M = 382.42$ g/mol, Smp. 52 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.54 (d, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, $-CH_2-OH$), 1.57 – 1.08 (m, 46H, $-CH-$, $-CH_2-$, $-OH$), 0.93 – 0.85 (m, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-Brom-2-butyl-2-docosan (8-4/20)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-4/20	4.94 g, 12.9 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

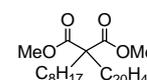
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: n -Hexan)

Ausbeute: 3.64 g (8.2 mmol, 63% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{26}H_{53}Br$, $M = 444.33$ g/mol, Smp. 38 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.44 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 1.65 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.42 – 1.07 (m, 44H, $-CH_2-$), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyl-2-eicosylmalonsäuredimethylester (5-8/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

2-Octylmalonsäuredimethylester	7.00 g, 28.7 mmol
n -Bromeicosan	13.46 g, 37.3 mmol

Natriumhydrid (60% in Mineralöl) 1.67 g, 43.0 mmol
DMF 100 mL

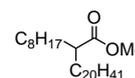
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 8.93 g (17.0 mmol, 59% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₃H₆₄O₄, *M* = 524.48 g/mol, Smp. 34 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.69 (s, 6H, -OCH₃), 1.89 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.38 – 1.20 (m, 48H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Octyldocosansäuremethylester (6-8/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-8/20 8.93 g, 17.0 mmol
Lithiumchlorid 1.00 g, 22.2 mmol
H₂O 0.40 g, 22.2 mmol
DMSO 50 mL

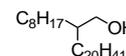
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 5.13 g (11.0 mmol, 65% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₁H₆₂O₂, *M* = 466.47 g/mol, Smp. 38 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.66 (s, 3H, -OCH₃), 2.38 – 2.27 (m, 1H, -CH-), 1.66 – 1.17 (m, 52H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Octyldocosan-1-ol (7-8/20)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-8/20 5.13 g, 11.0 mmol
Lithiumaluminiumhydrid 0.63 g, 16.5 mmol
Diethylether (abs.) 100 mL

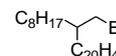
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 3.76 g (8.6 mmol, 78% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₀H₆₂O, *M* = 438.48 g/mol, Smp. 37 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.50 – 1.42 (m, 1H, -CH-), 1.38 – 1.20 (m, 52H, -CH₂-), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-octyldocosan (8-8/20)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-8/20 3.76 g, 8.6 mmol
HBr (48%) 30 mL
H₂SO₄ 1 mL
Bu₄NHSO₃ Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 2.98 g (5.9 mmol, 60% d. th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₀H₆₁Br, *M* = 500.40 g/mol, Smp. 41 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.64 – 1.58 (m, 1H, -CH-), 1.40 – 1.20 (m, 51H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Decyl-2-icosylmalonsäurediethylester (5-10/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

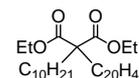
Ansatzgrößen:

Decylmalonsäurediethylester	6.00 g, 20.5 mmol
<i>n</i> -Bromecosan	10.50 g, 29.1 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.33 g, 33.6 mmol
DMF	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 6.79 g (8.4 mmol, 58% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₇H₇₂O₄, *M* = 580.54 g/mol, Smp. 40 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 – 1.08 (m, 58H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Decyldocosansäureethylester (6-10/20)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

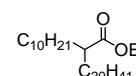
Ansatzgrößen:

5-10/20	6.79 g, 11.9 mmol
Lithiumchlorid	0.66 g, 15.4 mmol
H ₂ O	0.28 g, 15.4 mmol
DMSO	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 4.36 g (8.6 mmol, 72% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₆₈O₂, *M* = 508.52 g/mol, Smp. 37 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.36 – 2.25 (m, 1H, -CH-), 1.66 – 1.04 (m, 59H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Decyldocosan-1-ol (7-10/20)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

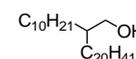
Ansatzgrößen:

6-10/20	4.36 g, 8.6 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.49 g, 12.8 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 3.02 g (6.5 mmol, 75% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₆₆O, *M* = 466.51 g/mol, Smp. 42 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.51 – 1.40 (m, 1H, -CH-), 1.38 – 1.19 (m, 56H, -CH₂-), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 1H, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-decyldocosan (8-10/20)

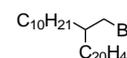
Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

Ansatzgrößen:

7-10/20	3.02 g, 6.5 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

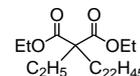
Ausbeute: 2.53 g (4.8 mmol, 73% d. Th.), farbloser Feststoff



Analytik: $C_{32}H_{65}Br$, $M = 528.43$ g/mol, Smp. 41 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.44 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 1.66 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.40 – 1.17 (m, 56H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Ethyl-2-docosylmalonsäurediethylester (5-2/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

2-Ethylmalonsäurediethylester	7.00 g, 37.2 mmol
<i>n</i> -Bromdocosan	18.8 g, 48.4 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	1.93 g, 48.4 mmol
DMF	10 mL

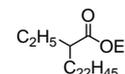
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 13.00 g (26.2 mmol, 70% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{31}H_{60}O_4$, $M = 496.45$ g/mol, Smp. 41 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.17 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.89 – 1.82 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.48 – 1.05 (m, 46H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.81 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Ethyltetracosansäureethylester (6-2/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-2/22	13.00 g, 26.2 mmol
Lithiumchlorid	1.45 g, 34.1 mmol
H_2O	0.61 g, 34.1 mmol
DMSO	50 mL

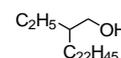
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 2.32 g (5.5 mmol, 21% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{28}H_{56}O_2$, $M = 424.43$ g/mol, Smp. 67 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.14 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 2.29 – 2.18 (m, 1H, $-CH-$), 1.67 – 1.08 (m, 47H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Ethyltetracosanol (7-2/22)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-2/22	2.32 g, 5.5 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.27 g, 7.1 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

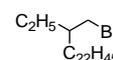
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 1.60 g (4.2 mmol, 77% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{26}H_{54}O$, $M = 382.42$ g/mol, Smp. 73 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.55 (d, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 2H, $-CH_2-OH$), 1.48 – 1.18 (m, 46H, $-CH-$, $-CH_2-$, $-OH$), 0.95 – 0.83 (m, 6H, $-CH_3$) ppm.

2-Ethyltetracosylbromid (8-2/22)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-2/22	1.60 g, 4.2 mmol
HBr (48%)	20 mL

H₂SO₄ 1 mL
 Bu₄NHSO₃ Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.18 g (2.7 mmol, 64% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₆H₅₃Br, *M* = 444.33 g/mol, Smp. 47 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.46 (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.59 – 1.49 (m, 1H, -CH-), 1.32 – 1.18 (m, 44H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

2-Butyl-2-docosylmalonsäurediethylester (5-4/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

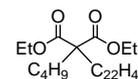
Ansatzgrößen:

Butylmalonsäurediethylester 8.50 g, 39.4 mmol
n-Bromdocosan 20.0 g, 51.4 mmol
 Natriumhydrid (60% in Mineralöl) 2.36 g, 59.1 mmol
 DMF 100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 13.26 g (25.3 mmol, 64% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₃H₆₄O₄, *M* = 524.48 g/mol, Smp 39 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.92 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 – 1.05 (m, 50H, -CH₂-, -CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.



2-Butyltetracosansäureethylester (6-4/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

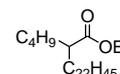
Ansatzgrößen:

5-4/22 13.26 g, 25.3 mmol
 Lithiumchlorid 1.39 g, 32.9 mmol
 H₂O 0.59 g, 32.9 mmol
 DMSO 50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 9.88 g (21.8 mmol, 86% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₀H₆₀O₂, *M* = 452.46 g/mol, Smp. 36 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.17 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 2.35 – 2.25 (m, 1H, -CH-), 1.67 – 1.02 (m, 53H, -CH₂-, -CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.



2-Butyltetracosanol (7-4/22)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

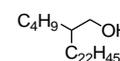
Ansatzgrößen:

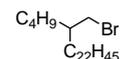
6-4/22 9.88 g, 21.8 mmol
 Lithiumaluminiumhydrid 1.10 g, 28.4 mmol
 Diethylether (abs.) 100 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 1.80 g (4.4 mmol, 20% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₈H₅₈O, *M* = 410.45 g/mol, Smp. 61 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.50 – 1.18 (m, 50H, -CH-, -CH₂-, -OH), 0.95 – 0.84 (m, 6H, -CH₃) ppm.



2-Butyltetracosylbromid (8-4/22)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

Ansatzgrößen:

7-4/22	1.80 g, 4.4 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

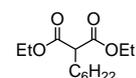
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.60 g (3.4 mmol, 77% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₈H₅₇Br, *M* = 472.36 g/mol, Smp. 43 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.64 – 1.58 (m, 1H, -CH-), 1.43– 1.17 (m, 48H, -CH₂-), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

Hexylmalonsäurediethylester (4-6)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

**Ansatzgrößen:**

Malonsäurediethylester	10.00 g, 62.5 mmol
<i>n</i> -Bromhexan	10.30 g, 62.5 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	3.30 g, 81.3 mmol
DMF	100 mL

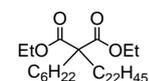
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 6.70 g (27.5 mmol, 44% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₃H₂₄O₄, *M* = 244.17 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.22 – 4.15 (m, 4H, -OCH₂-), 3.31 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H-CH-), 1.94 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-), 1.37 – 1.20 (m, 14H, -CH₂-, -CH₃), 0.92 – 0.83 (m, 3H, -CH₃) ppm.

2-Hexyl-2-docosylmalonsäurediethylester (5-6/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.

**Ansatzgrößen:**

4-6	6.70 g, 27.5 mmol
<i>n</i> -Bromdocosan	13.90 g, 35.7 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	2.20 g, 55.0 mmol
DMF	100 mL

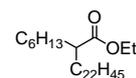
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 4.86 g (8.8 mmol, 32% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₅H₆₈O₄, *M* = 552.51 g/mol, Smp. 35 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.94 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.39 – 1.10 (m, 54H, -CH₂-, -CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Hexyltetracosansäureethylester (6-6/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.

**Ansatzgrößen:**

5-6/22	4.86 g, 8.8 mmol
Lithiumchlorid	0.48 g, 11.4 mmol
H ₂ O	0.21 g, 11.4 mmol
DMSO	100 mL

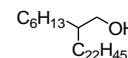
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 3.70 g (7.7 mmol, 88% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{32}H_{64}O_2$, $M = 480.49$ g/mol, Smp. 40 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 4.15 (q, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 2.35 – 2.27 (m, 1H, $-CH-$), 1.67 – 1.16 (m, 55H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Hexyltetracosan-1-ol (7-6/22)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.



Ansatzgrößen:

6-6/22	3.70 g, 7.7 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	0.58 g, 15.4 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

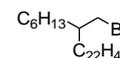
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 2.09 g (4.8 mmol, 62% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{30}H_{62}O$, $M = 438.48$ g/mol, Smp. 42 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.54 (t, $^3J_{H,H} = 5.3$ Hz, 2H, $-CH_2-OH$), 1.51 – 1.42 (m, 1H, $-CH-$), 1.37 – 1.19 (m, 52H, $-CH_2-$), 1.13 (t, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 1H, $-OH$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

1-Brom-2-hexyltetracosan (8-6/22)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.



Ansatzgrößen:

7-6/22	2.09 g, 4.8 mmol
HBr (48%)	30 mL
H_2SO_4	1 mL
Bu_4NHSO_3	Spatelspitze

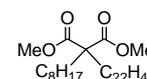
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.84 g (3.7 mmol, 77% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{30}H_{61}Br$, $M = 500.40$ g/mol, Smp. 42 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.44 (d, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 1.66 – 1.56 (m, 1H, $-CH-$), 1.42 – 1.18 (m, 52H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyl-2-docosylmalonsäuredimethylester (5-8/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 5.



Ansatzgrößen:

Octylmalonsäuredimethylester	10.00 g, 44.0 mmol
<i>n</i> -Bromdocosan	22.20 g, 57.2 mmol
Natriumhydrid (60% in Mineralöl)	3.50 g, 88.0 mmol
DMF	100 mL

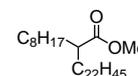
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan = 1:1)

Ausbeute: 19.62 g (36.6 mmol, 83% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{35}H_{68}O_4$, $M = 552.51$ g/mol, Smp. 48 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.70 (s, 6H, $-OCH_3$), 1.90 – 1.81 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.32 – 1.09 (m, 52H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$) ppm.

2-Octyltetracosansäuremethylester (6-8/22)

Synthese erfolgte gemäß AAV 6.



Ansatzgrößen:

5-8/22	19.62 g, 36.6 mmol
Lithiumchlorid	2.02 g, 47.6 mmol
H ₂ O	0.86 g, 47.6 mmol
DMSO	100 mL

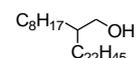
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 13.07 g (28.2 mmol, 77% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₃H₆₆O₂, *M* = 494.51 g/mol, Smp. 43 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.66 (s, 3H, -OCH₃), 2.37 – 2.28 (m, 1H, -CH-), 1.64 – 1.17 (m, 58H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

2-Octyltetracosan-1-ol (7-8/22)

Darstellung der Verbindung erfolgte nach AAV 7.

**Ansatzgrößen:**

6-8/22	13.07 g, 24.4 mmol
Lithiumaluminiumhydrid	1.10 g, 28.8 mmol
Diethylether (abs.)	100 mL

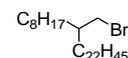
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 8.66 g (18.6 mmol, 70% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₂H₆₆O, *M* = 466.51 g/mol, Smp. 52 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, -CH₂-OH), 1.50 – 1.42 (m, 1H, -CH-), 1.38 – 1.19 (m, 57H, -CH₂-, -OH), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Brom-2-octyltetracosan (8-8/22)

Die Verbindung wurde gemäß AAV 8 synthetisiert.

**Ansatzgrößen:**

7-8/22	8.66 g, 18.6 mmol
HBr (48%)	30 mL
H ₂ SO ₄	1 mL
Bu ₄ NHSO ₃	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 6.55 g (12.4 mmol, 67% d. Th.), farbloser Feststoff

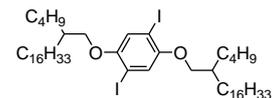
Analytik: C₃₂H₆₅Br, *M* = 528.43 g/mol, Smp. 42 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.44 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.64 – 1.56 (m, 1H, -CH-), 1.44 – 1.18 (m, 56H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

Experimentelle Daten der 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzene**a) 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzene mit unterschiedlich verzweigten Alkylketten 9**1,4-Di(2-butylhexadec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzene (9-4/16)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.60 g, 1.6 mmol
8-4/16	1.28 g, 3.3 mmol
Kaliumcarbonat	1.10 g, 8.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.67 g (0.68 mmol, 43% d. Th.), farbloser Feststoff

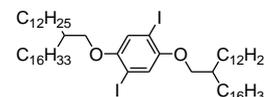
Analytik: $C_{50}H_{92}I_2O_2$, $M = 978.52$ g/mol, Smp. 55 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.85 – 1.71 (m, 2H, $-CH-$), 1.58 – 1.10 (m, 72H, $-CH_2-$), 0.94 – 0.85 (m, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-dodecyloctadec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-12/16)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.50 g, 1.4 mmol
8-12/16	1.50 g, 3.0 mmol
Kaliumcarbonat	0.97 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.09 g (0.07 mmol, 5% d. Th.), farbloser Feststoff

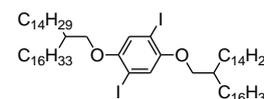
Analytik: $C_{66}H_{124}I_2O_2$, $M = 1202.77$ g/mol, Smp. 42 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.85 – 1.72 (m, 2H, $-CH-$), 1.59 – 1.16 (m, 104H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-tetradecyloctadec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-14/16)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.35 g, 1.0 mmol
8-14/16	1.02 g, 1.9 mmol
Kaliumcarbonat	0.66 g, 4.8 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.48 g (0.38 mmol, 40% d. Th.), farbloser Feststoff

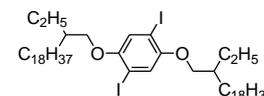
Analytik: $C_{70}H_{132}I_2O_2$, $M = 1258.83$ g/mol, Smp. 47 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.83 – 1.73 (m, 2H, $-CH-$), 1.57 – 1.13 (m, 112H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-ethyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-2/18)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.50 g, 1.4 mmol
8-2/18	1.13 g, 2.9 mmol
Cäsiumcarbonat	2.28 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.37 g (0.38 mmol, 27% d. Th.), farbloser Feststoff

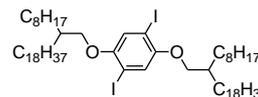
Analytik: $C_{50}H_{92}I_2O_2$, $M = 978.52$ g/mol, Smp. 53 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.16 (s, 2H, Ar-H), 3.81 (d, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.78 – 1.67 (m, 2H, $-CH-$), 1.55 – 1.20 (m, 72H, $-CH_2-$), 0.93 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-octyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzene (9-8/18)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

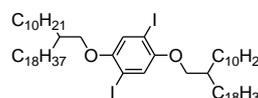
1	0.50 g, 1.4 mmol
8-8/18	1.37 g, 2.9 mmol
Kaliumcarbonat	1.00 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.06 g (0.05 mmol, 5% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₂H₁₁₆I₂O₂, *M* = 1146.71 g/mol, Smp. 45 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.72 (m, 2H, -CH-), 1.57 – 1.11 (m, 96H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1,4-Di(2-decyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzene (9-10/18)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

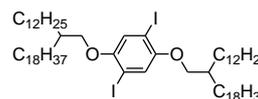
1	0.50 g, 1.4 mmol
8-10/18	1.50 g, 3.0 mmol
Kaliumcarbonat	0.97 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.09 g (0.07 mmol, 5% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₆H₁₂₄I₂O₂, *M* = 1202.77 g/mol, Smp. 42 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.73 (m, 2H, -CH-), 1.59 – 1.17 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1,4-Di(2-dodecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzene (9-12/18)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

