

# Synthese lateral substituierter *bent-core* Mesogene

**Dissertation**

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

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
(Chemie, Physik und Mathematik)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Dipl.-Chem. Karina Geese  
geboren am 11.10.1981 Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. G. Mehl

Halle (Saale), den 16. August 2012

## Abstract

In the past fifteen years bent-core molecules became a major topic in liquid crystal research. Especially the interest in bent-core molecules forming nematic phases or even biaxial nematic phases increased strongly. Bent-core molecules are low molecular weight materials, providing molecular biaxiality due to the bend in the rigid molecular frame. Therefore bent-core mesogens with nematic biaxial phases are promising candidates for fast switching device applications.

One target of this work is to design bent-core molecules which avoid smectic phase formation and may form nematic phases instead. Hence bent-core molecules with different lateral groups were synthesized, which should separate the aromatic cores of the molecules and could inhibit the formation of layer structures. Cyano-, 4-cyanophenyl and alkyl chains of different lengths were used as lateral groups attached outside of the bend. Additionally alkyl chains of different lengths were also used as lateral groups attached in bay position of the bent molecules.

Further modifications were done by introduction of terminal siloxane groups and substitution of benzene rings by fluorine and the exchange of benzene by thiophene rings.

The mesophase behaviour of the synthesized compounds was investigated by means of polarization microscopy, differential scanning calorimetry, electrooptical experiments and X-ray scattering. Electron density maps were calculated from X-ray data.

Although these mesogens do not form biaxial nematic phases, uniaxial nematic phases and nematic phases with cybotactic groups were achieved, as well as several interesting modulated smectic, columnar phases and a novel columnar phase with an additional electron density modulation.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation.....</b>	<b>1</b>
1.1	Der flüssigkristalline Zustand.....	1
1.2	<i>Bent-core</i> Mesogene.....	2
1.3	Uniaxiale und biaxiale nematische Phase.....	5
1.4	Thiophenbasierte <i>bent-core</i> Mesogene.....	8
1.5	Zielstellung.....	8
<b>2</b>	<b>Synthese.....</b>	<b>11</b>
2.1	Veresterungsreaktion der bivalenten Phenole mit den Carbonsäure-Derivaten.....	11
2.2	Synthese der bivalenten Phenol-Derivate.....	12
2.2.1	Synthese des 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril <b>B</b> .....	12
2.2.2	Synthese von 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril <b>C</b> .....	13
2.2.3	Synthese der <i>m</i> -Terphenyl-4,4''-diole <b>D.On</b> und <b>F.On</b> .....	14
2.2.4	Synthese des 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diols <b>G.12</b> .....	15
2.2.5	Synthese des 4-Hexylresorcins <b>E.6</b> .....	16
2.3	Synthese der rigiden Einheiten.....	17
2.3.1	Synthese der 4-[4-Alkyl(oxy)-benzoyloxy]benzoesäuren.....	17
2.3.2	Thiophenbasierte Carbonsäuren.....	18
2.4	Hydrosilylierung.....	19
<b>3</b>	<b>Methoden zur Untersuchung mesogener Eigenschaften .....</b>	<b>21</b>
3.1	Polarisationsmikroskopie.....	21
3.2	Kalorimetrische Untersuchungen.....	21
3.3	Röntgenbeugungsexperimente und Elektronendichtekarten.....	22
3.4	Bestimmung der Moleküllängen.....	24
3.5	Elektrooptische Untersuchungen polarer Mesophasen.....	25
<b>4</b>	<b>Eigenschaften der Zielverbindungen .....</b>	<b>26</b>
4.1	Cyanosubstituierte <i>bent-core</i> Moleküle.....	26
4.1.1	Thiophenhaltige 4-Cyanoresorcinol-Derivate <b>A</b> .....	26
4.1.2	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bisbenzoate <b>B</b> .....	30
4.1.3	4'-Cyano-3'-fluor-biphenyl-2,4-diyl-bisbenzoat <b>C</b> .....	35

---

4.2	<i>Bent-core</i> Moleküle mit Alkylsubstitution auf der konvexen Seite .....	37
4.2.1	4-Hexylresorcinol-bisbenzoat <b>E.6</b> .....	37
4.2.2	4'-Alkoxy- <i>m</i> -Terphenyle <b>D.On</b> .....	38
4.3	<i>Bent-core</i> Molekül mit Alkylsubstitution auf der konvexen Seite und terminalen Oligosiloxaneinheiten.....	61
4.4	<i>Bent-core</i> Moleküle mit Alkylsubstitution auf der konkaven Seite .....	65
4.4.1	2'-Alkyloxy- <i>m</i> -Terphenyle <b>F.On</b> .....	65
4.5	3,4'-substituiertes Biphenylderivat <b>G.12</b> .....	82
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>90</b>
6.1	Allgemeine Abgaben.....	90
6.2	Untersuchung der Schaltbarkeit im elektrischen Feld .....	91
6.3	Chemikalien .....	91
6.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....	92
6.4.1	Veresterung.....	92
6.4.2	WILLIAMSON - Ethersynthese .....	93
6.4.3	Einführen der Benzylschutzgruppe .....	94
6.4.4	Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe .....	94
6.4.5	Darstellung der Benzenboronsäuren.....	94
6.4.6	SUZUKI – Kupplung .....	95
6.4.7	Oxidation der Aldehyde.....	95
6.4.8	Abspalten der Methylschutzgruppe mittels Bortribromid .....	96
6.4.9	Hydrosilylierung .....	96
6.5	Synthese und analytische Daten von 4-Cyanoresorcinol-bisbenzoate <b>A</b> .....	97
6.5.1	4-Cyano-1,3-phenylen-bis-[5-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – <b>A-Bth6</b> .....	97
6.5.2	4-Cyano-3-[4-(4-hexylphenoxybenzoyloxy)-phenylen-[4-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoat] – <b>A-2</b> .....	97
6.6	Synthese und analytische Daten der 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bisbenzoate <b>B</b> .....	98
6.6.1	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>B-BzO8</b> .....	98
6.6.2	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoat] – <b>B-Bz8</b> ....	99

6.6.3	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] – <b>B-Bz12</b> .....	100
6.6.4	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylphenoxybenzoyloxy)benzoat] – <b>B-Ter8</b> .....	100
6.6.5	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-hexyloxyphenyl)benzoat] – <b>B-BpO6</b> .....	101
6.6.6	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4'-hexylbiphenyl)carboxylat] – <b>B-Bp6</b> .....	102
6.6.7	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[5-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – <b>B-Bth6</b> .....	102
6.6.8	4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)- benzoat] – <b>B-BzFO8</b> .....	103
6.6.9	4'-Cyano-3'-fluor-biphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)- benzoat] – <b>C-Bz8</b> .....	104
6.7	4-Hexylresorcinbisbenzoat.....	105
6.7.1	4-Hexyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoat] – <b>E.6-Bz8</b> .....	105
6.8	Synthese und analytische Daten der 4'-Alkyloxy- <i>m</i> -Terphenyle <b>D.On</b> .....	105
6.8.1	4'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyl- oxy)benzoat] – <b>D.O6-BzO8</b> .....	105
6.8.2	4'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxy- benzoyloxy)benzoat] – <b>D.O6-BzFO8</b> .....	106
6.8.3	4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxy- benzoyloxy)benzoat] – <b>D.O14-BzO8</b> .....	107
6.8.4	4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-phenoxy- carbonyl)benzoat] – <b>D.O14-Ter8</b> .....	108
6.8.5	4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4- octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>D.O14-BzFO8</b> .....	108
6.8.6	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxy- benzoyloxy)benzoat] – <b>D.O22-BzO8</b> .....	109
6.8.7	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyl- oxy)benzoat] – <b>D.O22-Bz8</b> .....	110
6.8.8	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxy- phenoxybenzoyloxy)benzoat] – <b>D.O22-Ter8</b> .....	111
6.8.9	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyl- oxybenzoyloxy)benzoat] – <b>D.O22-BzFO8</b> .....	111

6.8.10	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4'-hexyloxy-biphenyl)carboxylat] – <b>D.O22-BoO8</b> .....	112
6.8.11	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-undec-10-enyl-oxybenzoyloxy)benzoat] – <b>D.O22-Bz11</b> .....	113
6.8.12	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-hexadecyl-oxybenzoyloxy)benzoat] – <b>D.O22-Bz11</b> .....	114
6.9	Synthese und Analytische Daten der 2'-Alkyloxy- <i>m</i> -Terphenyle <b>F.On</b> .....	115
6.9.1	2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-cyanobenzoat) – <b>F.O6-PhCN</b> .....	115
6.9.2	2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-octylbenzoat) – <b>F.O6-Ph8</b> .....	115
6.9.3	2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O6-BzO8</b> .....	116
6.9.4	2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-cyanobenzoat) – <b>F.O6-BzO8</b> .....	117
6.9.5	2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-octylbenzoat) – <b>F.O12-Ph8</b> .....	117
6.9.6	2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O12-BzO8</b> .....	118
6.9.7	2'-Octadecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O18-BzO8</b> .....	119
6.9.8	2'-Octadecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-butyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O18-BzO4</b> .....	119
6.9.9	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O22-BzO8</b> .....	120
6.9.10	2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octylphenoxy-carbonyl)benzoat] – <b>F.O6-BzO8</b> .....	121
6.9.11	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-butylbenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O22-Bz4</b> .....	121
6.9.12	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4'-hexyloxy-biphenyl)carboxylat] – <b>F.O22-BpO6</b> .....	122
6.9.13	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O22-BzFO8</b> .....	123
6.9.14	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-docosyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>F.O22-BzO12</b> .....	124

---

6.9.15	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(5-hexylthiophen-2-yl)-benzoat] – <b>F.O22-Bth6</b> .....	124
6.9.16	2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(5-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – <b>F.O22-Bth6</b> .....	125
6.9.17	3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – <b>G.12-BzO8</b> .....	126
6.10	Silylierte Verbindung .....	126
6.10.1	4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis-(4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}-benzoat) – <b>D.O22-BzO11-Si</b> .....	126
<b>Literaturverzeichnis</b> .....		<b>128</b>
<b>Anhang</b> .....		<b>132</b>

## Abkürzungen und Symbole

$\Delta q$	Halbwertsbreite
$\delta$	chemische Verschiebung
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\xi$	Korrelationslänge
$\chi$	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
#	Phasen mit zusätzl. Elektronendichtemodulation inkommensurat zur Schichtstruktur bzw. dem 2D-Gitter
$a, b, \gamma$	Gitterparameter
abs.	absolut
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CMC	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl- <i>p</i> -toluolsulfonat
Col <sub>rec</sub> , Col <sub>ob</sub>	kolumnare Phase (rechtwinklig, schiefwinklig)
Cr	kristalliner Zustand
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
$d, d_1$	Schichtabstand ( $d$ -Wert der scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich)
$d_2$	$d$ -Wert der Maximums der zusätzlichen diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-( <i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry (Differentialkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
$f_{KL}$	Volumenbruch, relativer Raumbedarf der lateralen Kette
gef.	gefunden
glyme	Ethylenglycoldimethylether
$h, k, l$	MILLERsche Indizes
$h_{Zelle}$	Höhe der Elementarzelle
Iso	isotroper Zustand
ITO	Indiumzinnoxid
$J$	Kopplungskonstante
$k$	Packungskoeffizient
$ML$	Moleküllänge
m	Multiplett
MeOH	Methanol
$n_{Zelle}, n_{Band}$	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle, pro Bandsegment
N, N <sub>u</sub> , N <sub>b</sub> ,	nematische Phase (uniaxial, biaxial)
N <sub>cybA</sub>	nematische Phase mit cybotaktischen Gruppen (Typ A)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
PE	Petrolether
$R$	elektrischer Widerstand
s	Singulett

---

Sdp.	Siedepunkt
SmA, SmC, SmA <sub>c</sub>	smektische Phase (Typ A, Typ C, interkaliert)
Sm $\tilde{A}$ , Sm $\tilde{C}$	modulierte Schichtstruktur (Typ A, Typ C) ohne ferngeordnetes 2D-Gitter
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
V <sub>Mol</sub> , V <sub>Zelle</sub> , V <sub>LK</sub>	Molekülvolumen, Volumen (der Elementarzelle, der lateralen Kette)
Verb.	Verbindung

# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Flüssigkristalle, ihre gezielte Herstellung, ihre Eigenschaften und Anwendungen sind seit ihrer Entdeckung ein bedeutsames Forschungsgebiet und auch heute noch von großem Interesse in den Material- und Naturwissenschaften. Der flüssigkristalline Zustand ist allgegenwärtig in biologischen Systemen. Beispielsweise ist der mesogene Charakter von Lipidmolekülen Grundlage für die Ausbildung von Biomembranen.<sup>[1]</sup> Aber auch viele weitere Biomoleküle, wie unter anderen die DNA<sup>[2,3]</sup> und Steroide<sup>[4]</sup>, bilden flüssigkristalline Phasen aus. Flüssigkristalle sind ebenfalls zum festen Bestandteil im alltäglichen Leben geworden. So spielen sie eine Rolle in Waschprozessen und stellen die Grundlage für Flüssigkristallanzeigen in Mobiltelefonen, Notebooks oder in Flachbildschirmen dar.<sup>[5]</sup>