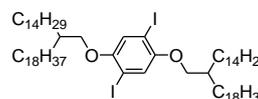
1	0.50 g, 1.4 mmol
8-12/18	1.50 g, 2.8 mmol
Kaliumcarbonat	0.57 g, 4.2 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.30 g (0.24 mmol, 17% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₇₀H₁₃₂I₂O₂, *M* = 1258.83 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.79 (d, ³*J*_{H,H} = 5.3 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.72 (m, 2H, -CH-), 1.68 – 1.09 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1,4-Di(2-tetradecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzene (9-14/18)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.29 g, 0.8 mmol
8-14/18	0.92 g, 1.7 mmol



Cäsiumcarbonat	1.30 g, 4.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.10 g (0.08 mmol, 10% d. Th.), farbloser Feststoff

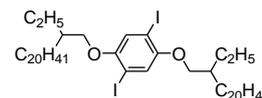
Analytik: C₇₄H₁₄₀I₂O₂, *M* = 1314.89 g/mol, Smp. 44 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.79 (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.71 (m, 2H, -CH-), 1.59 – 1.06 (m, 120H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-ethyldocos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-2/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.50 g, 1.4 mmol
8-2/20	1.21 g, 2.9 mmol
Cäsiumcarbonat	2.28 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.33 g (0.32 mmol, 23% d. Th.), farbloser Feststoff

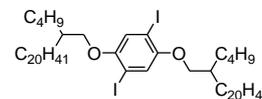
Analytik: C₅₄H₁₀₀I₂O₂, *M* = 1034.58 g/mol, Smp. 61 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (s, 2H, Ar-*H*), 3.81 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.16 (m, 80H, -CH₂-), 0.93 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-butyldocos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-4/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.70 g, 1.9 mmol
8-4/20	1.80 g, 4.0 mmol
Cäsiumcarbonat	3.10 g, 9.5 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.14 g (0.13 mmol, 7% d. Th.), farbloser Feststoff

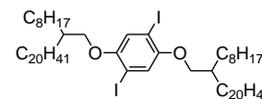
Analytik: C₅₈H₁₀₈I₂O₂, *M* = 1090.64 g/mol, Smp. 58 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.73 (m, 2H, -CH-), 1.45 – 1.15 (m, 88H, -CH₂-), 0.94 – 0.85 (m, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-octyldecos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-8/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.50 g, 1.4 mmol
8-8/20	1.52 g, 3.0 mmol
Kaliumcarbonat	0.97 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.25 g (0.21 mmol, 15% d. Th.), farbloser Feststoff

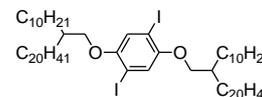
Analytik: $C_{66}H_{124}I_2O_2$, $M = 1202.77$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.84 – 1.72 (m, 2H, $-CH-$), 1.60 – 1.18 (m, 104H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-decyldocos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-10/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.50 g, 1.4 mmol
8-10/20	1.60 g, 3.0 mmol
Kaliumcarbonat	0.97 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.64 g (0.51 mmol, 36% d. Th.), farbloser Feststoff

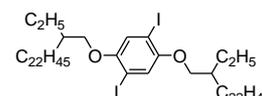
Analytik: $C_{70}H_{132}I_2O_2$, $M = 1258.83$ g/mol, Smp. 46 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.83 – 1.72 (m, 2H, $-CH-$), 1.57 – 1.19 (m, 112H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-ethyltetracos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-2/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.46 g, 1.26 mmol
8-2/22	1.18 g, 2.7 mmol
Cäsiumcarbonat	2.10 g, 6.4 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.12 g (0.11 mmol, 9% d. Th.), farbloser Feststoff

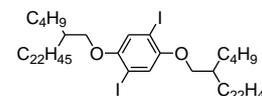
Analytik: $C_{58}H_{108}I_2O_2$, $M = 1090.64$ g/mol, Smp. 62 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.16 (s, 2H, Ar-H), 3.81 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.78 – 1.67 (m, 2H, $-CH-$), 1.58 – 1.20 (m, 88H, $-CH_2-$), 0.93 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-butyltetracos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-4/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

1	0.58 g, 1.6 mmol
8-4/22	1.60 g, 3.4 mmol
Kaliumcarbonat	1.10 g, 8.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.15 g (0.13 mmol, 8% d. Th.), farbloser Feststoff

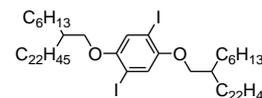
Analytik: $C_{62}H_{116}I_2O_2$, $M = 1146.71$ g/mol, Smp. 62 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.83 – 1.73 (m, 2H, $-CH-$), 1.57 – 1.19 (m, 96H, $-CH_2-$), 0.94 – 0.85 (m, 12H, $-CH_3$) ppm.

1,4-Di(2-hexyltetracos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-6/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

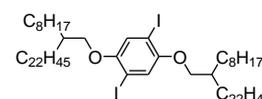
1	0.64 g, 1.7 mmol
8-6/22	1.84 g, 3.7 mmol
Kaliumcarbonat	1.17 g, 8.5 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.82 g (0.68 mmol, 40% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₆H₁₂₄I₂O₂, *M* = 1202.77 g/mol, Smp. 51 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (s, 2H, Ar-*H*), 3.81 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.84 – 1.74 (m, 2H, -CH-), 1.58 – 1.19 (m, 104H, -CH₂-), 0.90 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.89 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1,4-Di(2-octyltetracos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (9-8/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

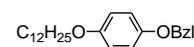
1	1.00 g, 2.7 mmol
8-8/22	3.10 g, 5.8 mmol
Kaliumcarbonat	1.80 g, 13.5 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.23 g (0.18 mmol, 7% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₇₀H₁₃₂I₂O₂, *M* = 1258.83 g/mol, Smp. 48 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.87 – 1.70 (m, 2H, -CH-), 1.68 – 1.15 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.**b) 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzene mit linearer und verzweigter Alkylkette 13**1-Benzylloxy-4-dodecyloxybenzen (10-12)

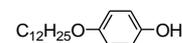
Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

4-Benzylloxyphenol	5.00 g, 25.0 mmol
<i>n</i> -Bromdodecan	9.30 g, 37.5 mmol
Kaliumcarbonat	17.30 g, 0.13 mol
DMF	100 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)**Ausbeute:** 6.83 g (18.6 mmol, 74% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₂₅H₃₆O₂, *M* = 368.27 g/mol, Smp. 88 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.22 (m, 5H, Ar-*H*), 6.96 – 6.86 (m, 2H, Ar-*H*), 6.86 – 6.75 (m, 2H, Ar-*H*), 5.01 (s, 2H, -CH₂-), 3.90 (t, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.84 – 1.68 (m, 2H, -CH₂-), 1.50 – 1.18 (m, 18H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃) ppm.4-Dodecyloxyphenol (11-12)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.



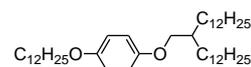
Ansatzgrößen:**10-12** 5.17 g, 14.0 mmol

Wasserstoff

1,4-Dioxan 50 mL

Pd(OH)₂/C (20 Gew.%) Spatelspitze**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 3.47 g (12.5 mmol, 89% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₁₈H₃₀O₂, *M* = 278.22 g/mol, Smp. 83 °C, **H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 6.87 – 6.67 (m, 4H, Ar-*H*), 4.34 (s, 1H, -OH), 3.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.83 – 1.65 (m, 2H, -CH₂-), 1.51 – 1.16 (m, 18H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃) ppm.1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-dodecyloxybenzen (12-12)

Synthese gemäß AAV 1.

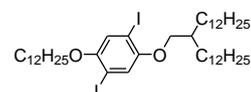
**Ansatzgrößen:****11-12** 0.63 g, 2.3 mmol**8-12/12** 1.00 g, 2.3 mmol

Kaliumcarbonat 0.40 g, 2.9 mmol

DMF 50 mL

Bu₄NI Spatelspitze**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.35 g (0.55 mmol, 35% d. Th.), farblose Flüssigkeit**Analytik:** C₄₄H₈₂O₂, *M* = 642.63 g/mol, **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.77 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.83 – 1.67 (m, 3H, -CH-, -CH₂-), 1.50 – 1.15 (m, 62H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃) ppm.1-Dodecyloxy-4-(2-dodecyltetradec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-12)

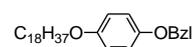
Synthese gemäß AAV 9a.

**Ansatz:****12-12** 1.05 g, 1.6 mmol

Iod 0.50 g, 2.0 mmol

KIO₃ 0.18 g, 0.8 mmolCH₃COOH 50 mLH₂SO₄ 1 mLH₂O 3 mL**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.82 g (0.92 mmol, 57% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₄₄H₈₀I₂O₂, *M* = 894.42 g/mol, **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (s, 1H, Ar-*H*), 7.14 (s, 1H, Ar-*H*), 3.92 (t, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -CH₂-), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -CH₂-), 1.89 – 1.69 (m, 3H, -CH-, -CH₂-), 1.61 – 1.16 (m, 62H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃) ppm.1-Benzoyloxy-4-octadecyloxybenzen (10-18)

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

4-Benzoyloxyphenol 10.00 g, 50.0 mmol

n-Bromooctadecan 21.60 g, 65.0 mmol

Kaliumcarbonat 34.50 g, 0.25 mol

Acetonitril 200 mL
 Bu₄NI Spatelspitze

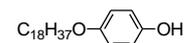
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent n-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 18.04 g (39.9 mmol, 80% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₁H₄₈O₂, *M* = 452.37 g/mol, Smp. 97 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 – 7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Ar-H), 6.85 – 6.80 (m, 2H, Ar-H), 5.01 (s, 2H, –CH₂–), 3.90 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, –OCH₂–), 1.80 – 1.69 (m, 2H, –CH₂–), 1.56 – 1.16 (m, 30H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, –CH₃) ppm.

4-Octadecyloxyphenol (11-18)

Die Darstellung erfolgte nach AAV10.



Ansatzgrößen:

10-18 12.00 g, 26.5 mmol

Wasserstoff

1,4-Dioxan 150 mL

Pd(OH)₂/C (20 Gew.%) Spatelspitze

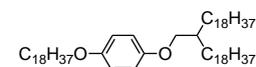
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 9.3 g (25.7 mmol, 97% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₄H₄₂O₂, *M* = 362.32 g/mol, Smp. 92 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 – 6.71 (m, 4H, Ar-H), 4.32 (s, 1H, –OH), 3.89 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, –CH₂–), 1.84 – 1.67 (m, 3H, –CH–, –CH₂–), 1.61 – 1.17 (m, 30H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, –CH₃) ppm.

1-(2-Octadecyleicos-1-yloxy)-4-octadecyloxybenzen (12-18)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

11-18 0.60 g, 1.6 mmol

8-18/18 1.00 g, 1.6 mmol

Kaliumcarbonat 1.10 g, 8.0 mmol

DMF 50 mL

Bu₄NI Spatelspitze

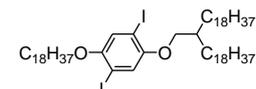
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.76 g (0.85 mmol, 53% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₂H₁₁₈O₂, *M* = 894.941 g/mol, Smp. 51 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-H), 3.89 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, –OCH₂–), 1.80 – 1.69 (m, 3H, –CH–, –CH₂–), 1.59 – 1.06 (m, 98H, –CH₂–), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 9H, –CH₃) ppm.

1-Octadecyloxy-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-18)

Synthese gemäß AAV 9a.



Ansatzgrößen:

12-18 0.76 g, 0.9 mmol

Iod 0.28 g, 1.1 mmol

KIO₃ 0.24 g, 1.1 mmol

CH₃COOH 50 mL

H₂SO₄ 1 mL

H₂O 1 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.25 g (0.22 mmol, 26% d. Th.), farbloser Feststoff
Analytik: $C_{62}H_{116}I_2O_2$, $M = 1146.71$ g/mol, Smp. 122 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.18 (s, 1H, Ar-H), 7.16 (s, 1H, Ar-H), 3.93 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 3.81 (d, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.84 – 1.76 (m, 3H, $-CH-$, $-CH_2-$), 1.58 – 1.11 (m, 98H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 9H, $-CH_3$) ppm.

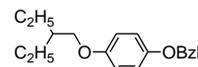
c) 1,4-Dialkoxy-2,5-diiodobenzene mit zwei unterschiedlichen verzweigten Ketten 13

1-(2-Ethylbut-1-yloxy)-4-benzyloxybenzen (10-2/2)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

4-Benzyloxyphenol	2.00 g, 10.0 mmol
8-2/2	1.65 g, 10.0 mmol
Kaliumcarbonat	7.00 g, 50.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/ $CHCl_3 = 1:1$)

Ausbeute: 1.00 g (3.5 mmol, 35% d. Th.), farbloses Öl

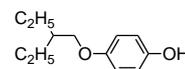
Analytik: $C_{19}H_{24}O_2$, $M = 284.18$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.47 – 7.27 (m, 5H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 6.86 – 6.79 (m, 2H, Ar-H), 5.02 (s, 2H, $-CH_2-$), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.69 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.56 – 1.37 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.92 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

4-(2-Ethylbut-1-yloxy)phenol (11-2/2)

Die Darstellung erfolgte nach AAV10.

Ansatzgrößen:

10-2/2	1.00 g, 3.5 mmol
Wasserstoff	
1,4-Dioxan	100 mL
Pd(OH) ₂ /C (20 Gew.%)	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 0.61 g (3.1 mmol, 90% d. Th.), farbloses Öl

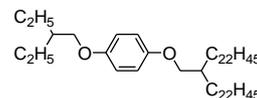
Analytik: $C_{12}H_{18}O_2$, $M = 194.13$ g/mol, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 6.82 – 6.72 (m, 4H, Ar-H), 4.41 (s, 1H, $-OH$), 3.78 (d, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.70 – 1.58 (m, 1H, $-CH-$), 1.55 – 1.37 (m, 4H, $-CH_2-$), 0.92 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Ethylbut-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)benzen (12-2/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

11-2/2	0.27 g, 1.4 mmol
8-22/22	1.00 g, 1.4 mmol
Kaliumcarbonat	1.00 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

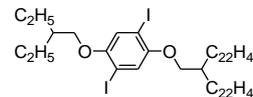
Ausbeute: 0.53 g (0.63 mmol, 45% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{58}H_{110}O_2$, $M = 838.58$ g/mol, Smp. 56 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 6.82 (s, 4H, Ar-H), 3.79 (d, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.79 – 1.71 (m, 2H, $-CH-$), 1.55 –

1.16 (m, 88H, $-CH_2-$), 0.92 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Docosyltetracosyloxy)-4-(2-ethylbutyloxy)-2,5-diiodobenzen (13-2/22)

Synthese gemäß AAV 9b.



Ansatzgrößen:

12-2/22	0.53 g, 0.6 mmol
Iod	0.18 g, 0.7 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.29 g, 0.7 mmol
DCM	50 mL

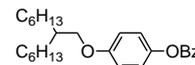
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.30 g (0.27 mmol, 44% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₈H₁₀₈I₂O₂, *M* = 1090.64 g/mol, Smp. 56 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (s, 1H, Ar-*H*) 7.15 (s, 1H, Ar-*H*), 3.82 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.91 – 1.19 (m, 90H, $-CH-$, $-CH_2-$), 0.94 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-Benzylloxy-4-(2-hexyloct-1-yloxy)benzen (10-6/6)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

4-Benzylloxyphenol	2.20 g, 11.8 mmol
8-6/6	1.95 g, 9.1 mmol
Kaliumcarbonat	3.80 g, 27.3 mmol
DMF	100 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

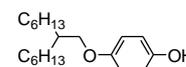
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 1.60 g (4.1 mmol, 43% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₇H₄₀O₂, *M* = 393.30 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 – 7.28 (m, 5H, Ar-*H*), 6.93 – 6.86 (m, 2H, Ar-*H*), 6.85 – 6.78 (m, 2H, Ar-*H*), 5.01 (s, 2H, $-CH_2-$), 3.77 (d, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.80 – 1.68 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.55 – 1.19 (m, 20H, $-CH_2-$), 0.93 – 0.85 (m, 6H, $-CH_3$) ppm.

4-(2-Hexyloctyloxy)phenol (11-6/6)

Die Darstellung erfolgte AAV10.



Ansatzgrößen:

10-6/6	1.60 g, 5.0 mmol
Wasserstoff	
1,4-Dioxan	50 mL
Pd(OH) ₂ /C (20 Gew.%)	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent:CHCl₃)

Ausbeute: 1.17 g (2.9 mmol, 98% d. Th.), farblose Flüssigkeit

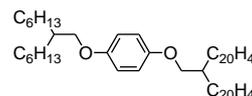
Analytik: C₂₇H₄₀O₂, *M* = 396.30 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 6.83 – 6.73 (m, 4H, Ar-*H*), 4.35 (s, 1H, $-OH$), 3.77 (d, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.81 – 1.70 (m, 1H, $-CH-$), 1.50 – 1.20 (m, 26H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Hexyloct-1-yloxy)-4-(2-icosyldocos-1-yloxy)benzen (12-6/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

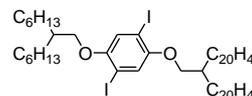
11-6/6	0.14 g, 0.5 mmol
8-20/20	0.30 g, 0.5 mmol
Kaliumcarbonat	0.31 g, 2.3 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.24 g (0.27 mmol, 60% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₂H₁₁₈O₂, *M* = 894.91 g/mol, Smp. 52 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.78 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.56 – 1.18 (m, 96H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₂-) ppm.1-(2-Eicosyldocos-1-yloxy)-4-(2-hexyloct-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-6/20)

Synthese gemäß AAV 9b.

Ansatz:

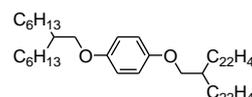
12-6/20	0.24 g, 0.3 mmol
Iod	0.08 g, 0.3 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.12 g, 0.3 mmol
DCM	50 mL

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.16 g (0.14 mmol, 56% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₂H₁₁₆I₂O₂, *M* = 1146.71 g/mol, Smp. 46 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.84 – 1.73 (m, 2H, -CH-), 1.59 – 1.13 (m, 96H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1-(2-Docosyltetracos-1-yloxy)-4-(2-hexyloct-1-yloxy)benzen (12-6/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

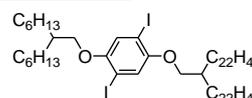
11-6/6	0.32 g, 1.4 mmol
8-22/22	1.00 g, 1.4 mmol
Kaliumcarbonat	1.00 g, 7.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

**Reinigung:** säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.51 g (0.54 mmol, 42% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₆₆H₁₂₆O₂, *M* = 950.98 g/mol, Smp. 37 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.77 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.82 – 1.69 (m, 2H, -CH-), 1.56 – 1.20 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1-(2-Docosyltetracos-1-yloxy)-4-(2-hexyloct-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-6/22)

Synthese gemäß AAV 9b.