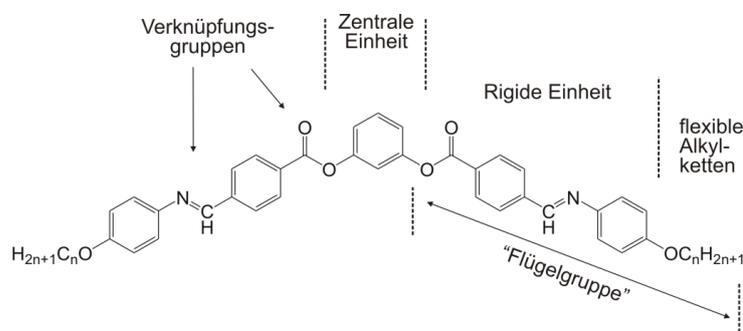
Neben den altbekannten Aggregatzuständen – kristallin, flüssig und gasförmig – kann der relativ spät entdeckte flüssigkristalline Zustand als vierter Aggregatzustand aufgefasst werden. Dieser Zustand kann bei einer Vielzahl von organischen Substanzen beim Übergang vom hochgeordneten kristallinen Zustand zum ungeordneten flüssigen Zustand beobachtet werden und wird daher auch als Mesophase (altgriech. *μεσος* – inmitten, zwischen) bezeichnet. Auch auf molekularer Ebene wird diese Zwischenstellung deutlich. In einem Kristall sind die Moleküle auf festen dreidimensionalen Gitterplätzen angeordnet und besitzen eine wohl definierte Positions- und Orientierungsfernordnung. Durch diese regelmäßige Anordnung der Moleküle sind im Kristall verschiedene physikalische Eigenschaften anisotrop, das bedeutet sie sind richtungsabhängig. In Flüssigkeiten hingegen sind alle Moleküle frei beweglich und besitzen keinerlei Fernordnung mehr. Das Resultat der fehlenden Ordnung ist die Isotropie der physikalischen Eigenschaften. Der Flüssigkristall vereinigt die Fluidität von Flüssigkeiten und einen gewissen Grad an Positions- und Orientierungsfernordnung der Moleküle, wie sie in Kristallen zu finden ist. Flüssigkristalle können somit als anisotrope Flüssigkeiten beschrieben werden. Der Grad der Ordnung ist ausschlaggebend für die Art der Mesophase. So weisen nematische Phasen nur Orientierungsfernordnung auf, bei smektischen und kolumnaren Phasen ist zusätzlich noch eine Positionsfernordnung in ein oder zwei Raumrichtungen vorhanden.

Flüssigkristalle können entsprechend ihrer Mesophasenausbildung in zwei Klassen unterteilt werden, thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle. Thermotrop sind Flüssigkristalle bei denen die Ausbildung einer Mesophase lediglich von der Temperatur abhängig ist. Die Ausbildung der Mesophase von lyotropen Flüssigkristallen erfolgt durch das Aufnehmen des Amphiphils in einem Lösungsmittel. In diesem Fall ist die Ausbildung der Mesophase sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration des Mesogens abhängig.

Die Ausbildung von thermotropen Mesophasen ist auf zwei grundlegende Eigenschaften von Molekülen zurückzuführen, Anisometrie und Amphiphilie. Anisometrische Moleküle haben eine unterschiedliche Ausdehnung in die verschiedenen Raumrichtungen. Die Triebkräfte zur Ausbildung von Mesophasen sind in diesem Fall einerseits Dispersionswechselwirkungen, die maximal und andererseits sterische Abstoßungskräfte, die minimal sein müssen, um eine energetisch günstige Anordnung zu erreichen. Typische Beispiele solcher Moleküle stellen stäbchen- und scheibenförmigen Moleküle sowie *bent-core* Moleküle dar.<sup>1</sup> Die zweite Gruppe sind die Amphiphile, also Moleküle, die aus mindestens zwei chemisch inkompatiblen Molekülteilen bestehen. Triebkraft für die Ausbildung von Mesophasen ist hier das Segregationsbestreben der einzelnen Molekülsegmente in Mikrodomänen.<sup>[6]</sup>

## 1.2 *Bent-core* Mesogene

Im Allgemeinen besteht ein typisches *bent-core* Molekül aus einer zentralen, meist starren Einheit, die das Herzstück der Verbindung darstellt und den Biegungswinkel des Moleküls vorgibt.



**Abb. 1.1:** Strukturformel und Aufbau eines typischen *bent-core* Mesogens <sup>[8]</sup>

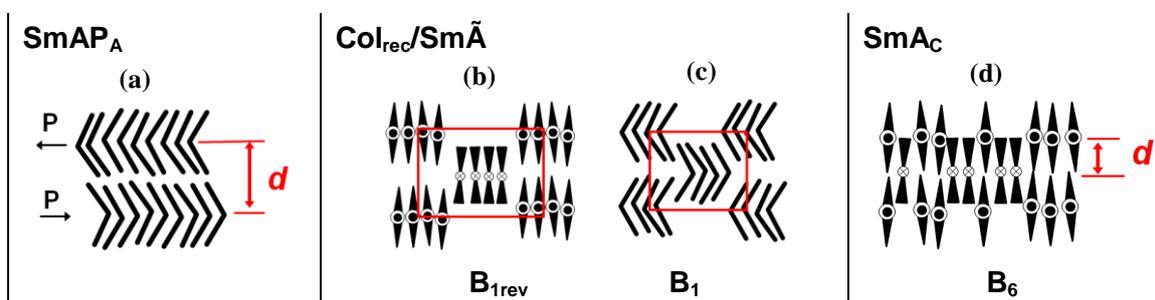
<sup>1</sup> *Bent-core* (engl.: gebogener Kern, gebogenes Mittelstück) beschreibt das wichtigste Merkmal der Molekülgestalt dieser Moleküle. Diese gebogenen Moleküle können auch als bananenförmige Moleküle bezeichnet werden. In dieser Arbeit wird bevorzugt der englische Ausdruck verwendet.

An die zentrale Einheit sind zwei rigide Einheiten geknüpft, die eine Verlängerung der zentralen Einheit darstellen und den zumeist aus aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgebauten *bent-core* bilden. Am Ende der rigiden Einheiten befinden sich flexible Alkylketten, mit dem Zweck eine Kristallisation zu stören.<sup>[7]</sup>

Schon im Jahre 1929 zeigte VORLÄNDER an nichtlinearen Resorcin- und Isophthalsäurederivaten mesogene Eigenschaften.<sup>[9,10]</sup> Ihren Durchbruch hatten die gebogenen Moleküle jedoch erst 1996 mit den Veröffentlichungen von NIORI et al.. In diesen wurde die Fähigkeit von *bent-core* Molekülen beschrieben polare und somit im elektrischen Feld schaltbare Mesophasen auszubilden.<sup>[8]</sup> Des Weiteren beobachtete NIORI et al. die Ausbildung chiraler Überstrukturen, obwohl das einzelne Molekül achiral ist.<sup>[11]</sup> Die Fähigkeit der *bent-core* Moleküle polare Mesophasen auszubilden, ist auf die gebogene Molekülstruktur zurückzuführen. Zum einen führt das Segregationsbestreben von aromatischen Segmenten und terminalen Alkylketten zur bevorzugten Anordnung in Schichten. Zum anderen wirkt die gebogene Molekülgestalt einer schnellen Fluktuation entgegen, so dass die Moleküle in den Schichten besser fixiert werden. Weiterhin ist die freie Rotation um die Moleküllängsachse durch die Biegung des Moleküls eingeschränkt, was zu einer einheitlichen Ausrichtung der Biegeungsrichtung der Moleküle innerhalb der Schichten führt. Dieses führt zur Addition der einzelnen Dipolmomente und es resultieren polare Schichten. Für die Ausrichtung des polaren Direktors angrenzender Schichten gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder es kommt, wie in antipolaren Phasen ( $SmP_A$ ), zu einer antiparallelen Anordnung der Dipolmomente benachbarter Schichten, oder, wie in synpolaren Phasen ( $SmP_F$ ), zur parallelen Ausrichtung der Dipolmomente benachbarter Schichten. Dabei ist die antipolare Anordnung energetisch begünstigt, da sich einerseits die Dipolmomente ausgleichen und die Phase makroskopisch unpolar ist, andererseits eine Fluktuation der Moleküle zwischen den benachbarten Schichten leichter möglich ist. Zusätzlich können die Moleküle innerhalb der polaren Schichtanordnung noch geneigt sein ( $SmCP$ -Phasen). Ist die Neigung der Moleküle in benachbarten Schichten gleichgerichtet, handelt es sich um eine synklone Anordnung ( $SmC_sP$ ), ist sie entgegengesetzt, um eine antikline Anordnung ( $SmC_aP$ ). Bedingt durch die Anordnung in Schichten, die Orientierung des polaren Direktors und die Neigungsrichtung der Moleküle wird von Schichtnormalen, Tiltrichtung und polare Richtung ein chirales System beschrieben, welches entweder linkshändig oder rechtshändig sein kann.<sup>[12]</sup> Durch die Änderung einer

dieser Parameter, wie zum Beispiel der Richtung der polaren Achse, kann auch die Chiralität der Schicht geändert werden.

Eine weitere Möglichkeit, neben der antipolaren Anordnung, eine makroskopisch polare Ordnung zu vermeiden, ist die Modulation der Schichten. Dabei brechen die Schichten auf und es bilden sich bandartige Segmente der Schichten aus. Die Biegung der *bent-core* Moleküle in benachbarten Bändern richtet sich antiparallel aus. Das Aufbrechen der Schichten kann prinzipiell in zwei Richtungen geschehen entweder parallel zur polaren Achse oder senkrecht dazu, wobei jedoch die  $B_{1rev}$ -Phasen dominieren (Abb. 1.2 (b), (c)).<sup>[13]</sup>



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung der nicht geeigneten Mesophasen von *bent-core* Molekülen: (a) antiferroelektrische smektische Phase (SmAP<sub>A</sub>); (b)/(c) kolumnare Phasen (Col<sub>rec</sub> oder Sm $\tilde{A}$ ), (b) Schichten senkrecht zur polaren Achse aufgebrochen, (c) Schichten parallel zur polaren Achse aufgebrochen; (d) interkalierte Schichtstruktur (SmA<sub>C</sub>)

Das Ergebnis dieses Aufbruchs der Schichten ist eine zweidimensionale Struktur die entweder als modulierte Schichtstruktur (Sm $\tilde{A}$ ) aufgefasst werden kann, oder als kolumnare Phase (Col<sub>rec</sub>), bei der die Säulen in einem rechtwinkligen Gitter angeordnet sind und die Moleküle in den Säulen keine Positionsfernordnung aufweisen (Abb. 1.2 (b, c)). Innerhalb der Bänder können die Moleküle noch geneigt sein, was zur Ausbildung von schiefwinklig kolumnaren Phasen (Col<sub>ob</sub> od. Sm $\tilde{C}$ ) führt. Wenn die Schichtfragmente keine Fernordnung auf einem zweidimensionalen Gitter aufweisen, kann man interkalierte Schichtstrukturen (SmA<sub>C</sub>/SmC<sub>C</sub>) beobachten. Der Schichtabstand für eine SmA<sub>C</sub>-Phase, dargestellt in Abb. 1.2 (d), entspricht ungefähr der Hälfte der Moleküllänge.

Von SZYDLOWSKA et al. wurde weiterhin eine flüssigkristalline Phase beschrieben, die Schichtmodulation in Richtung der polaren Achse und gleichzeitig auch senkrecht dazu besitzt. Die Autoren berichten von einer rechtwinklig kolumnaren Phase, deren Säulen senkrecht zum 2D-Gitter eine zusätzliche Modulation besitzen. Das Resultat ist somit eine dreidimensionale Struktur.<sup>[14]</sup>

Oft werden die Mesophasen der *bent-core* Moleküle nach der B-Nomenklatur bezeichnet. Diese wurde in Berlin 1997 auf dem Workshop „Banana-shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“ vorgeschlagen. Entsprechend ihrer zeitlichen Entdeckung wurden die Bananenphase mit  $B_1, B_2, \dots, B_8$  benannt. Am häufigsten können für *bent-core* Moleküle  $B_2$  und  $B_1$ -Phasen beobachtet werden. Als  $B_2$ -Phase wird eine antipolare smektische Phase bezeichnet, bei der die Moleküle innerhalb der Schicht geneigt sind ( $SmCP_A$ ).<sup>[12]</sup> Die  $B_1$ -Phase ist eine kolumnare Bänderphase, die oft bei *bent-core* Molekülen mit relativ kurzen terminalen Alkylketten auftritt. Die Elektronendichteänderung erfolgt entweder in Richtung der polaren Achse ( $B_1$ -Phase) oder senkrecht dazu ( $B_{1Rev}$ -Phase) wie in Abb. 1.2 (b, c) dargestellt. Für beide Phasen kann ein rechtwinkliges zweidimensionales Gitter ( $Col_{rec}$ ) ausgebildet werden, im Fall der  $B_{1Rev}$ -Phase ist auch ein schiefwinkliges Gitter ( $Col_{ob}$ ) möglich.<sup>[14,15]</sup> Größtenteils handelt es sich bei den  $B_1$ -Phasen um unpolare, im elektrischen Feld nicht schaltbare Mesophasen, aber es wurden auch Phasen mit antiferroelektrischem ( $Col_{ob}P_A, Col_{rec}P_A$ ) oder ferroelektrischem ( $Col_{ob}P_F$ ) Schaltverhalten gefunden.<sup>[16]</sup> Die  $B_6$ -Phase ist eine interkalierte Schichtstruktur, wobei die Moleküle orthogonal zur Schichtnormalen angeordnet sein können ( $SmA_C$ ) oder innerhalb der Schicht geneigt sein können ( $SmC_C$ ).

### 1.3 Uniaxiale und biaxiale nematische Phase

Die einfachste flüssigkristalline Phase ist die nematische Phase. Diese, bevorzugt von Kalamiten (stäbchenförmigen Molekülen) und Diskoten (scheibenförmigen Molekülen) ausgebildete Mesophase, ist lediglich durch die Orientierungsfernordnung der Moleküle charakterisiert. Eine Positionsfernordnung ist nicht vorhanden. Aufgrund der anisometrischen Molekülgestalt ordnen sich die Moleküle annähernd parallel an, um das beanspruchte Volumen der Moleküle klein zu halten und die attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zu maximieren. Die Vorzugsorientierung der Moleküle kann mit einem Direktor  $\mathbf{n}$  beschrieben werden. Ist die Ausdehnung des Moleküls senkrecht zu  $\mathbf{n}$  in alle Richtungen identisch, so ist der Querschnitt der Moleküle in Blickrichtung entlang des nematischen Direktors (in Richtung  $\mathbf{n}$ ) kreisförmig. In diesem Fall kann die Molekülgestalt durch einen Rotationsellipsoid beschrieben werden. Haben die Moleküle keine weitere Vorzugsorientierung neben  $\mathbf{n}$ , handelt es sich um eine optisch uniaxiale Phase mit der Schönflies-Symmetrie  $D_{\infty h}$ , die mit  $N_u$  bezeichnet wird. Diese uniaxiale nematische Phase

findet man hauptsächlich bei Kalamiten und Diskoten. Bei einer aus brettförmigen (*board-like*, sanidischen) Molekülen bestehenden nematischen Mesophase gibt es neben der Hauptorientierung noch die Möglichkeit einer Orientierung der kürzeren Molekülachsen ( $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{l}$ ) senkrecht dazu. Diese Moleküle haben eine Rotationsbarriere und somit ist die Symmetrie herabgesetzt, es handelt sich nun um die Raumgruppe  $D_{2h}$ . Diese optisch biaxiale Phase wird mit  $N_b$  bezeichnet. Ein Modell der einfachsten biaxialen nematischen Phase mit orthorhombischer Symmetrie ist in Abb. 1.3 dargestellt.



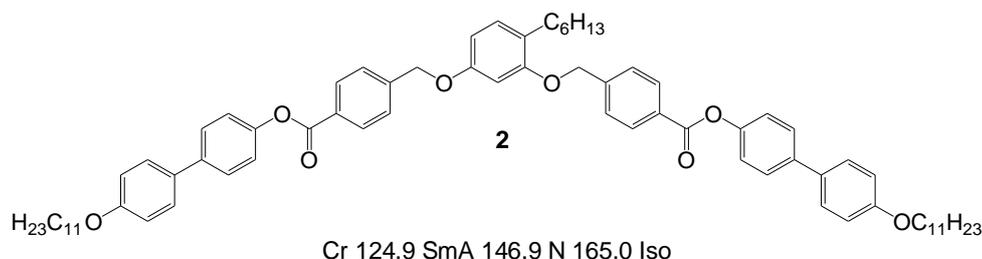
**Abb. 1.3:** Modell der uniaxialen nematischen Phase ( $N_u$ ) von kalamitischen Mesogenen und der biaxial nematischen Phase ( $N_b$ ) von sanidischen Mesogenen

Seit der theoretischen Vorhersage biaxial nematischer Phasen durch FREISER<sup>[17]</sup> im Jahre 1970 wurden zahlreiche Versuche unternommen diese Phase experimentell nachzuweisen. Zuerst gelang dies YU und SAUPE zehn Jahre später in einem lyotropen Mehrkomponenten-System.<sup>[18]</sup> Um mit thermotropen Mesogenen zur biaxial nematischen Phase zu gelangen, wurden mehrere verschiedene Ansätze verfolgt. *Board-like* Moleküle, *bent-core* Moleküle und gemischte Systeme aus stäbchen- und scheibenförmigen Molekülen stellen hierbei die Hauptkonzepte des Moleküldesigns dar.

Ein Grund für das in den letzten Jahren steigende Interesse an der Entwicklung von biaxialen Nematen ist unter anderem die mögliche Verwendung in Flüssigkristallanzeigen. So wird von der biaxial nematischen Phase erwartet, dass wesentlich schnellere Schaltzeiten in Displays gewährleistet werden können, als dies mit der gegenwärtig genutzten uniaxialen nematischen Phase der Fall ist.<sup>[19]</sup>

*Bent-core* Moleküle haben besitzen durch die gebogene Molekülgestalt molekulare Biaxialität. Aus diesen Gründen stellen sie einen erfolgversprechenden Ansatz dar, um für die Anwendung brauchbare biaxial nematische Mesophasen auszubilden. Doch wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, bevorzugen *bent-core* Mesogene die Ausbildung von smektischen und kolumnaren Phasen, also Phasen mit Positionsfernordnung. Nematische

Phasen sind seltener zu finden. Um zu nematischen Phasen zu gelangen, sind verschiedene Ansätze möglich. So weisen gebogene Moleküle mit relativ langem aromatischem *bent-core* und relativ kurzen terminalen Ketten nematische Phasen auf. In diese Klasse fallen unter anderem verschiedene Naphthalin- und Terphenyl-Derivate, die in der Fachliteratur beschrieben wurden.<sup>[20-22]</sup> Weiterhin werden smektische Phasen destabilisiert und nematische Phasen begünstigt, wenn der Biegungswinkel eines typischen *bent-core* Mesogens ( $120^\circ$ ) vergrößert wird. Dies kann durch die Verwendung von Fünf-Ring Aromaten als zentrale Einheit erreicht werden, die einen größeren Winkel gewährleisten als 1,3-substituierte Benzenringe. Ein typisches Beispiel hierfür sind Oxadiazol-Derivate.<sup>[23]</sup> Auch durch die Verwendung von Resorcinolderivaten, die an Position 4 Halogen- oder Cyano-substituiert sind, kann eine Vergrößerung des Biegungswinkels realisiert werden.<sup>[24,25]</sup> Substituenten in dieser Position haben Einfluss auf die Konformation der benachbarten Carboxylgruppe, was eine Aufweitung der Biegung bewirkt. Ebenso zeigen die terminal Cyano-substituierten *bent-core* Moleküle von REDDY et al. nematisches Mesophasenverhalten.<sup>[26]</sup> Weitere Konzepte um nematische Phasen mit gebogenen Molekülen zu erhalten, sind die kovalente Verknüpfung von zwei *bent-core* Molekülen oder einem *bent-core* Molekül mit einem stäbchenförmigen Molekül, sowie die Verkleinerung der Biegungswinkel oder von Molekülen mit stark verschiedenen Flügelgruppen, so genannte *hockey-stick* Moleküle.<sup>[27]</sup>



**Abb. 1.4:** Strukturformel und Umwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ) von **2**<sup>[28]</sup>

Einen weiteren interessanten Ansatz verdeutlicht die in Abb. 1.4 dargestellte Verbindung. Durch die Alkylsubstitution an der Position 4 des zentralen Benzenringes wird zum einen die Packung des aromatischen *bent-cores* gestört, was smektische Phasen und die Kristallisation unterdrückt. Zum anderen verkleinert sich durch die laterale Alkylkette der Biegungswinkel und begünstigt die Ausbildung von nematischen Phasen.<sup>[28]</sup>

## 1.4 Thiophenbasierte *bent-core* Mesogene

Für die praktische Anwendung von Flüssigkristallen ist es wichtig, Mesogene zu synthetisieren, die Mesophasen in einem niedrigen Temperaturbereich, am besten bei Raumtemperatur, ausbilden. Hierfür eignen sich zum Beispiel Mesogene, die Thiopheneinheiten enthalten. So konnte nachgewiesen werden, dass der Ersatz von peripheren Benzenringen in 4-[4-Alkyl(oxy)-benzoyloxy]benzoat-basierten *bent-core* Mesogenen zu niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen führt.<sup>[29]</sup> Schwefelhaltige Flüssigkristalle ermöglichen zusätzlich, die Phasenstrukturen mittels Resonanz-Röntgenbeugungsexperimenten zu untersuchen. Mit Hilfe dieser Methode können wesentlich genauere Aussagen über Periodizitäten innerhalb der Struktur in flüssigkristallinen Systemen gemacht werden als mit klassischen Röntgenbeugungsexperimenten. Hierfür sind Materialien nötig, die Atome enthalten, deren Wert der Absorptionskante mit einer durch Röntgenstrahlung erreichbaren Energie übereinstimmt. Zum Beispiel werden dafür Chlor und Brom verwendet, sowie Selen.<sup>[30,31]</sup> Die Halogene können aber nur als laterale Substituenten in die *bent-core* Moleküle eingeführt werden, was die Mesophase entscheidend ändert und dadurch einen großen Nachteil darstellt. Besser eignen sich *bent-core* Mesogene, die Thiophen in den rigiden Einheiten anstelle der Benzenringe enthalten, da hier die Art der Mesophase nicht drastisch verändert wird.<sup>[32,33]</sup>

## 1.5 Zielstellung

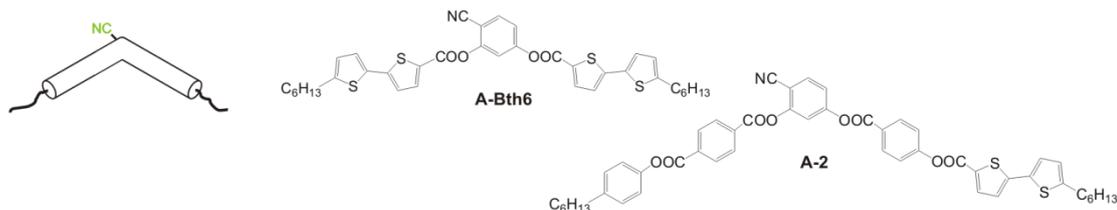
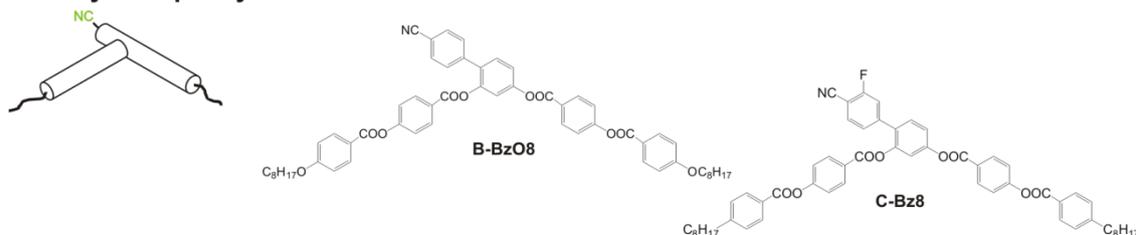
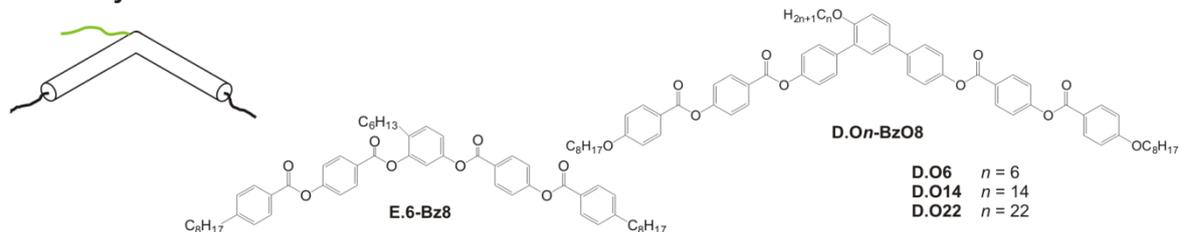
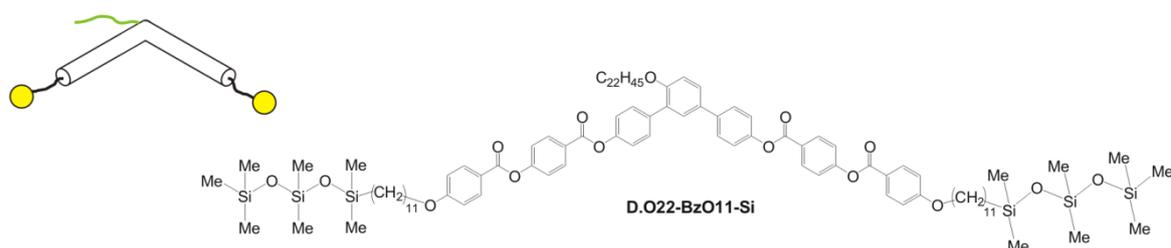
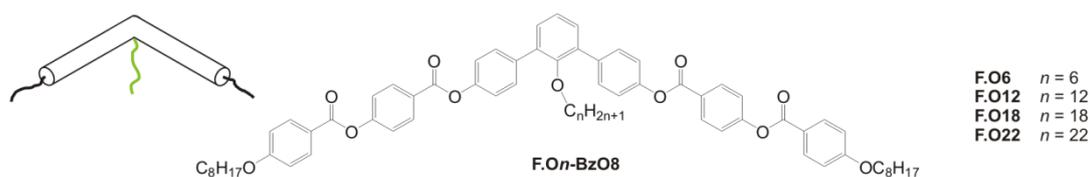
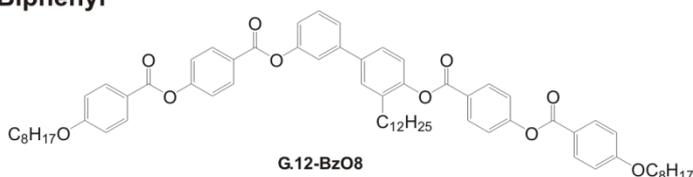
Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer *bent-core* Moleküle, die aufgrund großer (Alkyl-) oder polarer (CN, Ph-CN) lateraler Substituenten die Tendenz zur Ausbildung von smektischen Phasen unterdrücken und somit potentielle Kandidaten für die Ausbildung von biaxialen nematischen Mesophasen sind. Dabei werden verschiedene Konzepte angewandt, auf die hier kurz eingegangen werden soll.