Ansatzgrößen:

12-6/22	0.51 g, 0.6 mmol
Iod	0.16 g, 0.6 mmol



IPh(OCOF₃)₂ 0.28 g, 0.6 mmol
DCM 50 mL

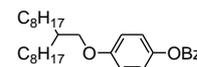
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.27 g (0.22 mmol, 42% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₆H₁₂₄I₂O₂, *M* = 1202.77 g/mol, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (s, 2H, Ar-*H*), 3.81 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.84 – 1.74 (m, 2H, -CH-), 1.58 – 1.13 (m, 104H, -CH₂-), 0.90 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-Benzylxy-4-(2-octyldec-1-yloxy)benzen (10-8/8)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

4-Benzylxyphenol 3.23 g, 16.1 mmol
8-8/8 4.42 g, 14.5 mmol
Kaliumcarbonat 5.0 g, 39.9 mmol
DMF 100 mL
Bu₄NI Spatelspitze

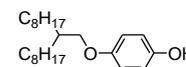
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 3.29 g (7.3 mmol, 44% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₁H₄₈O₂, *M* = 452.37 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.45 – 7.28 (m, 5H, Ar-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Ar-*H*), 6.85 – 6.80 (m, 2H, Ar-*H*), 5.01 (s, 2H, -CH₂-), 3.77 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 1H, -CH-), 1.55 – 1.19 (m, 28H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

4-(2-Octyldec-1-yloxy)phenol (11-8/8)

Die Darstellung erfolgte nach AAV10.



Ansatzgrößen:

10-8/8 3.29 g, 7.3 mmol
Wasserstoff
1,4-Dioxan 100 mL
Pd(OH)₂/C (20 Gew.%) Spatelspitze

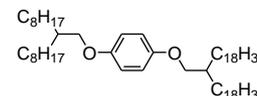
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 2.38 g (6.6 mmol, 92% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C₂₄H₄₂O₂, *M* = 362.32 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 6.82 – 6.74 (m, 4H, Ar-*H*), 4.33 (s, 1H, -OH), 3.77 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.81 – 1.70 (m, 1H, -CH-), 1.49 – 1.21 (m, 28H, -CH₂-), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)benzen (12-8/18)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

11-8/8 0.20 g, 0.6 mmol
8-18/18 0.36 g, 0.6 mmol
Kaliumcarbonat 0.41 g, 3.0 mmol
DMF 50 mL
Bu₄NI Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.28 g (0.31 mmol, 54% d. Th.), farbloser Feststoff

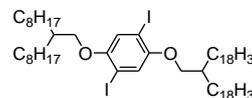
Analytik: $C_{62}H_{118}O_2$, $M = 894.91$ g/mol, Smp. 34 °C, 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 6.81 (s, 4H, Ar-H), 3.76 (d, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.80 – 1.68 (m, 2H, $-CH-$), 1.56 – 1.17 (m, 96H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzon (13-8/18)

Synthese gemäß AAV 9b.

Ansatzgrößen:

12-8/18	0.28 g, 0.3 mmol
Iod	0.09 g, 0.4 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.15 g, 0.4 mmol
DCM	50 mL



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.25 g (0.22 mmol, 74% d. Th.), farbloser Feststoff

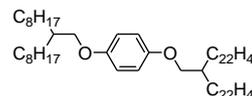
Analytik: $C_{62}H_{116}I_2O_2$, $M = 1146.71$ g/mol, Smp. 47 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.85 – 1.72 (m, 2H, $-CH-$), 1.63 – 1.12 (m, 96H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)benzen (12-8/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

11-8/8	0.48 g, 1.4 mmol
8-22/22	1.00 g, 1.4 mmol
Kaliumcarbonat	0.95 g, 6.9 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.65 g (6.4 mmol, 47% d. Th.), farbloser Feststoff

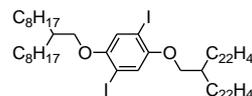
Analytik: $C_{70}H_{134}O_2$, $M = 1007.04$ g/mol, Smp. 42 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 6.81 (s, 4H, Ar-H), 3.76 (d, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.81 – 1.72 (m, 2H, $-CH-$), 1.54 – 1.18 (m, 112H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)-1,4-diiodobenzen (13-8/22)

Synthese gemäß AAV 9b.

Ansatzgrößen:

12-8/22	0.65 g, 0.66 mmol
Iod	0.18 g, 0.72 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.31 g, 0.72 mmol
DCM	50 mL



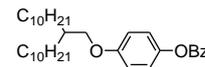
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.27 g (0.21 mmol, 33% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{70}H_{132}I_2O_2$, $M = 1258.83$ g/mol, Smp. 45 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4H, $-OCH_2-$), 1.84 – 1.76 (m, 2H, $-CH-$), 1.65 – 1.19 (m, 112H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$) ppm.

1-Benzyloxy-4-(2-decyldodec-1-yloxy)benzen (10-10/10)

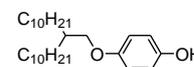
Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

4-Benzyloxyphenol	2.00 g, 10.0 mmol
8-10/10	3.89 g, 10.0 mmol
Kaliumcarbonat	6.90 g, 50.0 mmol
DMF	100 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 2.79 g (5.5 mmol, 55% d. Th.), farblose Flüssigkeit**Analytik:** C₃₅H₅₆O₂, *M* = 508.43 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 – 7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 6.86 – 6.78 (m, 2H, Ar-H), 5.01 (s, 2H, -CH₂-), 3.77 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.81 – 1.69 (m, 1H, -CH-), 1.61 – 1.16 (m, 36H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.4-(2-Decyldodec-1-yloxy)phenol (11-10/10)

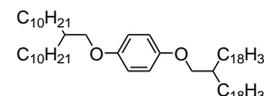
Die Darstellung erfolgte nach AAV10.

**Ansatzgrößen:**

10-10/10	2.79 g, 5.5 mmol
Wasserstoff	
1,4-Dioxan	100 mL
Pd(OH) ₂ /C (20 Gew.%)	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 1.79 g (4.3 mmol, 78% d. Th.), farblose Flüssigkeit**Analytik:** C₂₈H₅₀O₂, *M* = 418.38 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.82 – 6.72 (m, 4H, Ar-H), 4.35 (s, 1H, -OH), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -CH₂-), 1.82 – 1.66 (m, 1H, -CH-), 1.60 – 1.06 (m, 36H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)benzen (12-10/18)

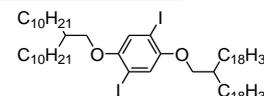
Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

11-10/10	0.21 g, 0.5 mmol
8-18/18	0.30 g, 0.5 mmol
Cäsiumcarbonat	0.80 g, 2.5 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.32 g (0.34 mmol, 69% d. Th.), farbloses Öl**Analytik:** C₆₆H₁₂₆O₂, *M* = 950.98 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-H), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.78 – 1.69 (m, 2H, -CH-), 1.51 – 1.09 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-10/18)

Synthese gemäß AAV 9b.

**Ansatzgrößen:**

12-10/18	0.32 g, 0.3 mmol
Iod	0.10 g, 0.4 mmol

I_{Ph}(OCOF₃)₂ 0.16 g, 0.4 mmol
DCM 50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.28 g (0.23 mmol, 94% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₆H₁₂₄I₂O₂, *M* = 1202.77 g/mol, Smp. 41 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.79 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.82 – 1.73 (m, 2H, -CH-), 1.58 – 1.10 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-eicosyldocos-1-yloxy)benzen (12-10/20)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

11-10/10 0.19 g, 0.5 mmol

8-20/20 0.30 g, 0.5 mmol

Kaliumcarbonat 0.31 g, 2.3 mmol

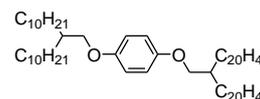
DMF 50 mL

Bu₄NI Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.26 g (0.26 mmol, 57% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₀H₁₃₄O₂, *M* = 1007.04 g/mol, Smp. 48 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.78 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.56 – 1.15 (m, 112H, -CH₂-), 0.90 – 0.85 (m, 12H, -CH₃) ppm.



1-(2-decyldodec-1-yloxy)-4-(2-eicosyldocos-1-yloxy)-1,4-diiodobenzen (13-10/20)

Synthese gemäß AAV 9b.

Ansatzgrößen:

12-10/20 0.26 g, 0.3 mmol

Iod 0.07 g, 0.3 mmol

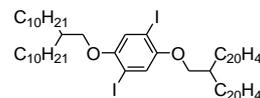
I_{Ph}(OCOF₃)₂ 0.12 g, 0.3 mmol

DCM 50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.18 g (0.14 mmol, 55% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₀H₁₃₂I₂O₂, *M* = 1258.83 g/mol, Smp. 48 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.72 (m, 2H, -CH-), 1.59 – 1.08 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.



1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)benzen (12-10/22)

Synthese gemäß AAV 1.

Ansatzgrößen:

11-10/10 0.14 g, 0.3 mmol

8-22/22 0.50 g, 0.7 mmol

Kaliumcarbonat 0.23 g, 1.7 mmol

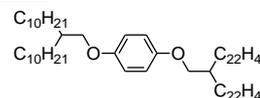
DMF 50 mL

Bu₄NI Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

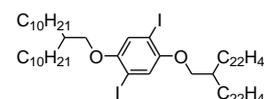
Ausbeute: 0.20 g (0.19 mmol, 57% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₄H₁₄₂O₂, *M* = 1063.10 g/mol, Smp. 45 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.81 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.63 – 1.14 (m, 120H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.



1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetraacos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-10/22)

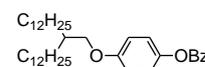
Synthese gemäß AAV 9b.

**Ansatzgrößen:**

12-10/22	0.20 g, 0.2 mmol
Iod	0.05 g, 0.2 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.08 g, 0.2 mmol
DCM	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.11 g (0.08 mmol, 46% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₇₄H₁₄₀I₂O₂, *M* = 1314.89 g/mol, Smp. 55 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.74 (m, 2H, -CH-), 1.59 – 1.17 (m, 120H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1-Benzylxy-4-(2-dodecyltetradec-1-yloxy)benzen (10-12/12)

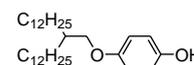
Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

4-Benzylxyphenol	0.67 g, 3.4 mmol
8-12/12	1.50 g, 3.4 mmol
Kaliumcarbonat	2.30 g, 17.0 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)**Ausbeute:** 1.40 g (2.5 mmol, 73% d. Th.), farbloses Öl**Analytik:** C₃₉H₆₄O₂, *M* = 564.49 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.45 – 7.28 (m, 5H, Ar-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Ar-*H*), 6.85 – 6.78 (m, 2H, Ar-*H*), 5.01 (s, 2H, -CH₂-), 3.79 – 3.74 (m, 2H, -OCH₂-), 1.78 – 1.69 (m, 1H, -CH-), 1.58 – 1.17 (m, 44H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.4-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)phenol (11-12/12)

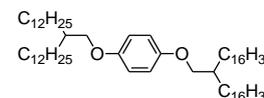
Die Darstellung erfolgte nach AAV10.

**Ansatzgrößen:**

10-12/12	1.40 g, 2.5 mmol
Wasserstoff	
1,4-Dioxan	100 mL
Pd(OH) ₂ /C (20 Gew.%)	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 0.93 g (1.6 mmol, 79% d. Th.), farbloses Öl**Analytik:** C₃₂H₅₈O₂, *M* = 474.44 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 – 6.72 (m, 4H, Ar-*H*), 4.33 (s, 1H, -OH), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -CH₂-), 1.79 – 1.69 (m, 1H, -CH-), 1.50 – 1.20 (s, 44H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadecyl-1-oxyl)benzen (12-12/16)

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

11-12/12	0.30 g, 0.6 mmol
8-16/16	0.35 g, 0.6 mmol
Kaliumcarbonat	0.43 g, 3.1 mmol

DMF 50 mL
 Bu₄NI Spatelspitze

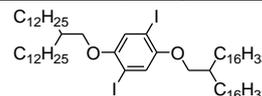
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.24 g (0.25 mmol, 40% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₆H₁₂₆O₂, *M* = 950.98 g/mol, Smp. 42 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.52 – 1.16 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-12/16)

Synthese gemäß AAV 9b.



Ansatzgrößen:

12-12/16 0.24 g, 0.2 mmol
 Iod 0.07 g, 0.3 mmol
 IPh(OCOF₃)₂ 0.12 g, 0.3 mmol
 DCM 50 mL

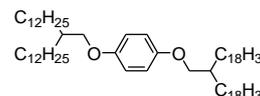
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.20 g (0.17 mmol, 66% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₆H₁₂₄I₂O₂, *M* = 1202.77 g/mol, Smp. 36 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.80 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.72 (m, 2H, -CH-), 1.57 – 1.17 (m, 104H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)benzen (12-12/18)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

11-12/12 0.30 g, 0.6 mmol
8-18/18 0.46 g, 0.7 mmol
 Cäsiumcarbonat 1.00 g, 3.0 mmol
 DMF 50 mL
 Bu₄NI Spatelspitze

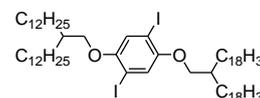
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.42 g (0.41 mmol, 70% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₀H₁₃₄O₂, *M* = 1007.04 g/mol, Smp. 48 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (d, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.78 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.49 – 1.08 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-12/18)

Synthese gemäß AAV 9b.



Ansatzgrößen:

12-12/18 0.42 g, 0.4 mmol
 Iod 0.12 g, 0.5 mmol
 IPh(OCOF₃)₂ 0.20 g, 0.5 mmol
 DCM 50 mL

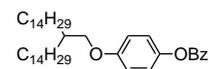
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.37 g (0.29 mmol, 70% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₀H₁₃₂I₂O₂, *M* = 1258.83 g/mol, Smp. 46 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 3.79 (d, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.72 (m, 2H, -CH-), 1.60 – 1.06 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1-Benzyloxy-4-(2-tetradecylhexadec-1-yloxy)benzen (10-14/14)

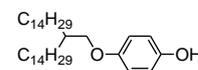
Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:	
4-Benzyloxyphenol	1.43 g, 7.2 mmol
8-14/14	3.58 g, 7.2 mmol
Kaliumcarbonat	5.00 g, 36.0 mmol
DMF	100 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/CHCl₃ = 1:1)**Ausbeute:** 2.07 g (3.3 mmol, 47% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₄₃H₇₂O₂, *M* = 620.55 g/mol, Smp. 46 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.45 – 7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.93 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 6.86 – 6.79 (m, 2H, Ar-H), 5.01 (s, 2H, -CH₂-), 3.79 – 3.73 (m, 4H, -OCH₂-), 1.79 – 1.70 (m, 1H, -CH-), 1.55 – 1.19 (m, 50H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.4-(2-Tetradecylhexadec-1-yloxy)phenol (11-14/14)

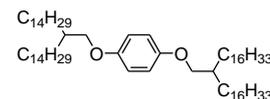
Die Darstellung erfolgte nach AAV10.



Ansatzgrößen:	
10-14/14	2.07 g, 3.3 mmol
Wasserstoff	
1,4-Dioxan	50 mL
Pd(OH) ₂ /C (20 Gew.%)	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 1.51 g (2.8 mmol, 87% d. Th.), farbloses Öl**Analytik:** C₃₆H₆₆O₂, *M* = 530.51 g/mol, Smp. 39 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 – 6.72 (m, 4H, Ar-H), 4.34 (s, 1H, -OH), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 1H, -CH-), 1.51 – 1.16 (m, 52H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.1-(2-Tetradecylhexadec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)benzen (12-14/16)

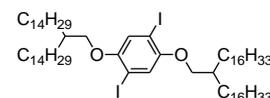
Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:	
11-14/14	0.33 g, 0.6 mmol
8-16/16	0.35 g, 0.6 mmol
Kaliumcarbonat	0.43 g, 3.1 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)**Ausbeute:** 0.30 g (0.30 mmol, 50% d. Th.), farbloser Feststoff**Analytik:** C₇₀H₁₃₄O₂, *M* = 1007.04 g/mol, Smp. 42 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 4H, Ar-H), 3.76 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 2H, -CH-), 1.51 – 1.14 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.1-(2-Tetradecylhexadec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-diiodobenzen (13-14/16)

Synthese gemäß AAV 9b.



Ansatzgrößen:	
12-14/16	0.30 g, 0.3 mmol

Iod	0.08 g, 0.3 mmol
IPh(OCOF ₃) ₂	0.14 g, 0.3 mmol
DCM	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 0.18 g (0.14 mmol, 31% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₇₀H₁₃₂I₂O₂, *M* = 1258.83 g/mol, Smp. 49 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H, Ar-H), 3.80 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.83 – 1.70 (m, 2H, -CH-), 1.58 – 1.13 (m, 112H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

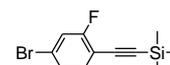
Experimentelle Daten der verschiedenen Benzolgrundgerüste 19F_z

(2-Fluoro-4-bromophenylethynyl)trimethylsilan (16F₂)

Synthese gemäß AAV 2.

Ansatzgrößen:

1-Bromo-3-fluoro-4-iodobenzol	5.00 g, 16.6 mmol
Ethynyltrimethylsilan	1.63 g, 16.6 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	0.38 g, 0.5 mmol
CuI	0.06 g, 0.3 mmol



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 4.50 g (16.5 mmol, 98% d. Th.), farblose Flüssigkeit

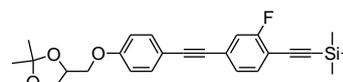
Analytik: C₁₁H₁₂BrFSi, *M* = 269.99 g/mol, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.33 – 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.27 – 7.21 (m, 2H, Ar-H), 0.26 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -107.07 – -107.12 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-[3-Fluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F₂)

Darstellung gemäß AAV 2.