Bei den 4-Cyanoresorcinol-Derivaten wird der Einfluss des Austauschs der peripheren Benzenringe durch Thiopheneinheiten untersucht. Weiterhin wird der laterale Substituent vergrößert, durch die Verwendung einer 4-Cyanophenyl-Einheit anstelle des Cyanosubstituenten. Hierbei handelt es sich um einen sterisch sehr anspruchsvollen, aber dennoch polaren Substituenten.

Ferner soll der Einfluss eines lateralen unpolaren Substituenten am zentralen Benzenring untersucht werden. Besonderes Augenmerk soll hierbei auf der Position des unpolaren

Substituenten am zentralen Benzenring und der Größe des Substituenten liegen. Dazu werden Alkyl/Alkoxy-Ketten zum einen an der 4-Position des zentralen Benzenringes, der konvexen Seite des gebogenen Moleküls und zum anderen in Position 2, der konkaven Seite des gebogenen Moleküls eingeführt.

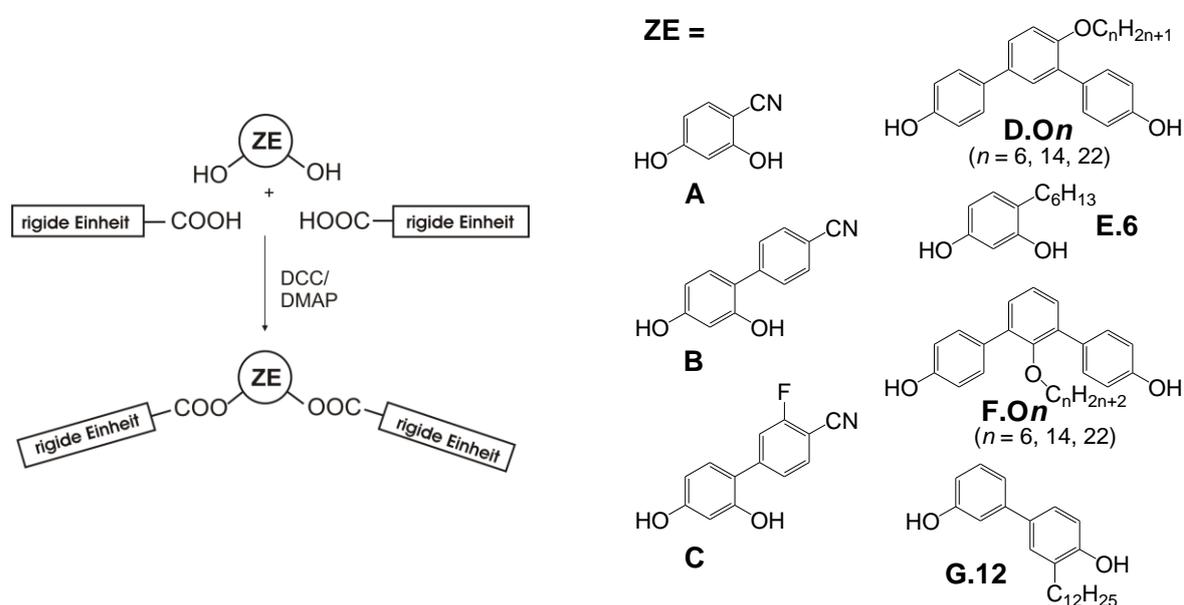
Abb. 1.5 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Zielstrukturen dieser Arbeit. Die detaillierte Analyse der Mesophasen der Zielverbindungen erfolgt durch Untersuchungen am Polarisationsmikroskop, durch differentialkalorimetrische Untersuchungen und Röntgenbeugungsexperimenten.

**A: Thiophenhaltige 4-Cyanoresorcinole****B / C: Cyanobiphenyl-Derivate****D / E: Alkylkette an der konvexen Seite****D: Alkylkette an der konvexen Seite und terminale Oligosiloxaneinheiten****F: Alkylkette an der konkaven Seite****G: Alkylsubstituiertes 3,4'-Biphenyl**

**Abb. 1.5:** Übersicht der Verbindungsklassen der in dieser Arbeit synthetisierten Zielverbindungen mit jeweils ausgewählten Beispielen

## 2 Synthese

Die Synthese der bananenförmigen Zielverbindungen erfolgte über Veresterungsreaktionen entsprechender bivalenter Phenole, welche die zentralen Einheiten (ZE) der Moleküle darstellen, mit diversen 4-substituierten Benzoesäuren. Diese Synthesestrategie ermöglicht eine Vielzahl von Zielverbindungen durch die Variation der Edukte. In Schema 2.1 ist der Schlüsselschritt für die Synthese der Zielmoleküle schematisch, sowie eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten zentralen Einheiten gegeben.



**Schema 2.1:** Schematische Darstellung der Verknüpfung von zentraler Einheit mit den rigiden Einheiten und Übersicht der im Rahmen der Arbeit verwendeten zentralen Einheiten (ZE),  $n$  = Länge der lateralen Alkylkette ( $-C_nH_{2n+1}$ )

Im Folgenden wird zunächst auf die verschiedenen Möglichkeiten bei der Durchführung der Veresterungsreaktion eingegangen. Anschließend wird die Synthese der Phenole (ZE) und der Carbonsäure-Derivate (Flügelgruppen) aufgezeigt.

### 2.1 Veresterungsreaktion der bivalenten Phenole mit den Carbonsäure-Derivaten

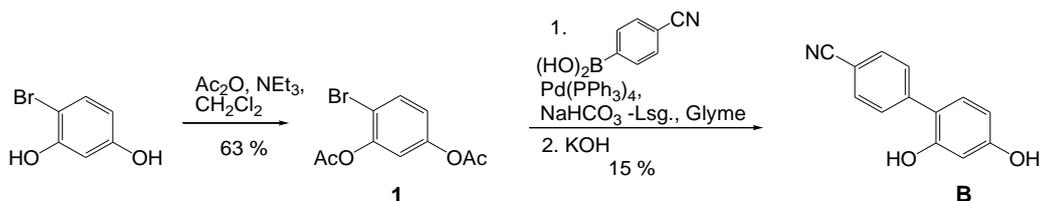
Die direkte Veresterung zwischen freien Carbonsäuren und Alkoholen verläuft in der Regel aufgrund der geringen Carbonylreaktivität der Carbonsäuren recht langsam. Eine Möglichkeit unter schonenden Bedingungen die Umsetzung zu begünstigen, ist die STEGLICH-Veresterung, bei der *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Kondensationsmittel und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Acylierungskatalysator eingesetzt

wird.<sup>[34]</sup> Vorteil dieser Reaktion ist die einfache Handhabung, Edukte und Reaktanten werden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachteile sind allerdings die toxischen und sensibilisierenden Eigenschaften von DCC und die teilweise schwierige Abtrennung des entstehenden Dicyclohexylharnstoffes.<sup>[35]</sup> Die Veresterung nach der Carbodiimid-Methode nach SHEEHAN unter Verwendung von *N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimid (CMC) als Kondensationsmittel stellt eine gute Alternative zur „DCC“-Methode dar.<sup>[36]</sup> Auch hier wird unter milden Reaktionsbedingungen verestert, wobei CMC gesundheitlich weniger bedenklich ist. Das entstehende Harnstoffderivat ist in Wasser löslich und sollte sich somit besser abtrennen lassen. Als entscheidender Nachteil dieser Reaktion stellte sich die starke Emulsionsbildung während der wässrigen Aufarbeitung heraus, die die Aufreinigung erheblich erschwert. Eine weitere gängige Methode zur Steigerung der Carbonylreaktivität von Carbonsäuren ist die Umsetzung zum Säurechlorid. Diese kann unter anderem in situ mit Thionylchlorid erfolgen. Die anschließende Veresterungsreaktion wird in Gegenwart von Triethylamin und katalytischen Mengen von DMAP durchgeführt.<sup>[37,38]</sup> Diese Methode ist etwas aufwendiger in der Durchführung, da ein vollständiges Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids erfolgen muss, führte aber, insbesondere nach Ersetzen des Acylierungskatalysators DMAP durch Pyridin, zu hohen Ausbeuten. Allerdings handelt es sich bei der Reaktion mit Thionylchlorid um vergleichsweise aggressive Reaktionsbedingungen. Sie kann daher bei Edukten mit sensiblen funktionellen Gruppen (z. B. Dreifachbindungen) nicht eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle hier genannten Veresterungsmethoden angewendet. Bevorzugt jedoch die zuletzt genannte.

## 2.2 Synthese der bivalenten Phenol-Derivate

### 2.2.1 Synthese des 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril B

2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril **B** wurde über eine zweistufige Synthese dargestellt, deren Reaktionsweg in Schema 2.2 abgebildet ist. Die Darstellung erfolgte ausgehend von 4-Bromresorcinol, welches zunächst mit Essigsäureanhydrid 2-fach acetyliert wurde.<sup>[39]</sup> Anschließend wurde das acetylierte 4-Bromresorcinol mit 4-Cyanobenzenboronsäure über eine SUZUKI-Kreuzkupplung verknüpft.<sup>[40]</sup>



**Schema 2.2:** Synthese des 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitrils **B**

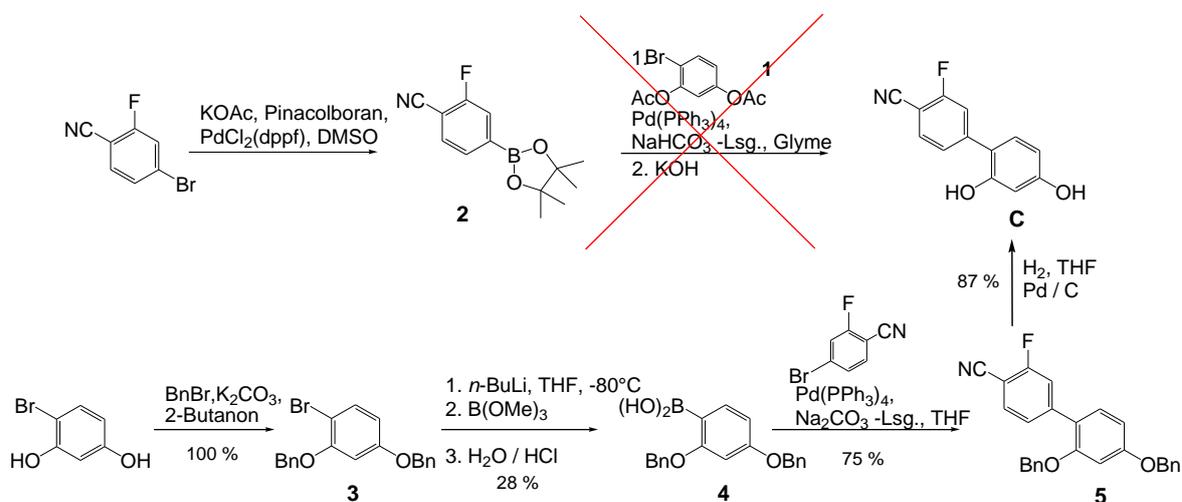
Die Kupplung des Arylhalogenides und der Boronsäure wurde in Gegenwart von wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung als Base, Ethylenglycoldimethylether als Lösungsmittel und mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Nach der Verseifung des Kupplungsproduktes mit KOH konnte Verbindung **B** isoliert werden

### 2.2.2 Synthese von 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril **C**

Zur Synthese von 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril **C** sollte, wie in Schema 2.3 dargestellt, zunächst aus 4-Brom-2-fluorbenzonitril mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung mit Pinacolboran der entsprechende Organoboronester **2** dargestellt werden und dieser anschließend mit 2,4-Diacetoxybrombenzen **1** über eine SUZUKI-Kreuzkupplung zum gewünschten Produkt **C** umgesetzt werden. Bereits im ersten Schritt konnte mit Pinacolboran, Triethylamin als Base, PdCl<sub>2</sub>(dppf) als Katalysator und Dioxan als Lösungsmittel nur der Ausgangsstoff isoliert werden.<sup>[41]</sup> Nach Austauschen der Base durch Kaliumacetat und unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel konnte der Boronester **2** erhalten werden.<sup>[42]</sup> Doch entstand unter diesen Reaktionsbedingungen ein Gemisch von Produkt **2** und einem großen Anteil Homokupplungsprodukt (4,4'-Dicyano-3,3'-difluorbiphenyl). Die Entstehung dieses Nebenproduktes senkte die Ausbeuten erheblich. Auch im darauffolgenden Syntheseschritt konnte nur ein untrennbares Produktgemisch erhalten werden, sodass ein alternativer Syntheseweg gewählt wurde, welcher im unteren Teil des Schema 2.3 dargestellt ist.