Ansatzgrößen:

16F ₂	1.71 g, 7.4 mmol
17	2.00 g, 7.4 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	0.17 g, 0.2 mmol
CuI	0.03 g, 0.1 mmol



Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

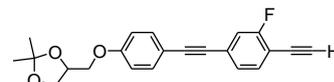
Ausbeute: 1.12 g (36% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₅H₂₇FO₃Si, *M* = 422.17 g/mol, Smp. 98 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 – 7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.42 – 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.23 – 7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 4.53 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.46 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃), 0.27 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -109.91 (dd, ³J_{F,H} = 9.7 Hz, ⁴J_{F,H} = 7.4 Hz) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-3-fluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F₂)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.

Ansatzgrößen:



18F' ₂	1.12 g, 2.6 mmol
Kaliumcarbonat	1.83 g, 13.3 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

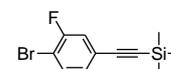
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 0.78 g (2.2 mmol, 86% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₂H₁₉FO₃, *M* = 350.13 g/mol, Smp 82 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.39 (m, 3H, Ar-H), 7.25 – 7.17 (m, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 2H, Ar-H), 4.55 – 4.44 (m, 1H, –OCH–), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, –OCH₂–), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, –OCH₂–), 3.38 (s, 1H, –CH), 1.47 (s, 3H, –CH₃), 1.41 (s, 3H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -110.31 (dd, ³J_{F,H} = 9.7 Hz, ⁴J_{F,H} = 7.4 Hz, Ar-F) ppm.

(3-Fluoro-4-bromophenylethinyl)trimethylsilan (16F'₃)

Synthese gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

1-Bromo-2-fluoro-4-iodobenzol	1.20 g, 3.9 mmol
Ethinyltrimethylsilan	0.40 g, 4.1 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.14 g, 0.1 mmol
CuI	0.02 g, 0.01 mmol

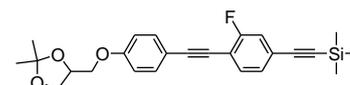
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.00 g (3.7 mmol, 93% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C₁₁H₁₂BrFSi, *M* = 269.99 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, ³J_{F,H} = 9.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (ddd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8, ⁵J_{F,H} = 0.7 Hz, 1H, Ar-H), 0.25 (s, 9H, –Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -107.03 (dd, ³J_{F,H} = 9.1 Hz, ⁴J_{F,H} = 7.2 Hz, Ar-F) ppm.

3-[4-[2-Fluoro-4-(trimethylsilylethinyl)phenylethinyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'₃)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

16F' ₃	0.86 g, 3.7 mmol
17	1.00 g, 3.7 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.13 g, 0.1 mmol
CuI	0.01 g, 0.07 mmol

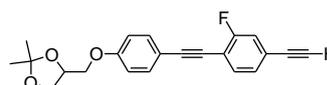
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 1.40 g (3.3 mmol, 90% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₅H₂₇FO₃Si, *M* = 422.17 g/mol, Smp 94 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.44 – 7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.23 – 7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 4.56 – 4.41 (m, 1H, –OCH–), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, –OCH₂–), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, –OCH₂–), 1.47 (s, 3H, –CH₃), 1.41 (s, 3H, –CH₃), 0.25 (s, 9H, –Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -110.39 (dd, ³J_{F,H} = 9.5 Hz, ⁴J_{F,H} = 7.3 Hz, Ar-F) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-2-fluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F'3)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.



Ansatzgrößen:

18F'3	1.40 g, 3.3 mmol
Kaliumcarbonat	2.28 g, 16.6 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

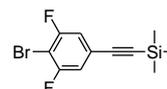
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 0.25 g (0.7 mmol, 22% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₂H₁₉FO₃, M = 350.13 g/mol, Smp 68 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.36 – 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.25 – 7.18 (m, 1H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 2H, Ar-H), 4.53 – 4.43 (m, 1H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.19 (s, 1H, -CH), 1.47 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -110.09 (dd, ³J_{F,H} = 9.6 Hz, ⁴J_{F,H} = 7.3 Hz, Ar-F) ppm.

(3,5-Difluoro-4-bromophenylethynyl)trimethylsilan (16F'35)

Synthese gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

1-Bromo-2,6-difluoro-4-iodobenzol	3.00 g, 9.4 mmol
Ethynyltrimethylsilan	0.90 g, 9.4 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.33 g, 0.3 mmol
CuI	0.04 g, 0.2 mmol

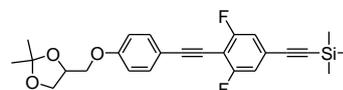
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 2.00 g (6.9 mmol, 74% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁H₁₁BrF₂Si, M = 287.98 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.06 – 7.00 (m, 2H, Ar-H), 0.25 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -105.18 – -105.24 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-[2,6-Difluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'35)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

16F'35	1.61 g, 6.9 mmol
17	2.00 g, 6.9 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	0.16 g, 0.2 mmol
CuI	0.03 g, 0.1 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

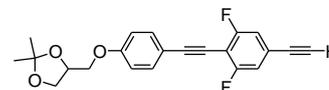
Ausbeute: 1.67 g (3.8 mmol, 55% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₅H₂₆F₂O₃Si, M = 440.16 g/mol, Smp. 92 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.07 – 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.97 – 6.85 (m, 2H, Ar-H), 4.55 – 4.42 (m, 1H, -OCH-), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 1.46 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s,

3H, $-\text{CH}_3$), 0.25 (s, 9H, $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -108.04 – -108.13 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-2,6-difluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F'35)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.



Ansatzgrößen:

18F'35	1.67 g, 3.8 mmol
Kaliumcarbonat	2.62 g, 18.9 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

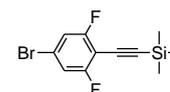
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl_3)

Ausbeute: 1.06 g (2.9 mmol, 76% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{22}\text{F}_{18}\text{O}_3$, $M = 368.12$ g/mol, Smp 119 °C, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.53 – 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.08 – 7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.87 (m, 2H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 4.17 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.97 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.91 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.23 (s, 1H, $-\text{CH}$), 1.47 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3) δ -107.65 – -107.71 (m, Ar-F) ppm.

(2,6-Difluoro-4-bromophenylethynyl)trimethylsilan (16F'26)

Synthese gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

1-Bromo-3,5-difluorobenzol	5.00 g, 15.7 mmol
Ethynyltrimethylsilan	1.53 g, 15.7 mmol
Triethylamin	100 mL
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	0.36 g, 0.5 mmol
CuI	0.06 g, 0.3 mmol

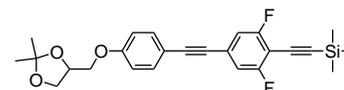
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 4.38 g (15.2 mmol, 95 % d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrF}_2\text{Si}$, $M = 287.98$ g/mol, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.13 – 7.04 (m, 2H, Ar-H), 0.27 (s, 9H, $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -105.69 – -105.78 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-[3,5-Difluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'26)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

16F'26	2.00 g, 8.6 mmol
17	2.49 g, 8.6 mmol
Triethylamin	100 mL
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	0.30 g, 0.3 mmol
CuI	0.03 g, 0.2 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl_3)

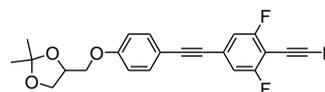
Ausbeute: 1.20 g (2.7 mmol, 32% d. th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{O}_3\text{Si}$, $M = 440.16$ g/mol, Smp 72 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.05 – 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 4.54 –

4.44 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 4.17 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.97 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.91 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 1.46 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.28 (s, 9H, $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -107.58 – -107.68 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-3,5-difluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F'26)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.



Ansatzgrößen:

18F'26	1.20 g, 2.7 mmol
Kaliumcarbonat	1.88 g, 13.6 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

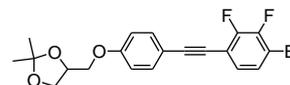
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl_3)

Ausbeute: 0.60 g (1.6 mmol, 61% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{22}\text{F}_{18}\text{O}_3$, $M = 368.12$ g/mol, Smp 90 °C, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.07 – 7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.87 (m, 2H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 4.17 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.97 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.91 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.57 (s, 1H, $-\text{CH}$), 1.46 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3) δ -107.80 – -107.93 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-[4-Bromo-2,3-difluorophenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'23Br)

Synthese gemäß AAV 2



Ansatzgrößen:

2,3-Difluoro-1,4-dibromobenzen	2.00 g, 7.3 mmol
17	1.70 g, 7.3 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.25 g, 0.2 mmol
CuI	0.03 g, 0.1 mmol

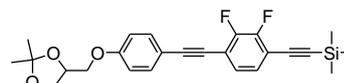
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl_3)

Ausbeute: 1.27 g (3.0 mmol, 41% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrF}_2\text{O}_3$, $M = 422.03$ g/mol, Smp 112 °C, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (ddd, $^3J_{H,H} = 13.3$ Hz, $^4J_{F,H} = 8.3$ Hz, $^5J_{F,H} = 1.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.49 – 7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.09 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^4J_{F,H} = 6.5$, $^5J_{F,H} = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.90 – 6.82 (m, 2H, Ar-H), 4.51 – 4.37 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 4.13 (dd, $^2J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 4.03 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.92 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 3.86 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 1H, $-\text{OCH}_2-$), 1.42 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3) δ -129.67 (ddd, $^3J_{F,F} = 21.2$ Hz, $^4J_{F,H} = 6.1$ Hz, $^5J_{F,H} = 1.9$ Hz, Ar-F), -131.31 (ddd, $^3J_{F,F} = 21.2$ Hz, $^4J_{F,H} = 6.5$ Hz, $^5J_{F,H} = 1.8$ Hz, Ar-F) ppm.

3-[4-[2,3-Difluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'23)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

18F'₂₃Br	1.27 g, 3.0 mmol
Ethynyltrimethylsilan	0.30 g, 3.0 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.11 g, 0.01 mmol
CuI	0.01 g, 0.006 mmol

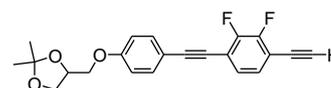
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 1.23 g (2.8 mmol, 92% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₅H₂₆F₂O₃Si, M = 440.16 g/mol, Smp 145 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.18 – 7.12 (m, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.86 (m, 2H, Ar-H), 4.53 – 4.41 (m, 1H, -OCH-), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 1.47 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃), 0.27 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -134.31 – -134.51 (m, Ar-F), -134.69 – -135.01 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-2,3-difluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F'₂₃)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.

**Ansatzgrößen:**

18F'₂₃	1.23 g, 2.7 mmol
Kaliumcarbonat	0.50 g, 3.6 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

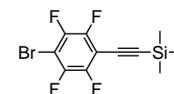
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 0.59 g (1.6 mmol, 59% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₂F₁₈F₂O₃, M = 368.12 g/mol, Smp 108 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.21 – 7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.88 (m, 2H, Ar-H), 4.56 – 4.42 (m, 1H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.43 (s, 1H, -CH), 1.47 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -134.46 – -134.62 (m, Ar-F) ppm.

(4-Bromo-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl)trimethylsilan (16F'₂₃₅₆)

Synthese gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

1,4-Dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzol	3.28 g, 10.6 mmol
Ethynyltrimethylsilan	0.94 g, 9.6 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.37 g, 0.3 mmol
CuI	0.04 g, 0.2 mmol

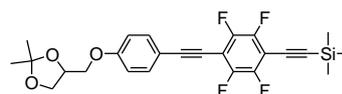
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: n-Hexan)

Ausbeute: 1.80 g (5.5 mmol, 58% d. Th.), farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁H₉BrF₄Si, M = 323.96 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.29 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -133.27 – -133.40 (m, Ar-F), -135.03 – -135.15 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-[2,3,5,6-Tetrafluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (18F'₂₃₅₆)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

16F'₂₃₅₆	1.42 g, 6.1 mmol
17	2.00 g, 6.1 mmol
Triethylamin	100 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	0.14 g, 0.2 mmol
CuI	0.02 g, 0.1 mmol

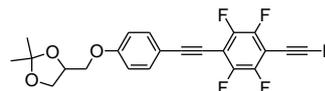
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 1.50 g (3.1 mmol, 52% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₂₅H₂₄F₄O₃Si, M = 476.14 g/mol, Smp 110 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.48 (m, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.89 (m, 2H, Ar-H), 4.56 – 4.42 (m, 1H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 1.47 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃), 0.29 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.11 – -137.32 (m, Ar-F), -137.59 – -137.77 (m, Ar-F) ppm.

3-[4-(4-Ethynyl-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl)phenyl]-1,2-O-isopropyliden-1,2-dihydroxypropan (19F'₂₃₅₆)

Synthese gemäß AAV 4 a) Variante A.



Ansatzgrößen:

18F'₂₃₅₆	1.50 g, 3.0 mmol
Kaliumcarbonat	2.20 g, 15.0 mmol
Dichlormethan	100 mL
Methanol	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: n-Hexan/CHCl₃ = 1:1)

Ausbeute: 0.83 g (1.9 mmol, 68% d. Th.), farbloser Feststoff

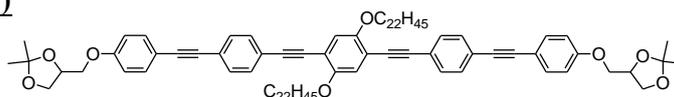
Analytik: C₂₂F₁₆F₄O₃, M = 434.15 g/mol, Smp 127 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.00 – 6.92 (m, 2H, Ar-H), 4.58 – 4.44 (m, 1H, -OCH-), 4.19 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.10 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, -OCH₂-), 4.00 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.92 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 1H, -OCH₂-), 3.70 (s, 1H, -CH), 1.48 (s, 3H, -CH₃), 1.42 (s, 3H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.09 – -137.26 (m, Ar-F) ppm.

Daten der Isopropyliden-geschützten Oligophenyleneethynylene

a) Acetonide der nichtfluorierten Verbindungen – AHmA

1,4-Didocosyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenyl]ethynyl]phenylethynyl]benzen (AH22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-22	196 mg, 0.20 mmol
14H	139 mg, 0.42 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.9 mg, 0.006 mmol
CuI	0.8 mg, 0.004 mmol

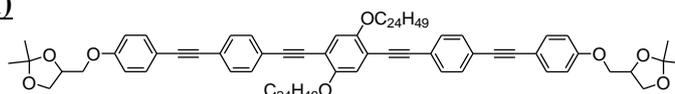
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 240 mg (0.17 mmol, 87% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₄H₁₃₀O₈, *M* = 1386.98 g/mol, Smp 146 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.12 – 4.01 (m, 4H, -OCH₂-), 4.01 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 – 1.16 (m, 88H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Ditetraacyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (AH24A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-24	143 mg, 0.14 mmol
14H	97 mg, 0.29 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	4.8 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

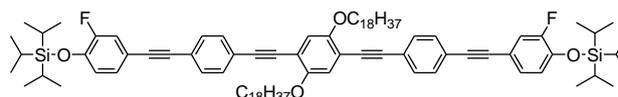
Ausbeute: 180 mg (0.12 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₈H₁₃₈O₈, *M* = 1443.04 g/mol, Smp 122 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.03 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.90 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.61 – 1.07 (m, 96H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

b) Acetonide der peripher fluorierten Verbindungen – AF₂mA

1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)-3-fluorophenylethynyl]phenylethynyl}benzen (21F₃18)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-18	300 mg, 0.35 mmol
15F₃	270 mg, 0.70 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	7.4 mg, 0.011 mmol
CuI	1.3 mg, 0.007 mmol

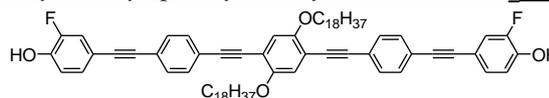
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1:1)

Ausbeute: 450 mg (0.32 mmol, 93% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₂H₁₃₂F₂O₄Si₂, *M* = 1394.96 g/mol, Smp 102 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.43 (m, 8H, Ar-H), 7.23 (dd, ³J_{F,H} = 11.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (ddd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9, ⁵J_{F,H} = 1.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.91 (t, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.94 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.61 – 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.46 – 1.17 (m, 62H, -CH-, -CH₂-), 1.11 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 36H, -CH(CH₃)₂), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -131.33 – -131.41 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Dioctadecyl-2,5-bis[4-(4-hydroxy-3-fluorophenylethynyl)phenylethynyl]benzen (23F₃18)

Synthese gemäß AAV 4b.

**Ansatzgrößen:**

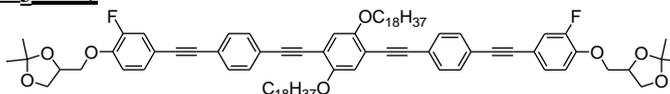
21F₃18	0,45 g, 0,32 mmol
Bu ₄ NF	0,07 g, 0,74 mmol
THF	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 310 mg (0,28 mmol, 90% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₄H₉₂F₂O₄, M = 1082,70 g/mol, Smp 163 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,55 – 7,44 (m, 8H, Ar-H), 7,30 – 7,20 (m, 4H, Ar-H), 7,01 (s, 2H, Ar-H), 7,01 – 6,94 (m, 2H, Ar-H), 5,32 (d, ³J_{H,H} = 4,3 Hz, 2H, -OH), 4,04 (t, ³J_{H,H} = 6,4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1,93 – 1,78 (m, 4H, -CH₂-), 1,61 – 1,48 (m, 4H, -CH₂-), 1,45 – 1,18 (m, 56H, -CH₂-), 0,87 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 6H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -140,39 – -140,49 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis[4-[3-fluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AF₃18A)

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:**

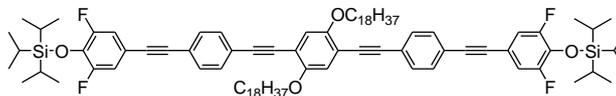
23F₃18	310 mg, 0,29 mmol
20₀	172 mg, 0,60 mmol
Kaliumcarbonat	200 mg, 1,45 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 240 mg (0,18 mmol, 63% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₆H₁₁₂F₂O₈, M = 1310,83 g/mol, Smp 136 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7,56 – 7,46 (m, 8H, Ar-H), 7,28 – 7,22 (m, 4H, Ar-H), 7,02 (s, 2H, Ar-H), 6,97 (pt, ³J_{H,H} = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 4,56 – 4,47 (m, 2H, -OCH-), 4,22 – 4,13 (m, 4H, -OCH₂-), 4,08 – 4,02 (m, 6H, -OCH₂-), 3,98 (dd, ³J_{H,H} = 8,6 Hz, ³J_{H,H} = 5,7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1,94 – 1,81 (m, 4H, -CH₂-), 1,63 – 1,19 (m, 72H, -CH₂-, -CH₃), 0,88 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -133,26 – -133,38 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis[4-[4-(triisopropylsilyloxy)-3,5-difluorophenylethynyl]phenylethynyl]benzen (21F₃₅18)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

3-18	0,30 g, 0,35 mmol
15F₃₅	0,30 g, 0,73 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	12,2 mg, 0,011 mmol
CuI	1,3 mg, 0,007 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃/n-Hexan = 1:1)**Ausbeute:** 0,47 g (0,33 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₂H₁₃₀F₄O₄Si₂, M = 1430,94 g/mol, Smp 105 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,54 – 7,44 (m, 8H, Ar-H), 7,05 (dd, ³J_{H,H} = 7,5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,01 (s, 2H, Ar-H), 4,04 (t, ³J_{H,H} = 6,4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1,91 – 1,80 (m, 4H, -CH₂-), 1,61 – 1,18 (m, 66H, -CH-, -CH₂-), 1,11 (d, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 36H, -CH(CH₃)₂), 0,87 (t,

$^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-CH_3$) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -128.56 – -128.70 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Dioctadecyl-2,5-bis[4-(4-hydroxy-3,5-fluorophenylethynyl)phenylethynyl]benzen (23F₃₅18)

Synthese gemäß AAV 4b.