Die Hydroxylgruppen des 4-Bromresorcinols wurden mit Benzylbromid als Benzylether geschützt, wobei Kaliumcarbonat als Base diente. Danach erfolgten der Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium, die Umsetzung mit Borsäuretrimethylester und die Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure, um die Boronsäure **4** zu erhalten.<sup>[43]</sup> Diese konnte im Anschluss mit 4-Brom-2-fluorbenzonitril mittels einer SUZUKI-Reaktion zum entsprechenden Kupplungsprodukt **5** umgesetzt werden. Die abschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppen mit elementarem Wasserstoff

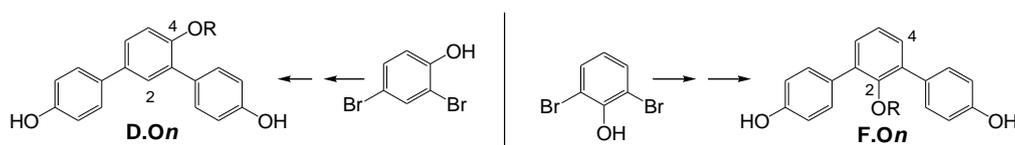
unter Druck (2.8 bar), katalysiert durch Palladium-(0) auf Aktivkohle, führte zum gewünschten Produkt **C**.<sup>[44]</sup>



**Schema 2.3:** Synthese des 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitrils **C**

### 2.2.3 Synthese der *m*-Terphenyl-4,4''-diole **D.On** und **F.On**

Die Darstellung der alkoxysubstituierten *m*-Terphenyl-Derivate **D.On** und **F.On** erfolgte über den in Schema 2.5 abgebildeten Syntheseweg. 2,6-Dibromphenol diente als Edukt um zu den 2'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diolen (Zentrale Einheit **F.On**) zu gelangen. Hingegen diente 2,4-Dibromphenol als Ausgangsstoff, um die 4'-Alkyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diole (Zentrale Einheit **D.On**) zu erhalten (Schema 2.4).

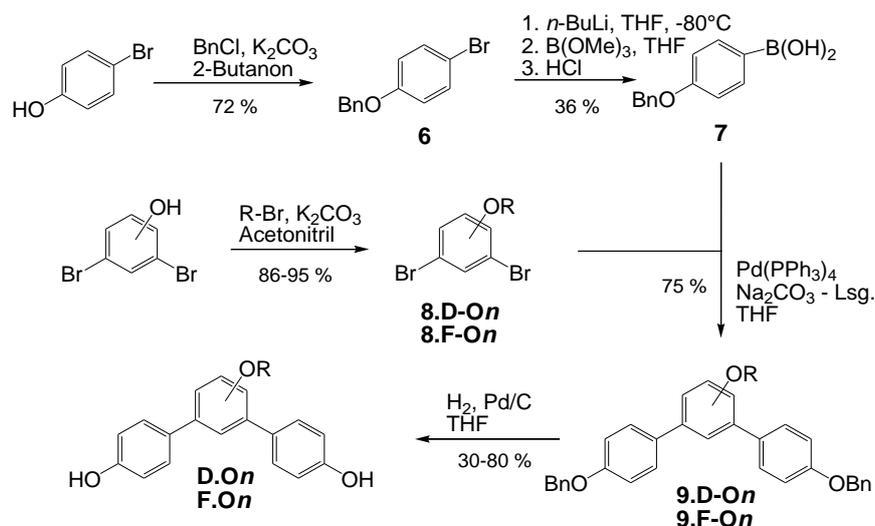


**Schema 2.4:** Darstellung der *m*-Terphenyl-Derivate **F.On** und **D.On**

Mittels Kaliumcarbonat wurde das Phenolat erzeugt, welches dann mit einem Alkylbromid in einer WILLIAMSON-Veretherung zum entsprechenden Produkt **8** umgesetzt wurde.

4-Benzyloxybenzenboronsäure **7** wurde in zwei Stufen ausgehend von 4-Bromphenol hergestellt. Als erster Schritt erfolgte die Umsetzung des 4-Bromphenols mit Benzylchlorid und Kaliumcarbonat als Base zur benzylgeschützten Verbindung **6**. Durch einen anschließenden Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Umsetzung mit Borsäure-trimethylester und Hydrolyse mit 1 M Salzsäure wurde Verbindung **7** erhalten. Das entsprechende Dibromaren und die 4-Benzyloxybenzenboronsäure **7** wurden über eine SUZUKI-Reaktion gekuppelt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-(0) diente hierfür als Katalysator. Anfangs wurde

diese Kreuzkupplungsreaktion in einem System aus wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Ethylenglycoldimethylether durchgeführt.<sup>[40]</sup> Doch aufgrund der besseren Ausbeuten, die mit THF als Lösungsmittel und einer 1 M Lösung von Natriumcarbonat als Base erreicht wurden, erfolgte die Synthese später unter diesen, in Schema 2.5 dargestellten Reaktionsbedingungen.<sup>[45]</sup> Die darauffolgende Hydrogenolyse mit elementarem Wasserstoff katalysiert durch Palladium auf Aktivkohle lieferte die alkoxysubstituierten *m*-Terphenyl-Derivate **D.On** und **F.On**.



**Schema 2.5:** Synthese der *m*-Terphenyl-4,4''-diole **D.On** und **F.On**

Eine Übersicht der auf diesem Weg synthetisierten *m*-Terphenyle ist in Tab. 2.1 aufgezeigt.

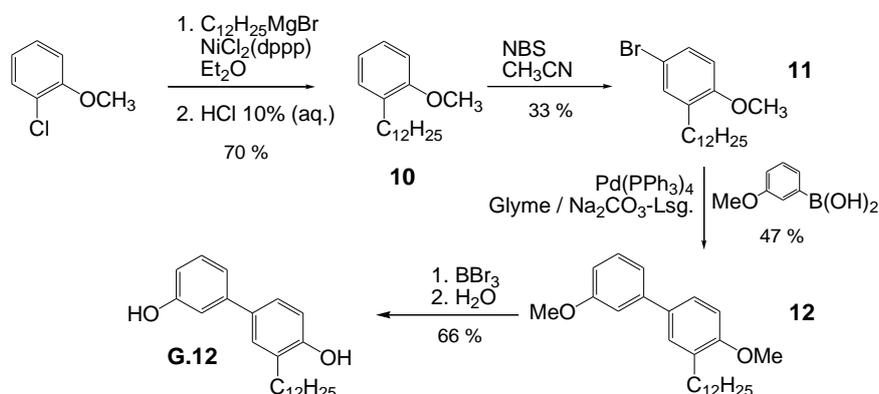
**Tab. 2.1:** Übersicht der Verbindungen **D.On** und **F.On**

 <b>F.On</b>			 <b>D.On</b>		
<b>R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub></b>	<b>Verb.</b>	<b>Smp./ °C</b>	<b>R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub></b>	<b>Verb.</b>	<b>Smp./ °C</b>
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>F.O6</b>	151	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>D.O6</b>	136 - 137
-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	<b>F.O12</b>	153 - 155	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	<b>D.O14</b>	92
-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	<b>F.O18</b>	115	-C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	<b>D.O22</b>	107 - 108
-C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	<b>F.O22</b>	115			

## 2.2.4 Synthese des 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diols **G.12**

Der Syntheseweg des Biphenyl-Derivates **G.12** ausgehend von 2-Chloranisol ist in Schema 2.6 dargestellt. Die Einführung der Alkylkette erfolgte über eine Nickel(II)-katalysierte

Kreuzkupplung mit Dodecylmagnesiumbromid (KUMADA-Kupplung). Als Katalysator wurde  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  eingesetzt.<sup>[46]</sup>

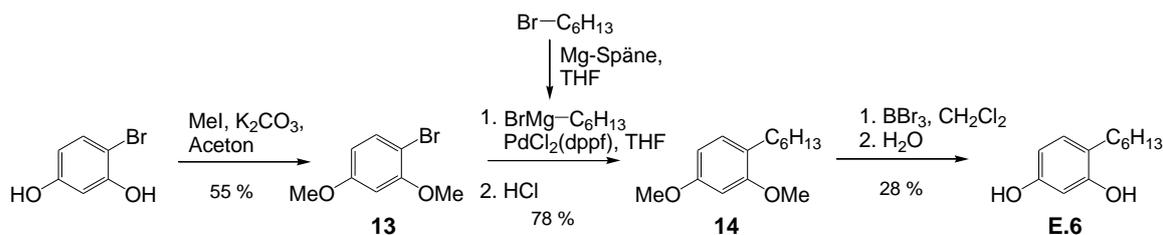


**Schema 2.6:** Synthese des 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diol **G.12**

Verbindung **10** konnte nun in *para*-Position zur Methoxygruppe mit *N*-Bromsuccinimid bromiert und anschließend mit der 3-Methoxybenzenboronsäure über eine Palladium(0)-katalysierte SUZUKI-Kreuzkupplung zu Verbindung **12** umgesetzt werden.<sup>[46]</sup> Die Abspaltung der Methoxygruppen erfolgte durch Umsetzung mit Bortribromid und darauffolgender Hydrolyse mit Wasser.<sup>[47]</sup>

### 2.2.5 Synthese des 4-Hexylresorcins **E.6**

Um zu 4-Hexylresorcin **E.6** zu gelangen, wurde der in Schema 2.7 dargestellte Syntheseweg gewählt.



**Schema 2.7:** Synthese des 1-Hexylbenzen-2,4-diols **E.6**

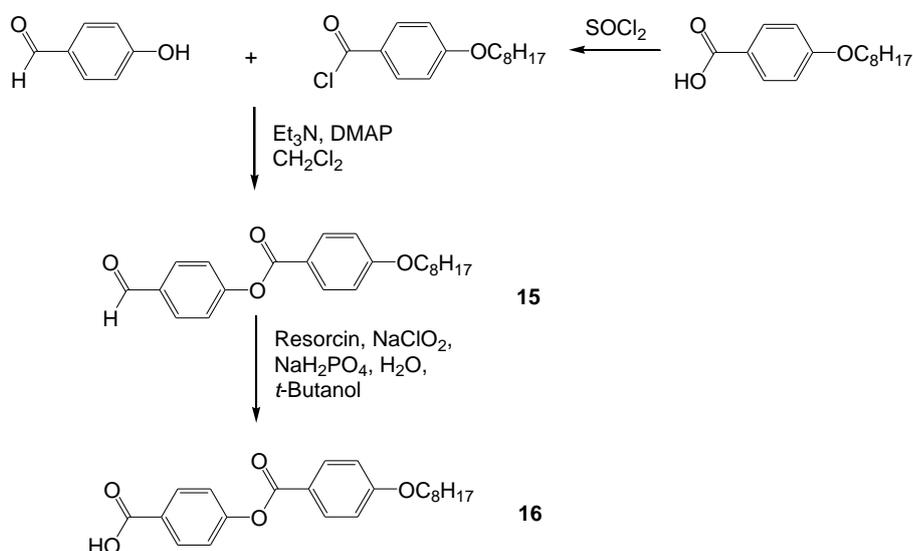
Im ersten Schritt wurde 4-Bromresorcinol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat als Base verethert. Durch eine Kreuzkupplungs-Reaktion nach KUMADA wurde dann die methylierte Verbindung **13** mit Hexylmagnesiumbromid, welches zuvor durch Reaktion von Hexylbromid mit Magnesium-Spänen in THF dargestellt wurde, alkyliert. Obwohl mit den Nickel-Katalysatoren  $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$  und  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  jeweils nur der Ausgangsstoff isoliert werden konnte, war es doch möglich diese KUMADA-Reaktion katalysiert durch [1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) mit guten Ausbeuten

zu realisieren. Nach dem Abspalten der Methoxygruppen mittels Bortribromid und anschließender Hydrolyse mit Wasser erhielt man das gewünschte 4-Hexylresorcin **E.6**.

## 2.3 Synthese der rigiden Einheiten

### 2.3.1 Synthese der 4-[4-Alkyl(oxy)-benzoyloxy]benzoesäuren

Die Synthese der 4-(4-Alkoxy-/Alkyl-benzoyloxy)benzoesäuren soll hier anhand des Beispiels von 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure **16**, der in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Flügelgruppe, aufgezeigt werden (Schema 2.8).



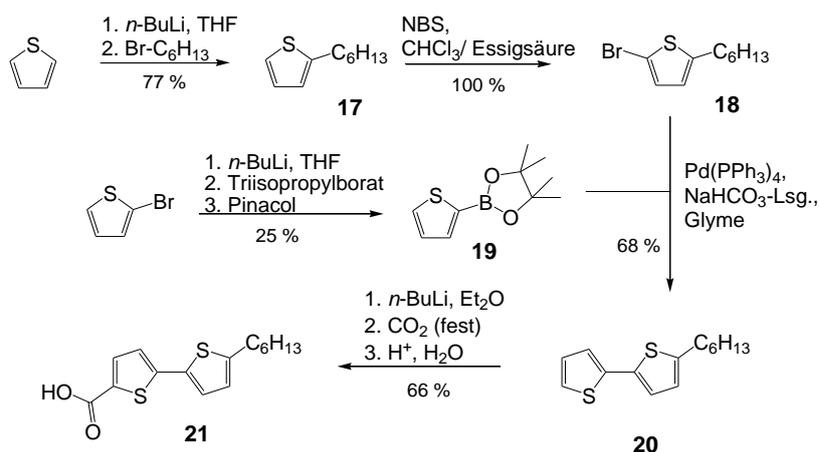
**Schema 2.8:** Synthese der 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure **16**

Durch die Veresterung von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Octyloxybenzoesäurechlorid (mit  $\text{Et}_3\text{N}$ , DMAP) gelangt man zum Aldehyd **15**. Die anschließende Oxidation zum Produkt **16** erfolgt mit Natriumchlorit und Natriumdihydrogenphosphat.<sup>[48]</sup>

Über Variation der Ausgangsstoffe ist eine Vielzahl von 4-Alkyl(oxy)benzoyloxybenzoesäuren zugänglich, die teilweise in dieser Arbeit hergestellt wurden und teilweise in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen. Um zu der fluorierten 4-(3-Fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoesäure **BzF** zu gelangen, diente 3-Fluor-4-octyloxybenzoesäure als Edukt. Für die Synthese von 4-(4-Octylphenoxybenzoyloxy)benzoesäure **Ter** (siehe Tab. 4.1), mit entgegengesetzter Carboxylgruppe in Bezug auf Verbindung **16**, wurden als Ausgangsstoffe 4-Octylphenol und 4-Formylbenzoesäure verwendet, die analog zum in Schema 2.8 dargestellten Syntheseweg verestert wurden. Anschließend wurde mittels Natriumchlorit zur Carbonsäure oxidiert.

### 2.3.2 Thiophenbasierte Carbonsäuren

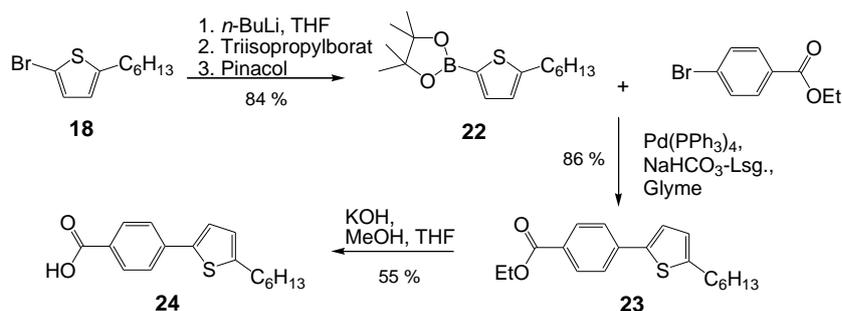
In Schema 2.9 ist der Syntheseweg zur Darstellung von 5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure **21** abgebildet. Mit *n*-Butyllithium erfolgte eine Metallierung des Thiophens an der reaktiven 2-Position, gefolgt von einer Alkylierung mit Hexylbromid.<sup>[49]</sup> Um zu Verbindung **18** zu gelangen, wurde anschließend mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert.<sup>[50]</sup> Die Synthese des zweiten Kupplungspartners **19** wurde durch Halogen-Metall-Austausch von 2-Bromthiophen mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit Triisopropylborat zum entsprechenden Boronester und anschließender Umesterung mit Pinacol erreicht.<sup>[51]</sup> Der cyclische Boronsäureester **19** und 2-Brom-5-hexylthiophen **18** wurden durch eine SUZUKI-Kreuzkupplung miteinander zum Bithiophen **20** verknüpft, mit der im Gegensatz zu der in früheren Arbeiten verwendeten KUMADA-Kupplung wesentlich höhere Ausbeuten erzielt werden konnten.<sup>[29]</sup>



**Schema 2.9:** Synthese der 5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure **21**

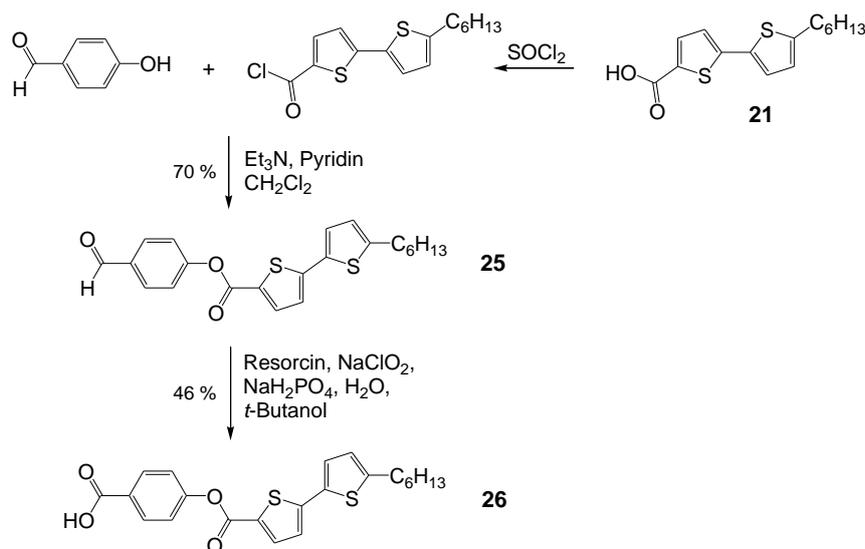
Nach erneuter Metallierung des Bithiophens **20** mit *n*-Butyllithium in 5'-Position, anschließender Carboxylierung mit festem CO<sub>2</sub> und Hydrolyse konnte die Bithiophencarbonsäure **21** isoliert werden.<sup>[52]</sup>

Der Syntheseweg der 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)benzoesäure **24** ist in Schema 2.10 dargestellt. An 2-Brom-5-hexylthiophen **18** wurde mit *n*-Butyllithium zunächst ein Halogen-Metall-Austausch vorgenommen, anschließend wurde durch Umsetzung mit Triisopropylborat der Boronsäureester und Umesterung mit Pinacol der cyclische Boronsäureester **22** hergestellt. Dieser wurde über eine C-C-Knüpfungsreaktion mit 4-Brombenzoesäureethylester zu Verbindung **23** umgesetzt. Als Katalysator für diese SUZUKI-Kupplung wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> verwendet. Der resultierende Ester wurde darauffolgend mit Kaliumhydroxid zur gewünschten Carbonsäure **24** verseift.



**Schema 2.10:** Synthese der 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-benzoesäure **24**

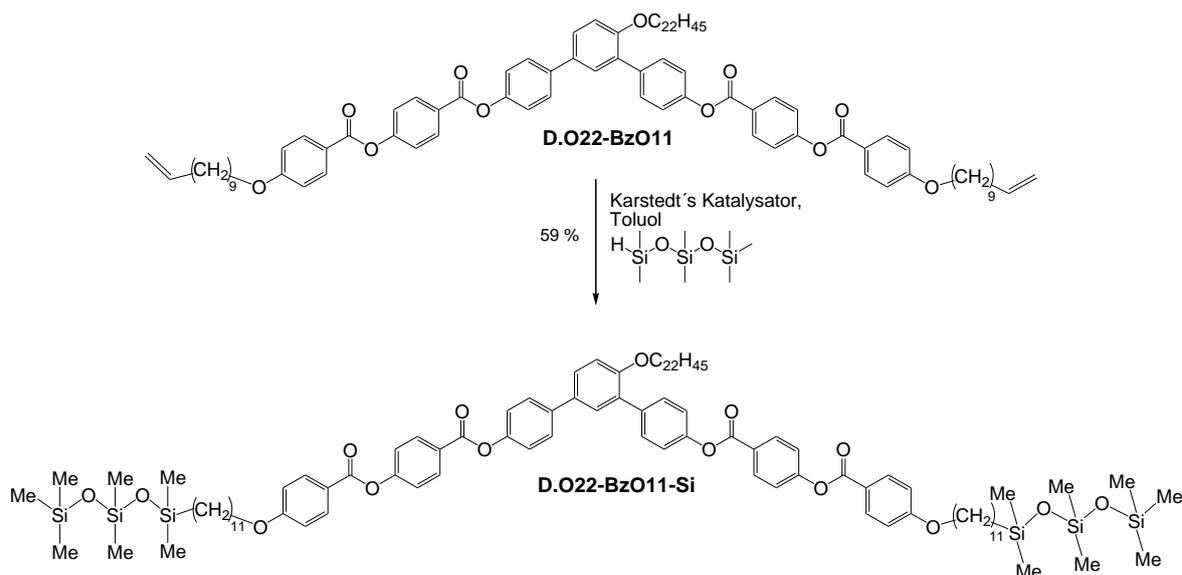
Die Synthese von 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoesäure **26** erfolgte ausgehend von der Bithiophen-Carbonsäure **21** (Schema 2.11). Zunächst wurde mit einem Überschuss an Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt, welches mit 4-Hydroxybenzaldehyd in Gegenwart von Triethylamin und DMAP zum Aldehyd **25** reagierte. Letzter Schritt war die Oxidation vom Aldehyd zur entsprechenden Carbonsäure mittels Natriumchlorit.



**Schema 2.11:** Synthese der 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoesäure **26**

## 2.4 Hydrosilylierung

Das Olefin **D.O22-BzO11** diente als Ausgangsstoff zur Synthese der silylierten Verbindung **D.O22-BzO11-Si**. Wie in Schema 2.12 abgebildet, wurden bei Raumtemperatur Olefin und 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan mittels Karstedt's Katalysator zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel diente Toluol.<sup>[53,54]</sup>



**Schema 2.12:** Synthese der silylierten Verbindung **D.O22-BzO11-Si**

## **3 Methoden zur Untersuchung mesogener Eigenschaften**

Zur Bestimmung und Charakterisierung flüssigkristalliner Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen werden verschiedene Methoden angewendet, auf die nachfolgend kurz eingegangen werden soll.

### **3.1 Polarisationsmikroskopie**

Zunächst werden Flüssigkristalle optisch mittels Polarisationsmikroskop untersucht. Aufgrund der Anisotropie des Brechungsindex und der Orientierung der Moleküle sind flüssigkristalline Phasen doppelbrechend und weisen zwischen Polarisator und Analysator mit gekreuzter Polarisationsstellung des Mikroskops typische Texturen auf. Anhand der temperaturabhängigen Änderungen dieser Texturen können Rückschlüsse auf Phasenumwandlungstemperaturen gezogen werden. Zudem weisen verschiedene Mesophasentypen charakteristische Texturen auf. So können teilweise bereits durch einfache optische Untersuchungen Aussagen über Phasentypen gemacht werden.<sup>[55]</sup>

### **3.2 Kalorimetrische Untersuchungen**

Mittels differenzialkalorimetrischer Untersuchungen (DSC – differential scanning calorimetry) werden die optisch ermittelten Umwandlungstemperaturen überprüft. In einem typischen DSC-Experiment werden ein Probenbehälter und ein leerer Referenzbehälter gleichmäßig erwärmt bzw. abgekühlt. Die mit der Phasenumwandlung verbundenen Änderungen der Wärmekapazität führen zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, die durch zu- oder abgeführte Wärmemengen wieder ausgeglichen wird. Durch Messung dieses Wärmefflusses als Funktion der Temperatur bei konstanter Heiz-/Kühlrate (10 K/min) werden Phasenumwandlungen als Peak sichtbar. Die Lage des Maximums des Peaks gibt die Phasenumwandlungstemperatur wieder. Aus der Peakfläche und Masse der eingewogenen Probe kann die Umwandlungsenthalpie ermittelt werden.

### 3.3 Röntgenbeugungsexperimente und Elektronendichtekarten

Um genauere Aussagen über die Struktur der Mesophasen machen zu können, wurden Röntgenbeugungsexperimente von Dr. MARKO PREHM am Institut für Physikalische Chemie durchgeführt. Als Strahlungsquelle wird eine Hochvakuumröhre mit einer Kupfer-Anode (Cu-K $\alpha$ -Linie,  $\lambda = 0.154$  nm) verwendet. Die Orientierung der Probe erfolgt entweder in einer Kapillare durch Anlegen eines Magnetfeldes (bei nematischen Phasen) oder durch langsames Abkühlen ( $< 0.5$  K/min) eines isotropen Substanztropfens auf einem Glasträger durch Wechselwirkungen an der Luft-Substrat Grenzfläche (bei modulierten smektischen und kolumnaren Phasen). Die Streustrahlung wird mit einem zweidimensionalen Detektor aufgenommen. Aus der Lage und der Intensität der im Beugungsbild erhaltenen Reflexe kann die Art der ausgebildeten Mesophase bestimmt und die entsprechenden Gitterparameter berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen den ermittelten Beugungswinkeln  $\theta$ , der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$ , der Millerschen Indizes (h, k) und dem Schichtabstand d bzw. den Gitterparametern (a, b,  $\gamma$ ) für die entsprechenden Gitter ist in folgenden Gleichungen (1) – (3) wiedergegeben.