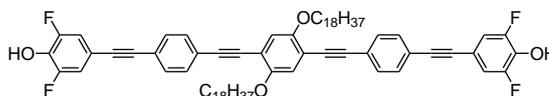
Ansatzgrößen:

21F₃₅18	0.47 g, 0.33 mmol
Bu ₄ NF	0.31 g, 1.00 mmol
THF	50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 0.35 g (0.31 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₄H₉₀F₄O₄, M = 1118.68 g/mol, Smp 160 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.44 (m, 8H, Ar-H), 7.12 – 7.04 (m, 4H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.16 (s, 2H, -OH), 4.03 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 4H, -OCH₂-), 1.60 – 1.50 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 – 1.19 (m, 62H, -CH₂-), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$) δ -134.82 – -134.91 (m, Ar-F) ppm.



1,4-Dioctadecyloxy-2,5-bis[4-[3,5-difluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AF₃₅18A)

Synthese gemäß AAV 1.

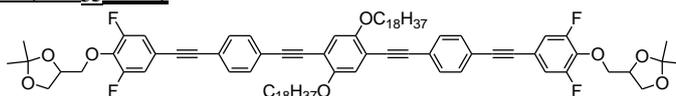
Ansatzgrößen:

23F₃₅18	350 mg, 0.31 mmol
20₀	210 mg, 0.72 mmol
Kaliumcarbonat	220 mg, 1.55 mmol
DMF	50 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 400 mg (0.30 mmol, 96% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₆H₁₁₀F₄O₈, M = 1346.81 g/mol, Smp 120 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54 – 7.45 (m, 8H, Ar-H), 7.12 – 7.03 (m, 4H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.41 (m, 2H, -OCH₂-), 4.26 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.20 – 4.09 (m, 2H, -OCH₂-), 4.04 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 4H, -OCH₂-), 3.98 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.61 – 1.19 (m, 72H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -127.58 – -127.70 (m, Ar-F) ppm.



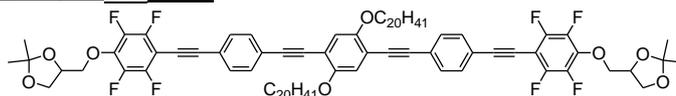
1,4-Dieicosyloxy-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (AF₂₃₅₆20A)

Darstellung gemäß AAV 2.

Ansatzgrößen:

3-20	156 mg, 0.17 mmol
14F₂₃₅₆	144 mg, 0.36 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.9 mg, 0.005 mmol
CuI	0.7 mg, 0.003 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

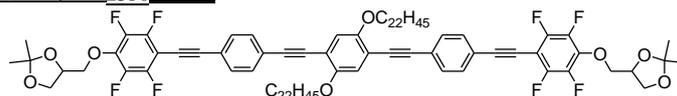


Ausbeute: 240 mg (0.16 mmol, 96% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{90}H_{114}F_8O_8$, $M = 1474.84$ g/mol, Smp 103 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58 – 7.51 (m, 8H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.1$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.04 (t, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 4H, -OCH₂-), 3.96 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.92 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.61 – 1.07 (m, 80H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃) ppm. ^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$) δ -137.47 – -137.57 (m, Ar-F), -156.86 – -156.97 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didocosoxy-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (AF₂₃₅₆22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-22	160 mg, 0.16 mmol
14F₂₃₅₆	136 mg, 0.34 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.5 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

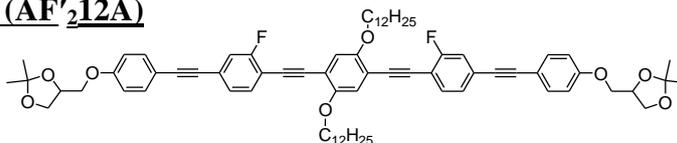
Ausbeute: 240 mg (0.16 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{94}H_{122}F_8O_8$, $M = 1530.90$ g/mol, Smp 108 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58 – 7.50 (m, 8H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, $^3J_{H,H} = 9.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.8$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, $^3J_{H,H} = 9.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.04 (t, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 4H, -OCH₂-), 3.96 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.91 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.61 – 1.16 (m, 88H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -137.46 – -137.58 (m, Ar-F), -156.85 – -156.97 (m, Ar-F) ppm.

c) Acetonide der innenfluorierten Verbindungen – AF'_zmA

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2-fluorophenylethynyl}benzen (AF'₂12A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-12	154 mg, 0.22 mmol
19F'₂	162 mg, 0.46 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	5.0 mg, 0.007 mmol
CuI	0.8 mg, 0.004 mmol

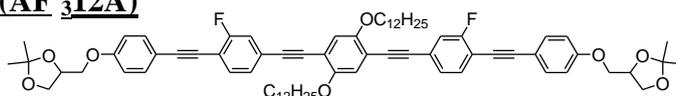
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 240 mg (0.21 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{74}H_{88}F_2O_8$, $M = 1142.64$ g/mol, Smp 141 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 – 7.43 (m, 6H, Ar-H), 7.30 – 7.20 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.43 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.12 – 4.01 (m, 6H, -OCH₂-), 3.98 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.60 – 1.17 (m, 48H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, -CH₃) ppm. ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -109.73 – -109.80 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-3-fluorophenylethynyl]benzen (AF'312A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

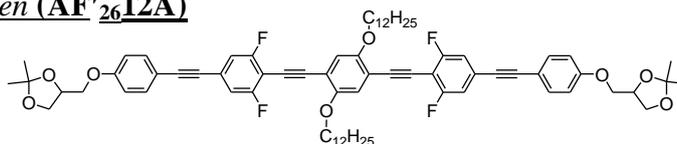
3-12	122 mg, 0.17 mmol
19F'3	122 mg, 0.35 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.9 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 190 mg (0.17 mmol, 96% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₄H₈₈F₂O₈, M = 1142.64 g/mol, Smp 106 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.42 (m, 6H, Ar-H), 7.37 – 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.87 (m, 6H, Ar-H), 4.52 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.22 – 4.15 (m, 2H, -OCH₂-), 4.12 – 3.88 (m, 10H, -OCH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.62 – 1.19 (m, 48H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -110.23 – -110.30 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,6-difluorophenylethynyl]benzen (AF'2612A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

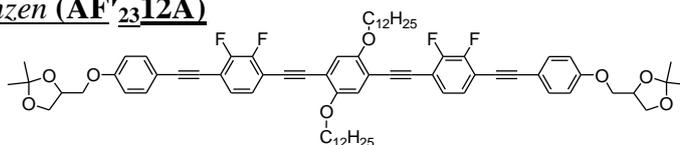
3-12	148 mg, 0.21 mmol
19F'26	163 mg, 0.44 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	4.7 mg, 0.006 mmol
CuI	0.8 mg, 0.004 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 240 mg (0.20 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₄H₈₆F₄O₈, M = 1178.63 g/mol, Smp 120 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.09 – 7.05 (m, 4H, Ar-H), 7.04 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 – 4.00 (m, 4H, -OCH₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (dd, ²J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.90 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.58 – 1.20 (m, 48H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -107.54 – -107.62 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3-difluorophenylethynyl]benzen (AF'2312A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

3-12	126 mg, 0.18 mmol
19F'23	133 mg, 0.36 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.2 mg, 0.005 mmol

CuI 0.7 mg, 0.004 mmol

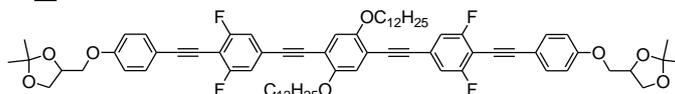
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 200 mg (0.17 mmol, 94% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C₇₄H₈₆F₄O₈, M = 1178.63 g/mol, Smp 138 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.24 – 7.19 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.44 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.12 – 4.01 (m, 6H, –OCH₂–), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 1.91 – 1.80 (m, 4H, –CH₂–), 1.60 – 1.17 (m, 48H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -134.22 – -134.35 (m, Ar-F), -134.73 – -134.86 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-3,5-difluorophenylethynyl]phenylethynyl}benzen (AF'3512A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-12 147 mg, 0.21 mmol

19F'35 164 mg, 0.44 mmol

Triethylamin 50 mL

[Pd(PPh₃)₂Cl₂] 4.7 mg, 0.006 mmol

CuI 0.8 mg, 0.004 mmol

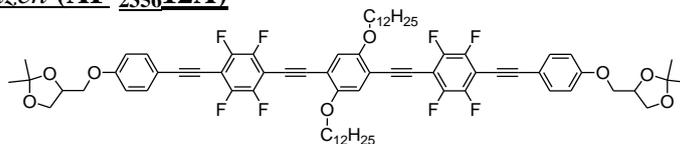
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 210 mg (0.18 mmol, 85% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₄H₈₆F₄O₈, M = 1178.63 g/mol, Smp 147 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.11 – 7.04 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.03 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 1.91 – 1.79 (m, 4H, –CH₂–), 1.61 – 1.18 (m, 48H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -107.96 – -108.04 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Didodecyloxy-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]phenylethynyl}benzen (AF'235612A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

3-12 126 mg, 0.18 mmol

19F'2356 145 mg, 0.36 mmol

Triethylamin 50 mL

[Pd(PPh₃)₂Cl₂] 6.2 mg, 0.005 mmol

CuI 0.7 mg, 0.004 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 230 mg (0.18 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

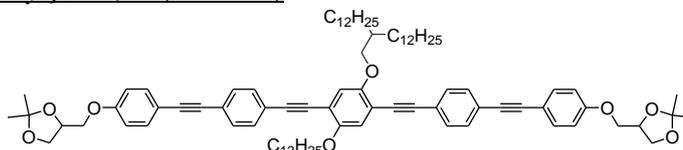
Analytik: C₇₄H₈₂F₈O₈, M = 1250.59 g/mol, Smp 171 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.06 (s, 2H, Ar-H), 6.98 – 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.55 – 4.46 (m, 2H, –OCH–), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.11 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.06 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, –OCH₂–), 4.00 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H,

–OCH₂–), 1.94 – 1.79 (m, 4H, –CH₂–), 1.63 – 1.18 (m, 48H, –CH₂–, –CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.17 (dd, ³J_{F,F} = 21.7 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.5 Hz, Ar–F), -137.65 (dd, ³J_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.5 Hz, Ar–F) ppm.

d) Acetonide der Verbindungen BHm

1-Dodecyloxy-4-(2-dodecyltetraecos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (BH12A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-12	296 mg, 0.33 mmol
14H	232 mg, 0.70 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	11.5 mg, 0.010 mmol
CuI	1.3 mg, 0.007 mmol

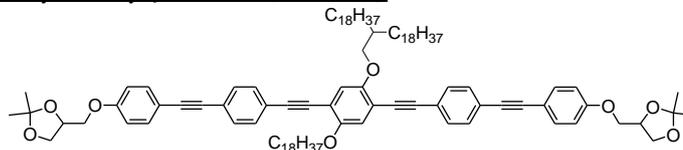
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 420 mg (0.32 mmol, 97% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₁₈O₈, M = 1302.88 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.39 (m, 12H, Ar–H), 7.05–6.95 (m, 2H, Ar–H), 6.93–6.87 (m, 4H, Ar–H), 4.53 – 4.41 (m, 2H, –OCH–), 4.19 – 4.15 (m, 4H, –OCH₂–), 4.13 – 3.92 (m, 8H, –OCH₂–), 1.92 – 1.84 (m, 3H, –CH–, –CH₂–), 1.66 – 1.14 (m, 66H, –CH₂–, –CH₃), 0.92 – 0.85 (m, 9H, –CH₃) ppm.

1-Octadecyloxy-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (BH18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-18	220 mg, 0.19 mmol
14H	130 mg, 0.40 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.6 mg, 0.006 mmol
CuI	0.7 mg, 0.004 mmol

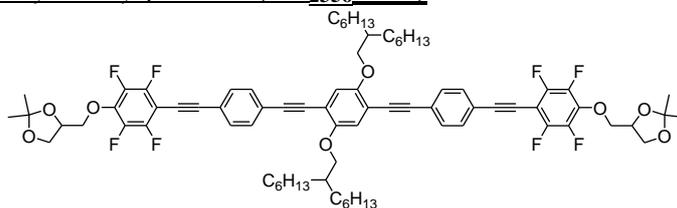
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 110 mg (0.07 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₅₄O₈, M = 1555.16 g/mol, Smp. 110 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.39 (m, 12H, Ar–H), 7.01 (s, 1H, Ar–H), 7.00 (s, 1H, Ar–H), 6.95 – 6.86 (m, 4H, Ar–H), 4.54 – 4.44 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.11 – 4.00 (m, 4H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.94 – 3.86 (m, 4H, –OCH₂–), 1.92 – 1.79 (m, 3H, –CH–, –CH₂–), 1.67 – 1.03 (m, 110H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 9H, –CH₃) ppm.

e) Acetonide der fluorierten Analoga der Verbindungen CHm/m**peripher fluorierte Verbindungen – CF₂₃₅₆m/mA****1,4-Di(2-hexyloct-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆6/6A)**

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

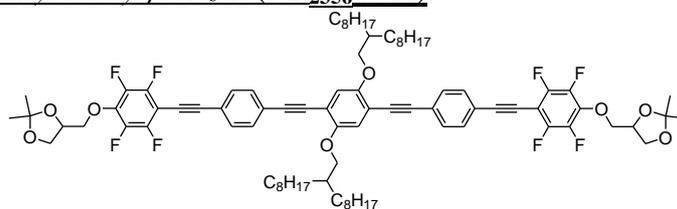
9-6/6	139 mg, 0.18 mmol
14F₂₃₅₆	157 mg, 0.39 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.2 mg, 0.005 mmol
CuI	0.7 mg, 0.004 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 240 mg (0.18 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₇₈H₉₀F₈O₈, M = 1306.65 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.50 (m, 8H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 4.52 – 4.40 (m, 2H, -OCH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.92 (d, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.90 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.17 (m, 72H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.56 (td, ³J_{F,F} = 10.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 3.3 Hz, Ar-F), -156.92 (td, ³J_{F,F} = 9.9 Hz, ⁴J_{F,F} = 2.9 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-octyldec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆8/8A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

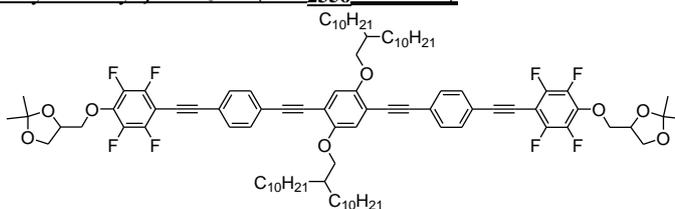
9-8/8	152 mg, 0.18 mmol
14F₂₃₅₆	152 mg, 0.38 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	3.8 mg, 0.005 mmol
CuI	0.7 mg, 0.004 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 250 mg (0.18 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₆H₁₀₆F₈O₈, M = 1418.78 g/mol, Smp. 90 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.49 (m, 8H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.89 – 1.82 (m, 2H, -CH-), 1.63 – 1.11 (m, 68H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.57 (td, ³J_{F,F} = 10.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 3.2 Hz, Ar-F), -156.93 (td, ³J_{F,F} = 9.9 Hz, ⁴J_{F,F} = 2.9 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(decyldodec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆10/10A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-10/10	160 mg, 0.16 mmol
14F₂₃₅₆	135 mg, 0.34 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	3.6 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

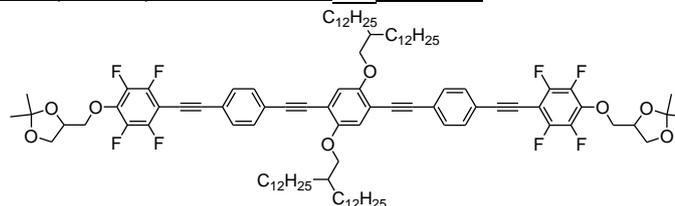
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 170 mg (0.11 mmol, 70% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₄H₁₂₂F₈O₈, *M* = 1530.90 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.49 (m, 8H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.16 (m, 84H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.55 (td, ³J_{F,F} = 10.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 3.2 Hz, Ar-F), -156.94 (td, ³J_{F,F} = 9.6 Hz, ⁴J_{F,F} = 2.6 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-dodecyltetradec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (CF₂₃₅₆12/12A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-12/12	135 mg, 0.12 mmol
14F₂₃₅₆	100 mg, 0.25 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	2.8 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.002 mmol