**smektische Phase:**

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

**rechtwinklig kolumnare Phase:**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 \right] \quad (2)$$

**schiefwinklig kolumnare Phase:**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot \sin^2 \gamma} \cdot \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 - \frac{2hk \cdot \cos \gamma}{ab} \right] \quad (3)$$

Um Aussagen über die Anordnung der Moleküle in einer Phase machen zu können, werden röntgenographisch ermittelte Parameter mit verschiedenen Molekülkonstanten (Moleküllänge (vgl. Abschnitt 3.4) und Molekülvolumen) verglichen.

Mit Hilfe der Gitterparameter  $a$  und  $b$  der rechtwinkligen Zelle und der Höhe  $h$  kann das Volumen der Elementarzelle nach Gleichung (4) und für schiefwinklige Zellen mit dem entsprechenden Winkel  $\gamma$  nach Gleichung (5) berechnet werden.

$$V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h_{\text{Zelle}} \quad (4)$$

$$V_{Zelle} = a \cdot b \cdot \sin \gamma \cdot h_{Zelle} \quad (5)$$

Wobei als Höhe der Zelle ein Wert von 0.45 nm angenommen wird, was dem mittleren lateralen Abstand zwischen den Alkylketten und den aromatischen Segmenten entspricht. Über die Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI<sup>[56]</sup> kann das Volumen des Moleküls  $V_{Mol}$  bestimmt und durch Vergleich mit dem Volumen der Elementarzelle die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle berechnet werden nach:

$$n_{Zelle,kr} = \frac{V_{Zelle}}{V_{Mol}} \quad (6)$$

Der erhaltene Wert  $n_{Zelle,kr}$  gilt nur für kristalline Systeme und muss aufgrund unterschiedlicher Packungskoeffizienten  $k$  für Kristalle ( $k = 0.7$ ) und für Flüssigkeiten ( $k = 0.55$ ) noch korrigiert werden. Mittels Gleichung (7) wird die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle für flüssige Systeme abgeschätzt.

$$n_{Zelle,fl} = \frac{0.55}{0.7} \cdot n_{Zelle,kr} \quad (7)$$

Der Mittelwert beider Werte gibt dann näherungsweise die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle in flüssigkristallinen Systemen wieder.

$$n_{Zelle} = \frac{n_{Zelle,kr} + n_{Zelle,fl}}{2} \quad (8)$$

Durch Vergleich der Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle mit dem entsprechenden Modell der Phase kann im Fall von kolumnaren Phasen mit Bänderstruktur die durchschnittliche Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Band ( $n_{Band}$ ) ermittelt werden.

Zusätzlich können aus den Daten der Röntgenbeugungsexperimente Elektronendichtekarten erstellt werden. Hierzu wurde ein Programm verwendet, welches von J. GRIEBBACH im Rahmen einer Bachelorarbeit angefertigt wurde.<sup>[57]</sup> Diese Karten werden im Falle kolumnarer Phasen zur Visualisierung der Elektronendichte entlang des Säulenquerschnittes benutzt. Hierfür wird die in Abb. 3.1 dargestellte Skalierung verwendet, wobei mit „violett“ Bereiche geringer Elektronendichte und mit „rot“ Bereiche hoher Elektronendichte gekennzeichnet werden.



**Abb. 3.1:** Farbskala der Elektronendichte

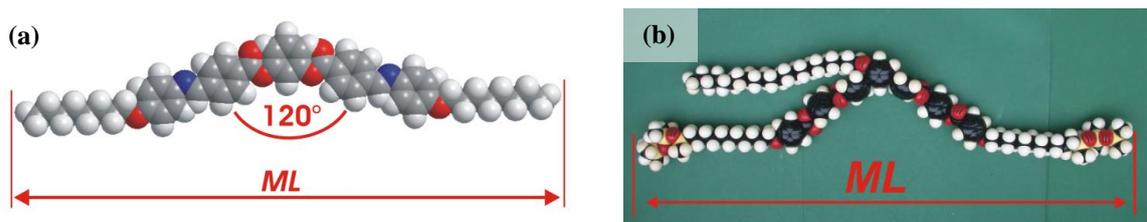
Diese Elektronendichtekarten können unter Verwendung der Ebenengruppe, der Gitterparameter und der Reflexdaten (Indizierung, Multiplizität und Intensität) berechnet werden. Die zur eindeutigen Berechnung der Elektronendichte benötigten komplexen Strukturformfaktoren  $F_{hkl}$  sind experimentell nicht zugänglich, da mittels Röntgenbeugungsexperimenten lediglich Beugungsintensitäten  $I$  bestimmt werden können, welche entsprechend Gleichung (9) proportional zum Quadrat des Betrags des Strukturformfaktors  $F$  sind.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (9)$$

Die Phaseninformation des komplexen Strukturformfaktors  $F_{hkl}$  geht verloren. Dieses Problem wird als Phasenproblem der Kristallographie bezeichnet. Da bei flüssigkristallinen Systemen nur wenige Bragg-Reflexe zu beobachten sind und die Phase im Fall von zentrosymmetrischen Strukturen, welche in der vorliegenden Arbeit ausschließlich betrachtet werden, lediglich die Werte 0 oder  $\pi$  annehmen kann, können hier die Elektronendichtekarten aller möglichen Phasenkombinationen berechnet werden. Entsprechend der Anzahl  $n$  der beobachteten Reflexe, sind so  $2^n$  Phasenkombinationen dieser Reflexe möglich. Die verschiedenen Elektronendichtekarten werden nun mit den Molekülparametern (Moleküllänge, Art der Molekülsegmente und Volumenfraktionen der Segmente) verglichen und auf Schlüssigkeit untersucht. Die Elektronendichtekarten stellen aber vor allem eine zusätzliche Visualisierung der Modelle dar und dienen zur weiteren Verfeinerung dieser.

### 3.4 Bestimmung der Moleküllängen

Zur Bestimmung der Moleküllängen  $ML$  wurden maßstabsgetreue Kalottenmodelle sowie Modelle, erstellt mit dem Computerprogramm Chem3D<sup>®</sup> Ultra (Fa. CambridgeSoft) verwendet. Als Biegungswinkel wurde der für *bent-core* Moleküle typische Winkel von  $120^\circ$  angenommen.

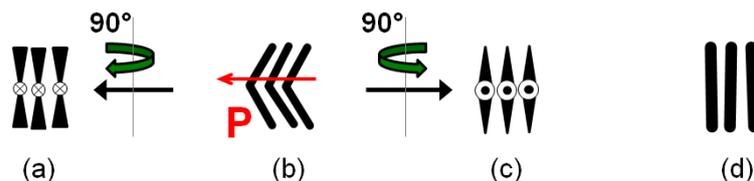


**Abb. 3.2:** Bestimmung der Moleküllänge eines *bent-core* Moleküls mit (a) Chem3D<sup>®</sup> und (b) mit einem maßstabsgetreuen Kalottenmodell

### 3.5 Elektrooptische Untersuchungen polarer Mesophasen

Durch elektrooptische Untersuchungen können Aussagen über das Schaltverhalten und die polaren Anordnungen in flüssigkristallinen Systemen gemacht werden. Diese Untersuchungen erfolgten im elektrischen Wechselfeld durch Anlegen einer Dreiecksspannung. Anhand der Stromantwort kann die Art des Schaltverhaltens bestimmt und der Wert der spontanen Polarisierung berechnet werden. Zur Untersuchung werden kommerziell erhältliche Messzellen (Firma E.H.C., Japan) verwendet, die eine definierte Messfläche von  $1 \text{ cm}^2$  besitzen. Die Substanzen werden im isotropen Zustand durch Kapillarkräfte in die ITO-beschichteten Zellen gefüllt. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten nach der in der Dissertation von C. KEITH aufgezeigten Messanordnung und Messmethoden.<sup>[58]</sup>

Um die polare Ausrichtung der Moleküle innerhalb der Mesophasen darstellen zu können wird auf die in Abb. 3.3 abgebildeten Darstellungen von *bent-core* Mesogenen zurückgegriffen. Ausgehend von der seitlichen Ausrichtung (b) erhält man durch Rotation der Moleküle um  $90^\circ$  die entsprechende Rück- (a) bzw. Vorderansicht (c). Wobei in Ansicht (a) der polare Direktor P vom Betrachter weg zeigt, und in Ansicht (c) P in Richtung des Betrachters zeigt.



**Abb. 3.3:** bildliche Darstellungsmöglichkeiten von *bent-core* Molekülen: (a) Rückansicht, polarer Direktor zeigt vom Betrachter weg; (b) Seitansicht; (c) Vorderansicht, polarer Direktor zeigt in Richtung des Betrachters; (d) rotationsungeordnete Moleküle

Kann durch elektrooptische Untersuchungen kein Schalten der Moleküle im elektrischen Feld nachgewiesen werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Dipolmomente der Moleküle eine willkürliche Ausrichtung haben. In diesem Falle werden die *bent-core* Moleküle als rotationsungeordnete Stäbchen dargestellt (vgl. Abb. 3.3 (d)).

## 4 Eigenschaften der Zielverbindungen

In diesem Kapitel soll der Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen betrachtet werden. Hierfür wurde entsprechend der Strukturmerkmale der Zielverbindungen in folgende Abschnitte unterteilt:

- Cyanosubstituierte *bent-core* Moleküle
- *Bent-core* Moleküle mit Alkylsubstituent auf der konvexen Seite
- *Bent-core* Molekül mit Alkylsubstituent auf der konvexen Seite und terminalen Oligosiloxaneinheiten
- *Bent-core* Moleküle mit Alkylsubstituent auf der konkaven Seite
- 3,4'-substituiertes Biphenylderivat

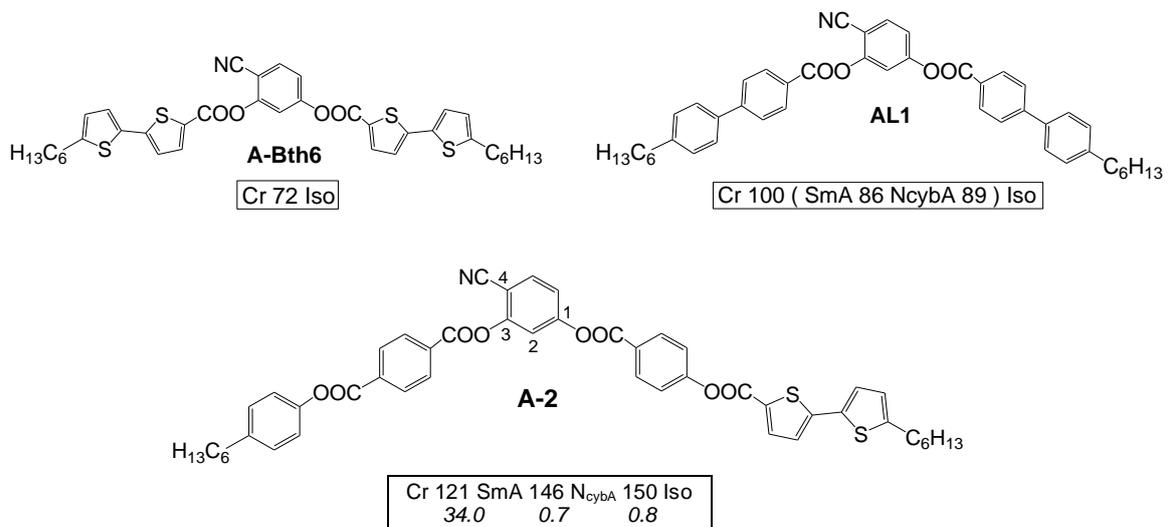
### 4.1 Cyanosubstituierte *bent-core* Moleküle

#### 4.1.1 Thiophenhaltige 4-Cyanoresorcinol-Derivate A

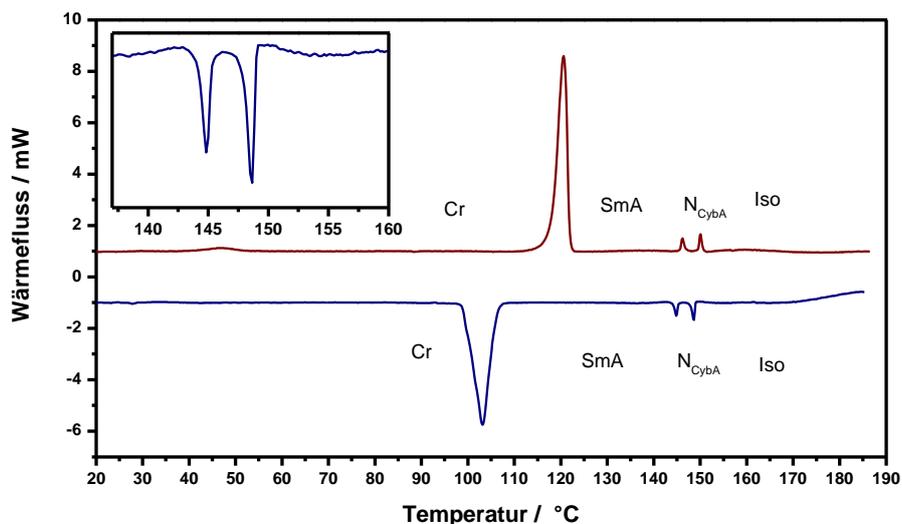
In den letzten zehn Jahren wurden einige *bent-core* Moleküle beschrieben, die 4-Cyanoresorcinol als zentrale Einheit besitzen.<sup>[25,59-61]</sup> Sie zeigen eine Vielzahl von verschiedenen smektischen und nematischen Mesophasen. Des Weiteren ist bekannt, dass der Austausch von peripheren Benzenringen durch Thiopheneinheiten in konventionellen *bent-core* Molekülen basierend auf 4-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzoaten zur Senkung der Umwandlungstemperaturen führt, die Art der Mesophase jedoch kaum beeinflusst.<sup>[29]</sup> Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verbindungen synthetisiert, denen die zentrale Einheit **A**, 4-Cyanoresorcinol als Kernstück dient und Bithiopheneinheiten in einer bzw. beiden rigiden Einheiten enthalten sind. Struktur und Umwandlungstemperaturen dieser Verbindungen sind in Abb. 4.1 dargestellt.