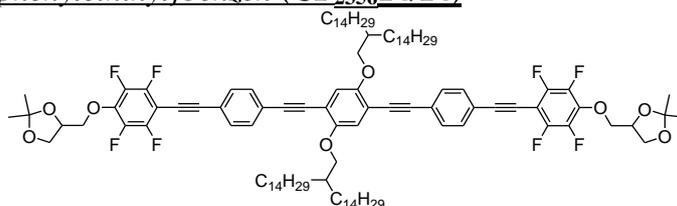
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 160 mg (0.10 mmol, 82% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₃₈F₈O₈, *M* = 1643.03 g/mol, Smp. 96 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.49 (m, 8H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, ²J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.93 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.12 (m, 100H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.53 (td, ³J_{F,F} = 10.0 Hz, ⁴J_{F,F} = 3.1 Hz, Ar-F), -156.94 (td, ³J_{F,F} = 10.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 3.1 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-tetradecylhexadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (CF₂₃₅₆14/14)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-14/14	120 mg, 0.10 mmol
14F₂₃₅₆	85 mg, 0.21 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	3.5 mg, 0.003 mmol
CuI	0.4 mg, 0.002 mmol

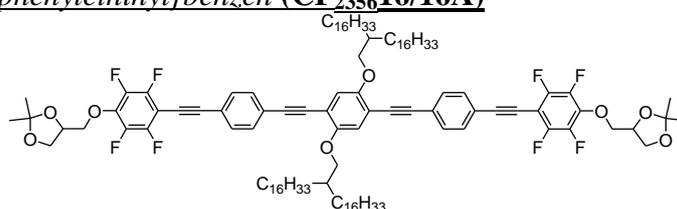
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 160 mg (0.09 mmol, 91% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₅₄F₈O₈, M = 1755.15 g/mol, Smp. 93 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.49 (m, 8H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 4.51 – 4.43 (m, 2H, -OCH-), 4.35 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.29 – 4.22 (m, 2H, -OCH₂-), 4.20 – 4.15 (m, 2H, -OCH₂-), 4.01 – 3.94 (m, 4H, -OCH₂-), 3.94 – 3.90 (m, 2H, -OCH₂-), 1.93 – 1.81 (m, 2H, -CH-), 1.73 – 1.01 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.27 – -137.57 (m, Ar-F), -156.73 – -156.98 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (CF₂₃₅₆16/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-16/16	200 mg, 0.15 mmol
14F₂₃₅₆	123 mg, 0.30 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	3.1 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

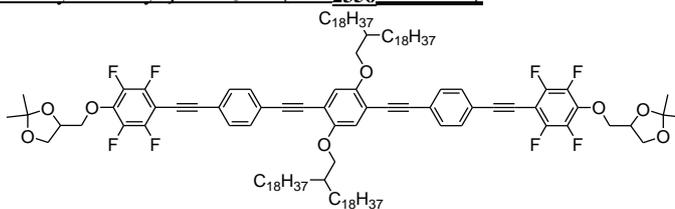
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 254 mg (0.14 mmol, 91% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₈H₁₇₀F₈O₈, M = 1867.28 g/mol, Smp. 85 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.49 (m, 8H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 4.51 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J = 5.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.66 – 1.07 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.45 – -137.59 (m, Ar-F), -156.85 – -157.05 (m, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (CF₂₃₅₆18/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-18/18

110 mg, 0.08 mmol

14F₂₃₅₆

65 mg, 0.16 mmol

Triethylamin

50 mL

[Pd(PPh₃)₂Cl₂]

1.8 mg, 0.002 mmol

CuI

0.3 mg, 0.002 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

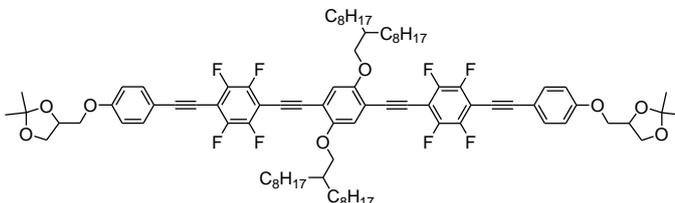
Ausbeute: 140 mg (0.07 mmol, 84% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₂₆H₁₈₆F₈O₈, *M* = 1979.40 g/mol, Smp. 78 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.49 (m, 8H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 4.50 – 4.42 (m, 2H, -OCH-), 4.33 (dd, ³*J*_{H,H} = 10.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.24 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.16 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.96 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.91 (d, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.12 (m, 38H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.45 – -137.57 (m, Ar-*F*), -156.84 – -156.99 (m, Ar-*F*) ppm.

innenfluorierte Verbindungen – CF'₂₃₅₆m/mA

1,4-Di(2-octyldec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}benzen (CF'₂₃₅₆8/8A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-8/8

152 mg, 0.18 mmol

19F'₂₃₅₆

152 mg, 0.38 mmol

Triethylamin

50 mL

[Pd(PPh₃)₂Cl₂]

3.8 mg, 0.005 mmol

CuI

0.7 mg, 0.004 mmol

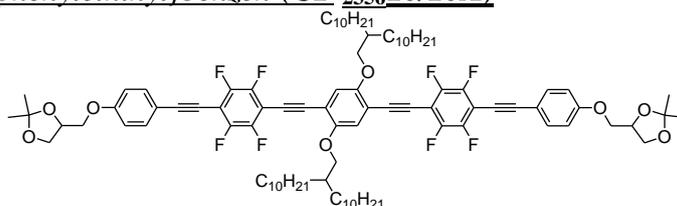
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 250 mg (0.18 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₈₆H₁₀₆F₈O₈, *M* = 1418.78 g/mol, Smp. 183 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.03 (s, 2H, Ar-*H*), 6.98 – 6.89 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.09 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.7 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.99 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.60 – 1.13 (m, 68H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -136.96 – -137.11 (m, Ar-*F*), -137.58 – -137.76 (m, Ar-*F*) ppm.

1,4-Di(2-Decyldodec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF'₂₃₅₆10/10A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-10/10

159 mg, 0.18 mmol

19F'₂₃₅₆

154 mg, 0.38 mmol

Triethylamin

50 mL

[Pd(PPh₃)₄]

6.2 mg, 0.005 mmol

CuI

0.7 mg, 0.004 mmol

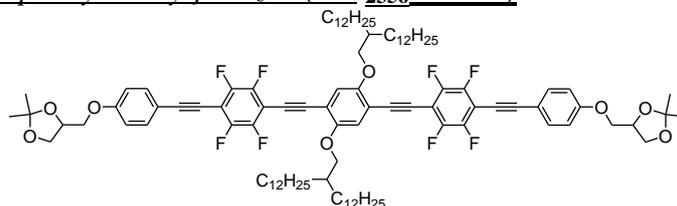
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 250 mg (0.16 mmol, 91% d. Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C₉₄H₁₂₂F₈O₈, *M* = 1530.90 g/mol, Smp. 154 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.03 (s, 2H, Ar-*H*), 6.97 – 6.90 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.95 – 3.89 (m, 6H, –OCH₂–), 1.90 – 1.79 (m, 2H, –CH–), 1.59 – 1.16 (m, 84H, –CH₂–, –CH₃), 0.86 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.03 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.5 Hz, Ar-*F*), -137.67 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.6 Hz, Ar-*F*) ppm.

1,4-Di(2-dodecyltetradec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl]benzen (CF'₂₃₅₆12/12A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-12/12

163 mg, 0.15 mmol

19F'₂₃₅₆

128 mg, 0.32 mmol

Triethylamin

50 mL

[Pd(PPh₃)₄]

5.2 mg, 0.005 mmol

CuI

0.6 mg, 0.003 mmol

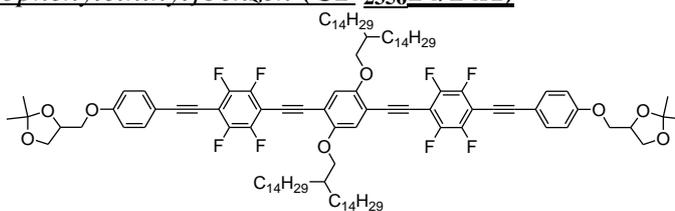
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 230 mg (0.14 mmol, 93% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₃₈F₈O₈, *M* = 1643.03 g/mol, Smp. 140 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.52 (m, 4H, Ar-*H*), 7.05 (s, 2H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, –OCH–), 4.20 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.11 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.00 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.97 – 3.89 (m, 6H, –OCH₂–), 1.88 – 1.81 (m, 2H, –CH–), 1.60 – 1.18 (m, 100H, –CH₂–, –CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.01 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.5 Hz, Ar-*F*), -137.65 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 11.5 Hz, Ar-*F*) ppm.

1,4-Di(2-tetradecylhexadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}benzen (CF'₂₃₅₆14/14A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-14/14	180 mg, 0.15 mmol
19F'₂₃₅₆	128 mg, 0.32 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.2 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

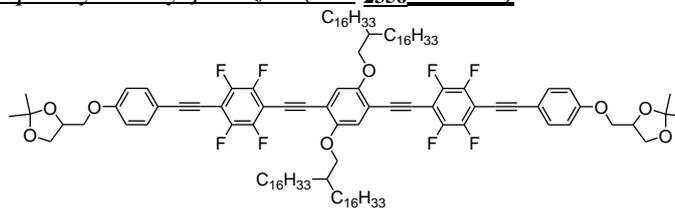
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 250 mg (0.14 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₅₄F₈O₈, *M* = 1755.15 g/mol, Smp. 134 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Ar-H), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.48 (m, 2H, –OCH–), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.11 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.00 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.96 – 3.90 (m, 6H, –OCH₂–), 1.90 – 1.81 (m, 2H, –CH–), 1.59 – 1.13 (m, 116H, –CH₂–, –CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.01 (dd, ³J_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.5 Hz, Ar-F), -137.64 (dd, ³J_{F,F} = 22.0 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.3 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}benzen (CF'₂₃₅₆16/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-16/16	176 mg, 0.13 mmol
19F'₂₃₅₆	113 mg, 0.28 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	2.9 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

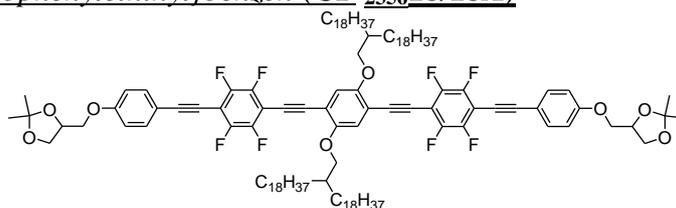
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 240 mg (0.13 mmol, 99% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₈H₁₇₀F₈O₈, *M* = 1867.28 g/mol, Smp. 133 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.46 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.96 – 3.87 (m, 6H, –OCH₂–), 1.89 – 1.80 (m, 2H, –CH–), 1.58 – 1.14 (m, 132H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -137.02 (dd, ³J_{F,F} = 21.7 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.4 Hz, Ar-F), -137.65 (dd, ³J_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.6 Hz, Ar-F) ppm.

1,4-Di(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethinyl]benzen (CF' 2356/18/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-18/18	110 mg, 0.08 mmol
19F' 2356	65 mg, 0.16 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	1.8 mg, 0.002 mmol
CuI	0.3 mg, 0.002 mmol

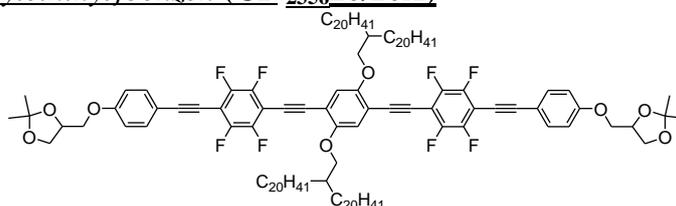
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 110 mg (0.05 mmol, 66% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₂₆H₁₈₆F₈O₈, *M* = 1979.40 g/mol, Smp. 124 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.03 (s, 2H, Ar-*H*), 6.96 – 6.90 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.96 – 3.87 (m, 6H, –OCH₂–), 1.92 – 1.79 (m, 2H, –CH–), 1.66 – 1.11 (m, 88H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -136.91 – -137.12 (m, Ar-*F*), -137.51 – -137.78 (m, Ar-*F*) ppm.

1,4-Di(2-eicosyldocos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethinyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethinyl]benzen (CF' 2356/20/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-20/20	60 mg, 0.04 mmol
19F' 2356	33 mg, 0.08 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	1.0 mg, 0.001 mmol
CuI	0.2 mg, 0.001 mmol

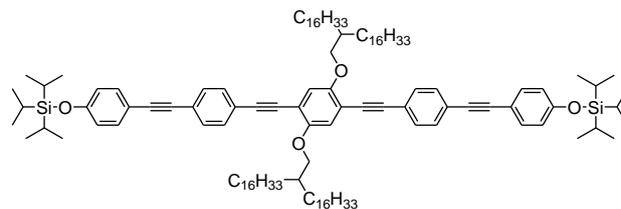
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 74 mg (0.03 mmol, 88% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₃₄H₂₀₂F₈O₈, *M* = 2091.53 g/mol, Smp. 114 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.03 (s, 2H, Ar-*H*), 6.96 – 6.89 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.94 – 3.88 (m, 6H, –OCH₂–), 1.90 – 1.78 (m, 2H, –CH–), 1.60 – 1.05 (m, 164H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, –CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -137.02 (dd, ³J_{F,F} = 21.9 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.5 Hz, Ar-*F*), -137.65 (dd, ³J_{F,F} = 21.8 Hz, ⁴J_{F,F} = 11.6 Hz), Ar-*F* ppm.

f) Acetonide der Ethylenoxid-Derivate C_xH_{16/16}**1,4-Di(hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (22H16/16)**

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:****9-16/16**

1.00 g, 0.76 mmol

15H

0.56 g, 1.60 mmol

Triethylamin

50 mL

[Pd(PPh₃)₄]

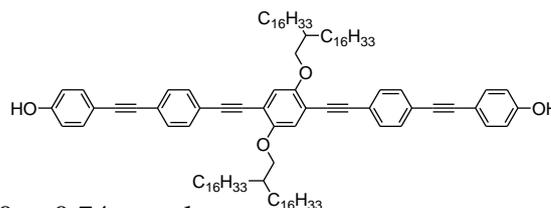
27.0 mg, 0.023 mmol

CuI

3.0 mg, 0.015 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: EE/*n*-Hexan = 1:9)**Ausbeute:** 1.30 g (0.70 mmol, 97% d. Th.), gelber Feststoff**Analytik:** C₁₂₄H₁₉₈O₄Si₂, *M* = 1807.48 g/mol, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.44 (m, 8H, Ar-*H*), 7.43 – 7.36 (m, 4H, Ar-*H*), 6.99 (s, 2H, Ar-*H*), 6.90 – 6.82 (m, 4H, Ar-*H*), 3.90 (d, ³*J*_{H,H} = 5.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.67 – 1.19 (m, 126H, -CH-, -CH₂-), 1.11 (d, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 36H, -CH(CH₃)₂), 0.87 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.**1,4-Di(hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-(4-hydroxyphenylethynyl)phenylethynyl]benzen (24H16/16)**

Die Verbindung wurde gemäß AAV 4b dargestellt.

**Ansatzgrößen:****22H16/16**

1.30 g, 0.74 mmol

Bu₄NF

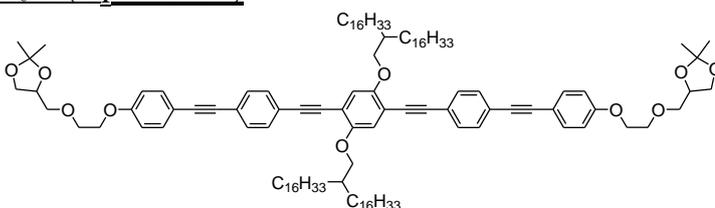
0.46 g, 1.70 mmol

THF

50 mL

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 0.38 g (0.25 mmol, 36% d. Th.), gelber Feststoff**Analytik:** C₁₀₆H₁₅₈O₄, *M* = 1495.22 g/mol, Smp. 122 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.37 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.87 – 6.78 (m, 4H, Ar-*H*), 4.84 (s, 2H, -OH), 3.90 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.61 – 1.07 (m, 120H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.**1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(3-oxa-4-(5,6-isopropyliden-3-oxahexyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (C₁H16/16A)**

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:****24H16/16**

80 mg, 0.05 mmol

20₁

27 mg, 0.10 mmol

Kaliumcarbonat

38 mg, 0.28 mmol

DMF

30 mL

Bu₄NI

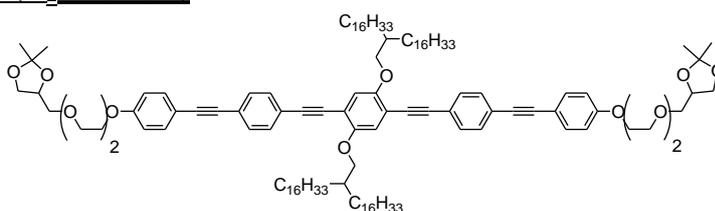
Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 80 mg (0.04 mmol, 83% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₂₂H₁₈₆O₁₀, M = 1811.40 g/mol, Smp. 113 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.37 – 4.26 (m, 2H, -OCH-), 4.15 (t, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 4H, -OCH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.85 (m, 6H, -OCH₂-), 3.76 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.66 (dd, ³J_{H,H} = 10.1, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.59 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.93 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.71 – 1.03 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(8,9-isopropyliden-3,6-dioxanonyloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (C₂H16/16A)

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:****24H16/16**

80 mg, 0.06 mmol

20₂

33 mg, 0.12 mmol

Kaliumcarbonat

39 mg, 0.28 mmol

DMF

20 mL

Bu₄NI

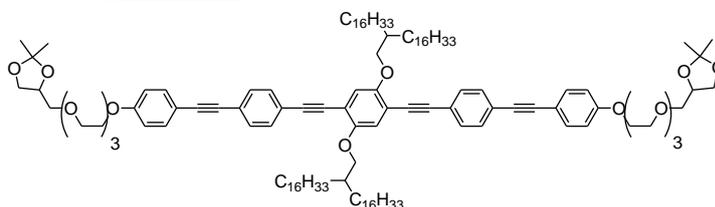
Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 50 mg (0.03 mmol, 55% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₂₆H₁₉₄O₁₂, M = 1899.46 g/mol, Smp. 89 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.34 – 4.25 (m, 2H, -OCH-), 4.18 – 4.12 (m, 4H, -OCH₂-), 4.05 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.84 (m, 8H, -OCH₂-), 3.78 – 3.66 (m, 10H, -OCH₂-), 3.60 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.52 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.92 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.75 – 1.04 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(11,12-isopropyliden-3,6,9-trioxadodecyl-oxo)phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (C₃H16/16A)

Synthese gemäß AAV 1.

**Ansatzgrößen:****24H16/16**

80 mg, 0.06 mmol

20₃

38 mg, 0.12 mmol

Kaliumcarbonat

38 mg, 0.28 mmol

DMF

20 mL

Bu₄NI

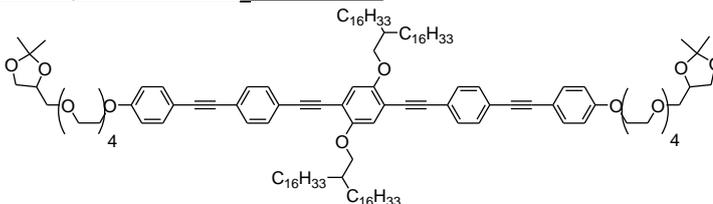
Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)**Ausbeute:** 90 mg (0.05 mmol, 85% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{130}H_{202}O_{14}$, $M = 1987.51$ g/mol, Smp. 83 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.34 – 4.24 (m, 2H, -OCH-), 4.20 – 4.12 (m, 4H, -OCH₂-), 4.05 (dd, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.85 (m, 8H, -OCH₂-), 3.79 – 3.62 (m, 18H, -OCH₂-), 3.58 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.50 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.92 – 1.81 (m, 2H, -CH-), 1.71 – 1.14 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.86 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(14,15-isopropyliden-3,6,9,12-tetraoxapentadecyloxy)phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (C₄H16/16A)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

24H16/16	80 mg, 0.06 mmol
20₄	43 mg, 0.12 mmol
Kaliumcarbonat	38 mg, 0.28 mmol
DMF	25 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

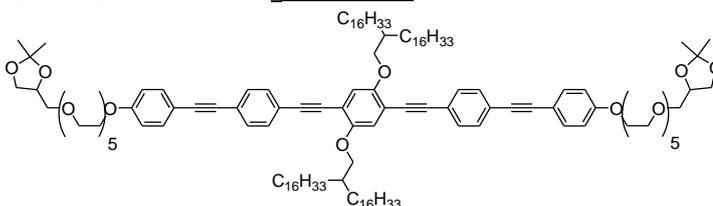
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 70 mg (0.03 mmol, 63% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: $C_{134}H_{210}O_{16}$, $M = 2075.56$ g/mol, Smp. 88 °C, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 – 7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.33 – 4.26 (m, 2H, -OCH-), 4.18 – 4.14 (m, 4H, -OCH₂-), 4.06 (dd, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.86 (m, 8H, -OCH₂-), 3.78 – 3.63 (m, 26H, -OCH₂-), 3.59 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.51 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.92 – 1.83 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.06 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(17,18-isopropyliden-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadecyloxy)phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (C₅H16/16A)

Synthese gemäß AAV 1.



Ansatzgrößen:

24H16/16	80 mg, 0.06 mmol
20₅	48 mg, 0.12 mmol
Kaliumcarbonat	38 mg, 0.28 mmol
DMF	20 mL
Bu ₄ NI	Spatelspitze

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: $CHCl_3$)

Ausbeute: 110 mg (0.05 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

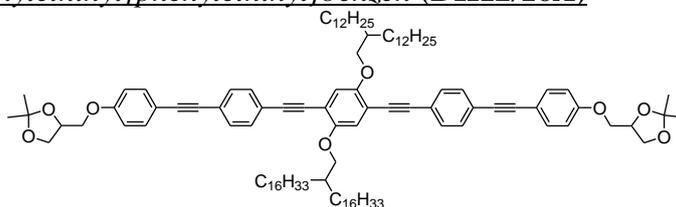
Analytik: $C_{138}H_{218}O_{18}$, $M = 2163.61$ g/mol, Smp. 83 °C, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.92 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.32 – 4.24 (m, 2H, -OCH-), 4.19 – 4.12 (m, 4H, -OCH₂-), 4.05 (dd, $^3J_{H,H} = 8.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.84 (m, 8H, -OCH₂-), 3.78 – 3.62 (m, 34H, -OCH₂-), 3.58 (dd,

$^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.49 (dd, $^3J_{H,H} = 10.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.92 – 1.79 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.71 – 1.14 (m, 132H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$) ppm.

g) Acetonide der Verbindungen DHm/n

1-(2-Dodecyltetradec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH12/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-12/16	186 mg, 0.16 mmol
14H	108 mg, 0.32 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.5 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

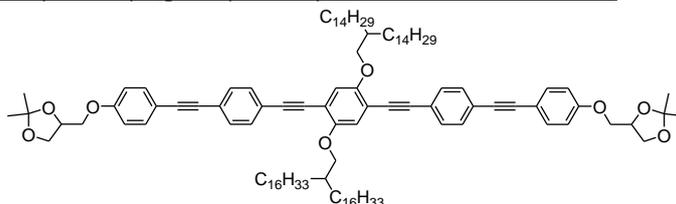
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 230 mg (0.14 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, *M* = 1611.23 g/mol, Smp. 98 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.45 (m, 2H, $-\text{OCH}-$), 4.18 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.97 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.94 – 3.88 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90 – 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.63 – 1.16 (m, 116H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.86 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$) ppm.

1-(2-Tetradecylhexadec-1-yloxy)-4-(2-hexadecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropylidene-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH14/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-14/16	180 mg, 0.11 mmol
14H	75 mg, 0.23 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	3.8 mg, 0.003 mmol
CuI	0.4 mg, 0.002 mmol

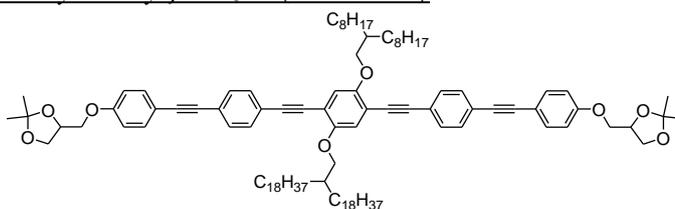
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 160 mg (0.10 mmol, 87% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, *M* = 1667.29 g/mol, Smp. 103 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.42 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, $-\text{OCH}-$), 4.18 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.97 (dd, $^3J_{H,H} = 9.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.94 – 3.87 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 1.94 – 1.79 (m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.61 – 1.10 (m, 124H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH8/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-8/18	179 mg, 0.16 mmol
14H	114 mg, 0.34 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	5.5 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

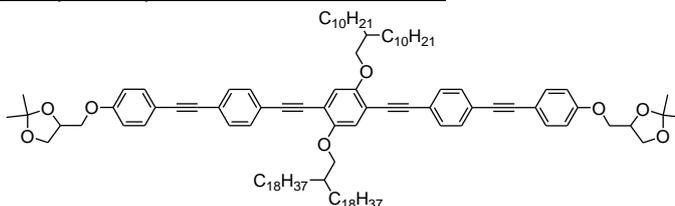
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 230 mg (0.15 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₅₄O₈, M = 1555.16 g/mol, Smp. 92 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.17 (m, 108H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-octadecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH10/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-10/18	280 mg, 0.23 mmol
14H	162 mg, 0.49 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	7.9 mg, 0.007 mmol
CuI	0.9 mg, 0.005 mmol

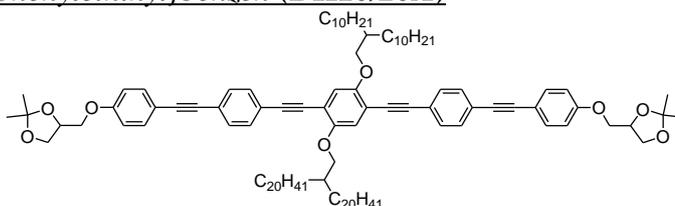
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 350 mg (0.22 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, M = 1611.23 g/mol, Smp. 96 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.40 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.71 – 1.05 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-eicosyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH10/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-10/10	176 mg, 0.14 mmol
14H	100 mg, 0.30 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.5 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

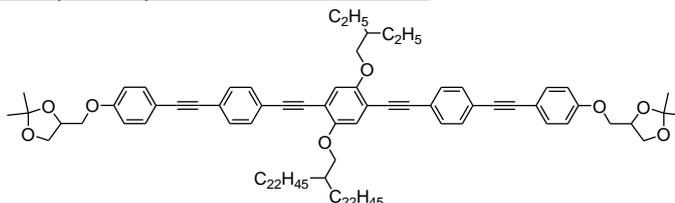
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 210 mg (0.13 mmol, 90% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, *M* = 1667.29 g/mol, Smp. 92 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.41 (m, 12H, Ar-*H*), 6.99 (s, 2H, Ar-*H*), 6.92–6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ²*J*_{H,H} = 8.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ²*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ²*J*_{H,H} = 9.6 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.93 – 3.87 (m, 6H, –OCH₂–), 1.92 – 1.78 (m, 2H, –CH–), 1.63 – 1.10 (m, 124H, –CH₂–, –CH₃), 0.87 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃), 0.86 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm.

1-(2-Ethylbut-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (DH2/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-2/22	185 mg, 0.16 mmol
14H	116 mg, 0.35 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.5 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

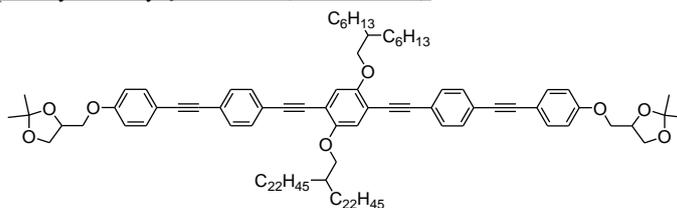
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 0.24 g (0.16 mmol, 96% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₄₆O₈, *M* = 1499.10 g/mol, Smp. 128 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.44 (m, 12H, Ar-*H*), 7.01 (s, 2H, Ar-*H*), 6.92 – 6.88 (m, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.95 – 3.88 (m, 6H, –OCH₂–), 1.90 – 1.82 (m, 2H, –CH–), 1.66 – 1.10 (m, 100H, –CH₂–, –CH₃), 0.98 (t, ³*J*_{H,H} = 7.5 Hz, 6H, –CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, –CH₃) ppm.

1-(2-Hexyloct-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH6/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-6/22	270 mg, 0.24 mmol
14H	166 mg, 0.50 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	8.3 mg, 0.007 mmol
CuI	0.9 mg, 0.005 mmol

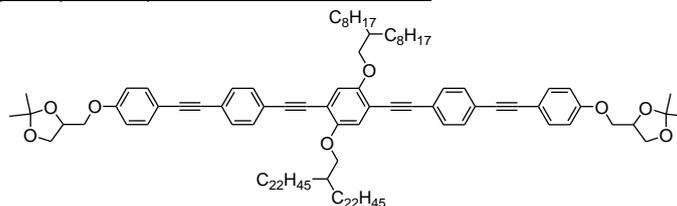
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 260 mg (0.16 mmol, 98% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, *M* = 1611.23 g/mol, Smp. 146 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.44 (m, 12H, Ar-*H*), 7.01 (s, 2H, Ar-*H*), 6.94 – 6.88 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, –OCH–), 4.19 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.95 – 3.88 (m, 6H, –OCH₂–), 1.94 – 1.81 (m, 2H, –CH–), 1.67 – 1.12 (m, 116H, –CH₂–, –CH₃), 0.95 – 0.83 (m, ³*J*_{H,H} = 7.4 Hz, 12H, –CH₃) ppm.

1-(2-Octyldec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH8/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-8/22	270 mg, 0.22 mmol
14H	151 mg, 0.46 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	7.6 mg, 0.007 mmol
CuI	0.8 mg, 0.004 mmol

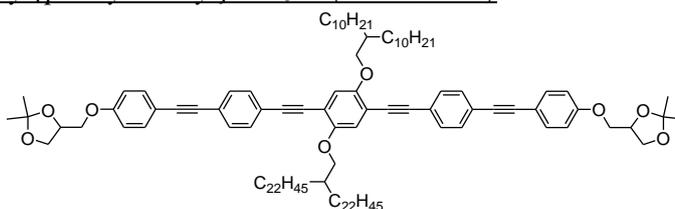
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 350 mg (0.21 mmol, 96% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, *M* = 1667.29 g/mol, Smp. 115 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 – 7.42 (m, 12H, Ar-*H*), 7.01 (s, 2H, Ar-*H*), 6.94 – 6.88 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.46 (m, 2H, –OCH–), 4.19 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.09 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.99 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.95 – 3.90 (m, 6H, –OCH₂–), 1.95 – 1.81 (m, 2H, –CH–), 1.68 – 1.15 (m, 124H, –CH₂–, –CH₃), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃) ppm.

1-(2-Decyldodec-1-yloxy)-4-(2-docosyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (DH10/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

13-10/22	110 mg, 0.08 mmol
14H	58 mg, 0.17 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	2.8 mg, 0.002 mmol
CuI	0.3 mg, 0.002 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

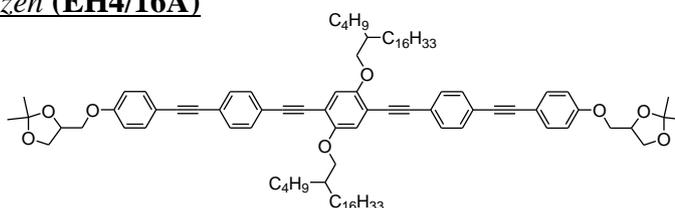
Ausbeute: 130 mg (0.08 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₈H₁₇₈O₈, *M* = 1723.35 g/mol, Smp. 111 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.43 (m, 12H, Ar-*H*), 6.99 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 – 6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ²J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 2H, -CH-), 1.61 – 1.14 (m, 132H, -CH₂-, -CH₃), 0.93 – 0.82 (m, 12H, -CH₃) ppm.

h) Acetonide der Verbindungen EHm/n

1,4-Di(2-butyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH4/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-4/16	254 mg, 0.26 mmol
14H	179 mg, 0.54 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	9.0 mg, 0.008 mmol
CuI	1.0 mg, 0.005 mmol

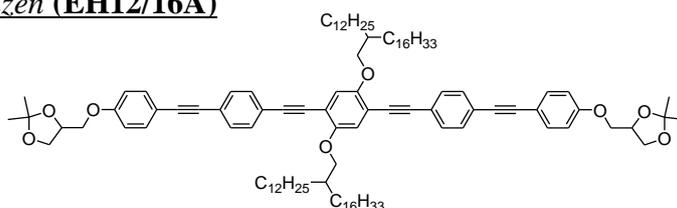
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 340 mg (0.25 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₄H₁₃₀O₈, *M* = 1386.98 g/mol, Smp. 146 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.44 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.94 – 6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.13 (m, 84H, -CH₂-, -CH₃), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-dodecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (EH12/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-12/16	80 mg, 0.07 mmol
14H	46 mg, 0.14 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	2.4 mg, 0.002 mmol
CuI	0.3 mg, 0.001 mmol

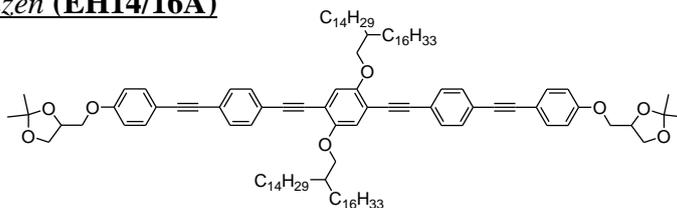
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 90 mg (0.06 mmol, 80% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, M = 1611.23 g/mol, Smp. 113 °C, **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.63 – 1.14 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-tetradecyloctadec-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (EH14/16A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-14/16	263 mg, 0.21 mmol
14H	150 mg, 0.45 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	7.2 mg, 0.006 mmol
CuI	0.8 mg, 0.004 mmol

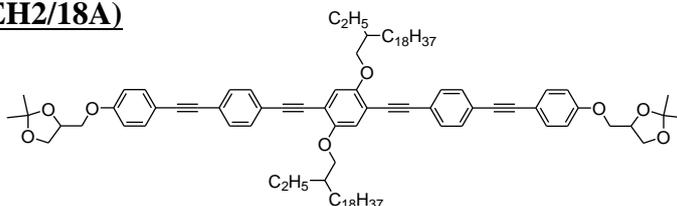
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 210 mg (0.13 mmol, 60% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, M = 1667.29 g/mol, Smp. 110 °C, **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.67 – 1.05 (m, 124H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-ethyleicos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzen (EH2/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-2/18	140 mg, 0.14 mmol
14H	100 mg, 0.30 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	4.8 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

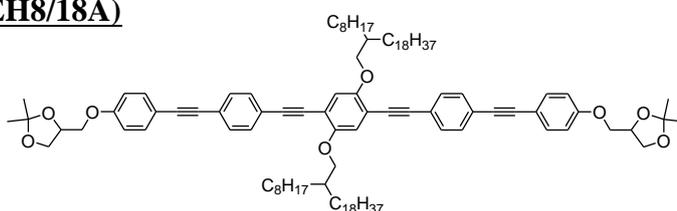
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 190 mg (0.14 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₄H₁₃₀O₈, M = 1386.98 g/mol, Smp. 152 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.96 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.93 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.87 – 1.75 (m, 2H, -CH-), 1.75 – 1.06 (m, 84H, -CH₂-, -CH₃), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-octyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH8/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

9-8/18	60 mg, 0.05 mmol
14H	37 mg, 0.11 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	1.7 mg, 0.002 mmol
CuI	0.2 mg, 0.001 mmol

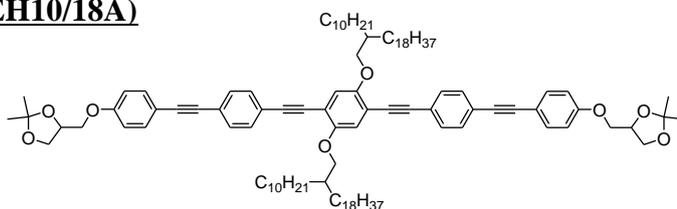
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 70 mg (0.04 mmol, 90% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₅₄O₈, M = 1555.16 g/mol, Smp. 97 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.63 – 1.12 (m, 108H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 7H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-decyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH10/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.

**Ansatzgrößen:**

9-10/18	90 mg, 0.07 mmol
14H	52 mg, 0.16 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	2.4 mg, 0.002 mmol
CuI	0.3 mg, 0.001 mmol

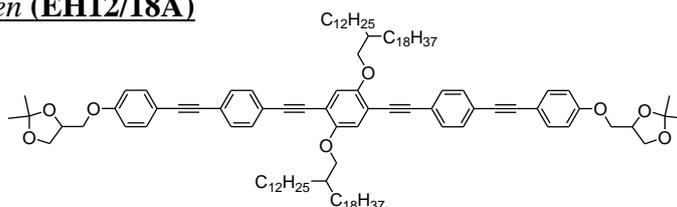
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 110 mg (0.07 mmol, 95% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, M = 1611.23 g/mol, Smp. 88 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.41 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -OCH-), 1.66 – 1.14 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-dodecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (EH12/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-12/18	225 mg, 0.18 mmol
14H	120 mg, 0.36 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.2 mg, 0.005 mmol
CuI	0.7 mg, 0.004 mmol

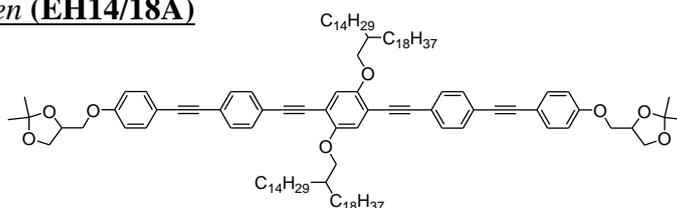
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 280 mg (0.17 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, M = 1667.29 g/mol, Smp. 105 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.95 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH-), 1.69 – 1.06 (m, 124H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-tetradecyleicos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (EH14/18A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-14/18	100 mg, 0.08 mmol
14H	50 mg, 0.17 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	2.7 mg, 0.002 mmol
CuI	0.3 mg, 0.002 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

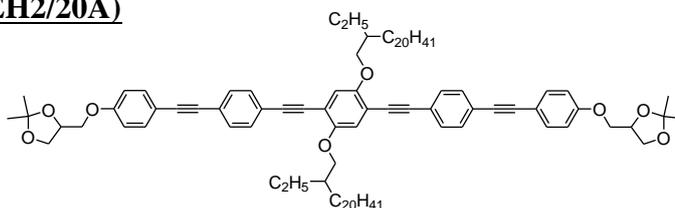
Ausbeute: 120 mg (0.07 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₈H₁₇₈O₈, M = 1723.35 g/mol, Smp. 100 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H,

–OCH₂–), 3.94 – 3.88 (m, 6H, –OCH₂–), 1.90 – 1.81 (m, 2H, –CH–), 1.60 – 1.18 (m, 132H, –CH₂–), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, –CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, –CH₃) ppm.

1,4-Di(2-ethyldocos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (EH2/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-2/20	148 mg, 0.14 mmol
14H	100 mg, 0.30 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	4.8 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

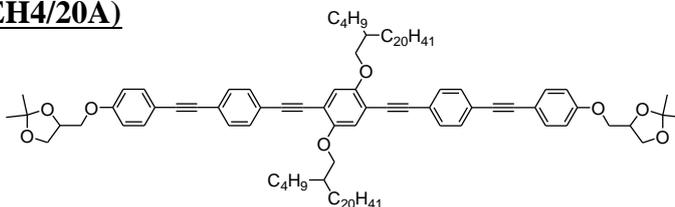
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 180 mg (0.12 mmol, 90% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₉₈H₁₃₈O₈, M = 1443.04 g/mol, Smp. 150 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.43 (m, 12H, Ar–H), 7.00 (s, 2H, Ar–H), 6.94 – 6.87 (m, 4H, Ar–H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.95 – 3.87 (m, 6H, –OCH₂–), 1.85 – 1.76 (m, 2H, –CH–), 1.68 – 1.10 (m, 92H, –CH₂–, –CH₃), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6H, –CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, –CH₃) ppm.

1,4-Di(2-butyldocos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl]benzen (EH4/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-4/20	140 mg, 0.13 mmol
14H	90 mg, 0.27 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	4.5 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.003 mmol

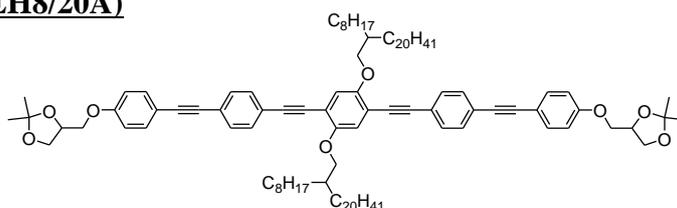
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 180 mg (0.12 mmol, 92% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₄₆O₈, M = 1499.10 g/mol, Smp. 125 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.42 (m, 12H, Ar–H), 6.99 (s, 2H, Ar–H), 6.93 – 6.84 (m, 4H, Ar–H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, –OCH–), 4.17 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, –OCH₂–), 3.94 – 3.88 (m, 6H, –OCH₂–), 1.91 – 1.79 (m, 2H, –CH–), 1.65 – 1.05 (m, 100H, –CH₂–, –CH₃), 0.93 – 0.83 (m, 12H, –CH₃) ppm.

1,4-Di(2-octyldocos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (EH8/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-8/20	186 mg, 0.16 mmol
14H	106 mg, 0.32 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.5 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

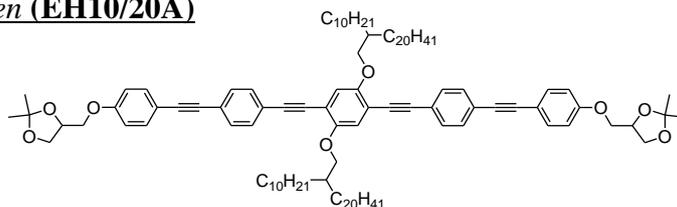
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 240 mg (0.15 mmol, 93% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, M = 1611.23 g/mol, Smp. 98 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ²J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.15 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-dodecyldocos-1-yoxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (EH10/20A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-10/20	188 mg, 0.15 mmol
14H	104 mg, 0.31 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	5.2 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

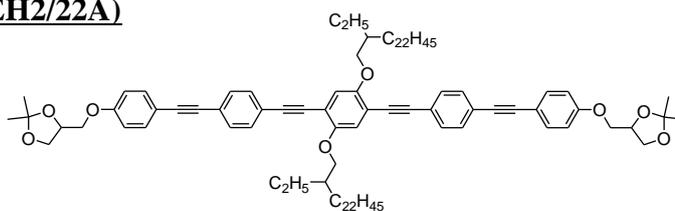
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 170 mg (0.10 mmol, 68% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, M = 1667.29 g/mol, Smp. 103 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.42 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.94 – 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.87 (m, 6H, -OCH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.63 – 1.16 (m, 124H, -CH₂-, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-ethyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH2/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-2/22	100 mg, 0.09 mmol
14H	64 mg, 0.19 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	3.1 mg, 0.003 mmol
CuI	0.3 mg, 0.002 mmol

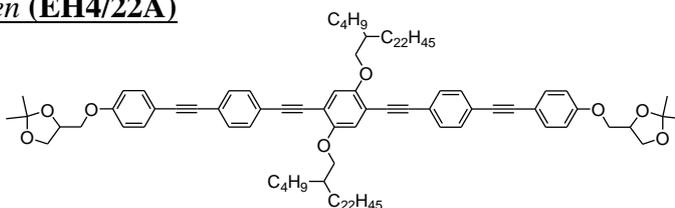
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 120 mg (0.08 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₄₆O₈, M = 1499.10 g/mol, Smp. 143 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.92 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.53 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.86 – 1.76 (m, 2H, -CH-), 1.64 – 1.16 (m, 100H, -CH₂-, -CH₃), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-butyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH4/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-4/22	140 mg, 0.12 mmol
14H	85 mg, 0.26 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	4.1 mg, 0.004 mmol
CuI	0.5 mg, 0.002 mmol

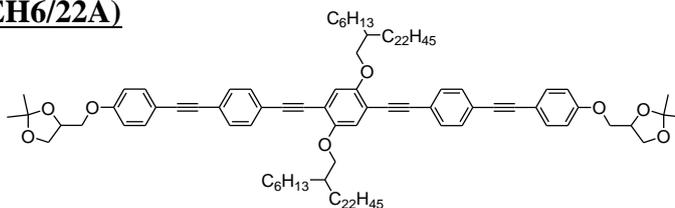
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 150 mg (0.10 mmol, 86% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₅₄O₈, M = 1555.16 g/mol, Smp. 104 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.92 – 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, -OCH-), 4.21 – 4.15 (m, 2H, -OCH₂-), 4.11 – 4.05 (m, 2H, -OCH₂-), 4.01 – 3.94 (m, 2H, -OCH₂-), 3.94 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.88 – 1.83 (m, 2H, -CH-), 1.62 – 1.19 (m, 108H, -CH₂-, -CH₃), 0.92 – 0.85 (m, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-hexyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis[4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl]benzen (EH6/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-6/22	204 mg, 0.17 mmol
---------------	-------------------

14H	120 mg, 0.36 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.0 mg, 0.005 mmol
CuI	0.6 mg, 0.003 mmol

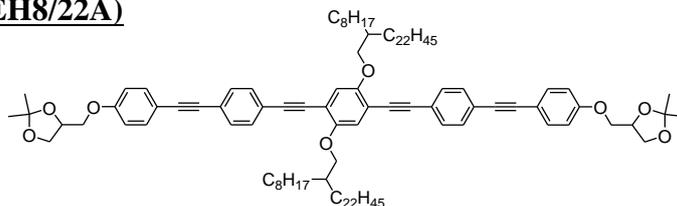
Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 240 mg (0.15 mmol, 88% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₆₂O₈, *M* = 1611.23 g/mol, Smp. 108 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.38 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 – 6.86 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.21 – 4.14 (m, 2H, -OCH₂-), 4.10 – 4.05 (m, 2H, -OCH₂-), 4.00 – 3.86 (m, 8H, -OCH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.74 – 1.07 (m, 116H, -CH₂-, -CH₃), 0.95 – 0.85 (m, 12H, -CH₃) ppm.

1,4-Di(2-octyltetracos-1-yloxy)-2,5-bis{4-[4-(1,2-isopropyliden-1,2-dihydroxyprop-3-yloxy)-phenylethinyl]phenylethinyl}benzen (EH8/22A)

Darstellung gemäß AAV 2.



Ansatzgrößen:

9-8/22	230 mg, 0.18 mmol
14H	127 mg, 0.38 mmol
Triethylamin	50 mL
[Pd(PPh ₃) ₄]	6.2 mg, 0.005 mmol
CuI	0.7 mg, 0.004 mmol

Reinigung: säulenchromatographische Reinigung (Eluent: CHCl₃)

Ausbeute: 280 mg (0.17 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik: C₁₁₄H₁₇₀O₈, *M* = 1667.29 g/mol, Smp. 99 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.43 (m, 12H, Ar-*H*), 7.00 (s, 2H, Ar-*H*), 6.93 – 6.87 (m, 4H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, -OCH-), 4.18 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.95 – 3.88 (m, 6H, -OCH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 2H, -CH-), 1.65 – 1.14 (m, 124H, -CH₂-, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

Publikationsliste

Publikationen mit Hauptautorenschaft

- 1) M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, “Transition from nematic to gyroid-type cubic soft self-assembly by side chain engineering of π -conjugated sticky rods”, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381–4392. DOI: 10.1039/C7SM00793K.
- 2) M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, “Formation of a Cubic Liquid Crystalline Nanostructure with π -Conjugated Fluorinated Rods on the Gyroid Minimal Surface”, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7196–7200. DOI: 10.1002/chem.20170 0905.
- 3) M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, “Emergence of tilt in square honeycomb liquid crystals”, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676–4680. DOI: 10.1039/C7SM00776K.
- 4) S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, “Effects of Lateral and Terminal Chains of X-Shaped Bolapolyphiles with Oligo(phenylene ethynylene) Cores on Self-Assembly Behaviour. Part 1: Transition between Amphiphilic and Polyphilic Self-Assembly in the Bulk”, *Polymers* **2017**, *9* (10), 471. DOI: 10.3390/polym9100471.

Publikationen mit Co-Autorenschaft

- 1) M. Alaasar, M. Prehm, M. Poppe, M. Nagaraj, J. K. Vij, C. Tschierske, “Development of polar order and tilt in lamellar liquid crystalline phases of a bent-core mesogen”, *Soft Matter* **2014**, *10*, 5003–5016. DOI: 10.1039/C4SM00593G.
- 2) S. P. Sreenilayam, Y. P. Panarin, J. K. Vij, V. P. Panov, A. Lehmann, M. Poppe, M. Prehm, C. Tschierske, “Spontaneous helix formation in non-chiral bent-core liquid crystals with fast linear electro-optic effect”, *Nature Communications* **2016**, *7*, 11369. DOI: 10.1038/ncomms11369.
- 3) H. Ocak, M. Poppe, B. Belgin-Eran, G. Karanlik, M. Prehm, C. Tschierske, “Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes”, *Soft Matter* **2016**, *12*, 7405–7422. DOI: 10.1039/C6SM00960C.
- 4) S. P. Sreenilayam, Y. P. Panarin, J. K. Vij, A. Lehmann, M. Poppe, C. Tschierske, “Development of ferroelectricity and helicity in the smectic phases of 4-cyanoresorcinol derived achiral bent core liquid crystals with long terminal alkyl chains”, *Phys. Rev. Materials* **2017**, *1*, 035604. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.035604.
- 5) S. Werner, J. Ebenhan, M. Poppe, S. Poppe, H. Ebert, C. Tschierske, K. Bacia, “Effects of Lateral and Terminal Chains of X-Shaped Bolapolyphiles with Oligo(phenylene ethynylene) Cores on Self-Assembly Behavior. Part 2: Domain Formation by Self-Assembly in Lipid Bilayer Membranes”, *Polymers* **2017**, *9* (10), 476. DOI: 10.3390/polym9100476.

Konferenz- und Workshopbeiträge

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- 1) M. Poppe, M. Prehm, F. Liu, C. Tschierske, *X-shaped bolapolyphiles with fluorinated core units*, 13th European Conference on Liquid Crystals, **2015**, Manchester, Vortrag O13.
- 2) M. Poppe, M. Prehm, S. Poppe, F. Liu, C. Tschierske, *Columnar and cubic mesophases formed by X-shaped Bolapolyphiles*, 26th International Liquid Crystal Conference, **2016**, Kent (OH, USA), Vortrag BO 25.
- 3) M. Poppe, M. Prehm, S. Poppe, F. Liu, C. Tschierske, *From X-shaped to star-shaped bolapolyphiles*, 2nd Joint German British Liquid Crystal Conference, **2017**, Würzburg, Vortrag O13.

Posterbeiträge

- 1) M. Poppe, A. Lehmann, M. Prehm, G. Tamba, A. Eremin, C. Tschierske, *4-Cyano-resorcinol derived bent-core mesogens with different wing groups*, 41. German Conference on Liquid Crystals, **2014**, Magdeburg, Poster P20.
- 2) M. Poppe, A. Lehmann, M. Prehm, G. Tamba, A. Eremin, C. Tschierske, *Transition from non-tilted to tilted polar smectic phases in non-symmetric 4-cyanoresorcinol derived bent-core mesogens*, 25th International Liquid Crystal Conference, **2014**, Dublin, Poster 3.086.
- 3) M. Poppe, S. Werner, M. Prehm, F. Liu, K. Bacia, C. Tschierske, *Bolapolyphiles with liquid crystalline and membrane modifying properties*, 42nd German Liquid Crystal Conference, **2015**, Stuttgart, Poster P27.
- 4) M. Poppe, M. Prehm, S. Poppe, F. Liu, C. Tschierske, *X-shaped bolapolyphiles with lateral non symmetric branched alkyl chains*, 26th International Liquid Crystal Conference, **2016**, Kent (OH, USA), Poster P-1-12.

Vorträge im Rahmen der FOR 1145

- 1) M. Poppe, *Structure Variations at Bolapolyphiles: Part II*, 7th Workshop of the FOR 1145, **2013**, Tharandt.
- 2) M. Poppe, *Bolapolyphiles with branched alkyl chains*, 8th Workshop of the FOR 1145, **2014**, Meißen.
- 3) M. Poppe, *Bolapolyphiles with non symmetric lateral alkyl chains – from triangular to square structures*, 9th Workshop of the FOR 1145, **2014**, Osterfeld.
- 4) M. Poppe, *Core fluorinated Bolapolyphiles*, 10th Workshop of the FOR 1145, **2015**, Michendorf.
- 5) M. Poppe, *Bolaamphiphiles with cubic phases*, 11th Workshop of the FOR 1145, **2015**, Halle.
- 6) M. Poppe, *Development of tilt and order in triangular and square honeycombs*, 12th Workshop of the FOR 1145, **2017**, Schkeuditz.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marco Poppe
Geburtsdatum	06.05.1990
Geburtsort	Nordhausen
Familienstand	ledig, keine Kinder
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Wohnanschrift	Große Steinstraße 10 06108 Halle (Saale)

Akademische Ausbildung

10/2013 – 04/2017	Promotionsstudent und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten TSCHERSKE
10/2011 – 09/2013	Masterstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg – Abschlussnote: 1.4
10/2008 – 09/2011	Bachelorstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg – Abschlussnote: 2.0

Schulbildung

08/2000 – 06/2008	Friedrich-Schiller-Gymnasium in Bleicherode, Thüringen
-------------------	--

Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse

Stipendien und Auszeichnungen

2014	Posterpreis (25 th International Liquid Crystal Conference)
2011	JACOB-VOLHARD-Stipendium

Betreute Abschlussarbeiten

2017	Matthias WAGNER, Masterarbeit, fachliche Betreuung
2016	Ohjin KWON, Masterarbeit, fachliche Betreuung
2015	Matthias WAGNER, Bachelorarbeit, fachliche Betreuung und Begutachtung

Halle (Saale), den 12.12.2018


.....

Eidesstattliche 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 wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt. Des Weiteren bestätige ich, dass ich mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben habe.

Halle (Saale), den 12.12.2018



Marco Poppe