An Verbindung **A-Bth6**, deren rigide Einheiten 5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy-Gruppen sind, konnten keine flüssigkristallinen Eigenschaften nachgewiesen werden. Beim Erhitzen der Substanz erfolgt bei 72 °C ein direkter Übergang vom kristallinen zum isotrop flüssigen Aggregatzustand. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze ist die Probe bis 24 °C unterkühlbar und kristallisiert aus, ohne dass sich eine flüssigkristalline Phase ausbildet. Im Gegensatz dazu zeigt die von A. LEHMANN synthetisierte verwandte Verbindung **AL1**

(Abb. 4.1), die anstelle der 5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy-Gruppen die 4'-Hexylbiphenyl-4-carbonyloxy-Gruppen als Flügelgruppen hat, monotropes Mesophasenverhalten. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich zunächst eine nematische Phase mit cybotaktischen SmA Clustern ( $N_{cybA}$ ) und schließlich eine nicht geneigte smektische Phase (SmA) aus. Der Schmelzpunkt der thiophenhaltigen Verbindung liegt ca. 30 K tiefer. Die Bindungswinkel des Thiophens führen zu einem Knick innerhalb der rigiden Flügelgruppen. Das könnte Ursache für den Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften sein.



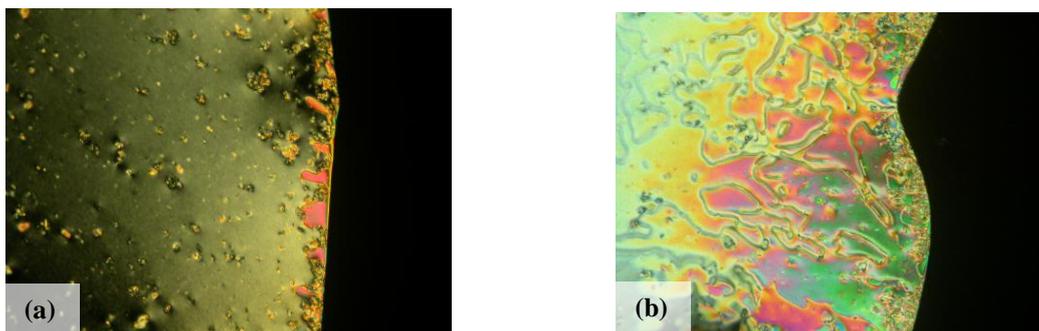
**Abb. 4.1:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) der Verbindungen A und Struktur der Vergleichsverbindung **AL1**



**Abb. 4.2:** Differentialkalorimetrische Untersuchungen von **A-2**: zweite Heiz- und Kühlkurve (Heiz- und Kühlrate 10 K/min)

Weiterhin wurde Verbindung **A-2** mit zwei verschiedenen rigiden Einheiten, 4-(4-Hexylbenzoyloxy)benzoyloxy-Gruppe in Position 3, das heißt in Nachbarschaft zur Cyanogruppe und 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoyloxy-Gruppe an der 1-Position synthetisiert. Diese Zielverbindung zeigt enantiotropes Mesophasenverhalten. Differentialkalorimetrische Untersuchungen weisen neben Schmelzpeak und Klärpeak noch eine weitere Enthalpieänderung auf. Dieser Peak bei 146 °C deutet auf eine Mesophasenumwandlung hin.

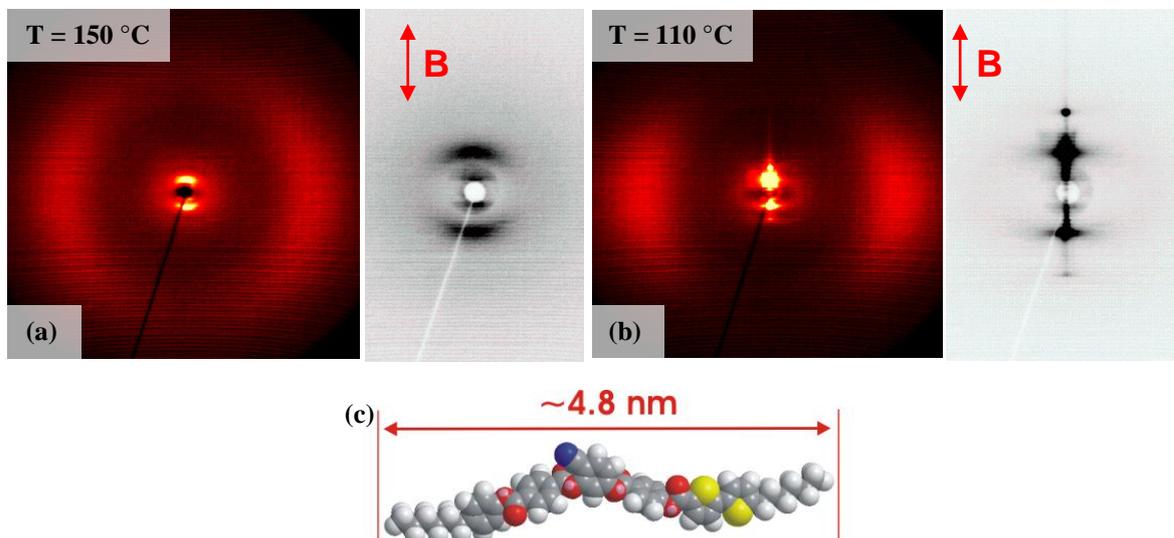
Das Abkühlen der isotropen Schmelze führt bei 149 °C zunächst zur Ausbildung einer doppelbrechenden Schlieren-Textur. Doch sofort nach Erscheinen dieser, kommt es zur Änderung der Textur, die nun gekennzeichnet ist durch große nahezu homöotrop orientierte Bereiche mit geringer Doppelbrechung und kleine Bereiche mit starker Doppelbrechung, dargestellt in Abb. 4.3 (a). Durch Scheren der hochfluiden Probe bei 148 °C erhält man die typische Textur einer nematischen Phase, dargestellt in Abb. 4.3 (b). Bei weiterem Abkühlen bleibt die Textur unverändert.



**Abb. 4.3:** Texturen der nematischen Phase von **A-2** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) bei 148 °C; (b) Textur der gescherten Probe bei 148 °C

Röntgenbeugungsexperimente an der im Magnetfeld orientierten Probe zeigen im Weitwinkelbereich auf dem Äquator eine typische diffuse Streuung mit einem Maximum bei  $d = 0.48$  nm, die den mittleren lateralen Abstand der Moleküle widerspiegelt und ein Kennzeichen für die Existenz der flüssigkristallinen Phase ist. Im Kleinwinkelbereich sind bei 150 °C auf dem Meridian diffuse halbmondförmige Reflexe, typisch für nematische Phasen, vorzufinden. Wobei die Intensität der Kleinwinkelstreuung wesentlich intensiver ist als die der Weitwinkelstreuung. Das ist ein Hinweis auf die Existenz von cybotaktischen Gruppen in der nematischen Phase. Das besagt, dass innerhalb der nematischen Phase Bereiche zu finden sind, in denen die Moleküle eine smektische Nahordnung besitzen. Bei weiterem Abkühlen ist am Phasenübergang eine Änderung des Streubildes zu erkennen. Im Kleinwinkelbereich sind nun auf dem Meridian scharfe Bragg

Reflexe zu sehen. Dabei handelt es sich um Schichtreflexe und deren zweiter Ordnung, die eine Schichtstruktur der Mesophase belegen. Die diffuse Weitwinkelstreuung bleibt unverändert.



**Abb. 4.4:** Röntgenbeugungsexperimente der in Magnetfeld orientierten Proben von **A-2**: (a) Weit- und Kleinwinkelstreuung der nematischen Phase bei 150 °C; (b) Weit- und Kleinwinkelstreuung der SmA-Phase bei 110 °C; (c) Chem3D®-Kalottenmodell von **A-2**

Des Weiteren ist aus den Röntgenstreubildern ersichtlich, dass die Maxima der Weitwinkelstreuung in der nematischen und in der smektischen Phase senkrecht zu den Kleinwinkelreflexen stehen. Das bedeutet, dass die Moleküle sowohl innerhalb der Schichtstruktur in den Clustern der nematischen Phase, als auch in den Schichten der smektischen Phase eine orthogonale Ausrichtung haben. Es handelt sich also hierbei um einen Übergang von einer  $N_{cybA}$ -Phase zu einer SmA-Phase.

Der  $d$ -Wert des 01-Reflexes, der den Schichtabstand wiedergibt, ist temperaturabhängig. So kann eine leichte Zunahme des Schichtabstandes von  $d = 4.23$  nm bei 140 °C bis  $d = 4.27$  nm bei 110 °C festgestellt werden. Damit ist der Schichtabstand etwas kleiner als die Moleküllänge von  $ML = 4.8$  nm. Ursache hierfür könnte eine Faltung oder Verzahnung der terminalen Alkylketten sein.

Den Übergang von einer  $N_{cybA}$ -Phase zu einer SmA-Phase kann man sich wie folgt vorstellen: Innerhalb der nematischen Phase sind cybotaktische Gruppen vorhanden, die als räumlich und zeitlich fluktuierende Gebiete mit Schichtstruktur verstanden werden können. Diese Bereiche werden auch als smektische Cluster bezeichnet. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Größe der smektischen Cluster zu. Bei Erreichen der

Phasenumwandlungstemperatur verschmelzen die Cluster schließlich zu unendlich ausgedehnten Schichten. Dieser Übergang ist in Abb. 4.5 modellhaft dargestellt.

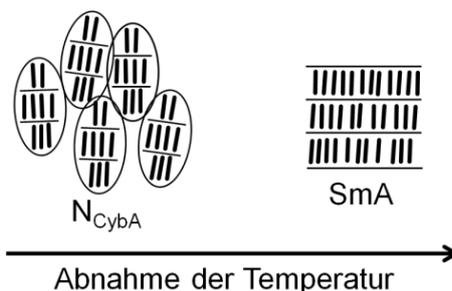


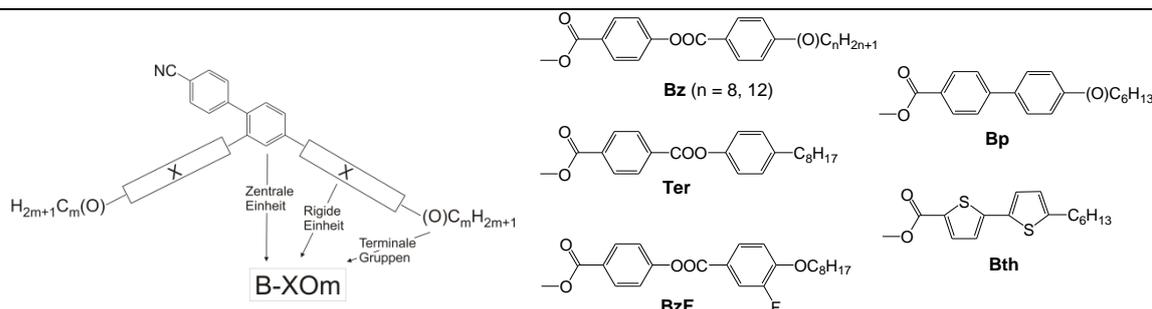
Abb. 4.5: Modell des Übergangs der  $N_{CybA}$ -Phase zur SmA-Phase mit Abnahme der Temperatur

#### 4.1.2 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bisbenzoate B

In diesem Abschnitt sollen Verbindungen betrachtet werden, bei denen 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril als Zentrale Einheit verwendet wurde

Tab. 4.1: Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [ $^{\circ}C$ ], Enthalpien  $\Delta H$  [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) der Verbindungen **B**<sup>a</sup>

Verb.	Umwandlungstemperaturen $T$ [ $^{\circ}C$ ], Enthalpien $\Delta H$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]
<b>B-BzO8</b>	Cr 145 (N 129) Iso <i>51.0</i> 0.5
<b>B-Bz8</b>	Cr 132 ( $N_{CybA}$ 106) Iso <i>44.1</i> 0.5
<b>B-BzFO8</b>	Cr 127 (N 100) Iso <i>44.1</i> 0.6
<b>B-Bz12</b>	Cr 110 SmA 117 Iso <i>47.0</i> 3.7
<b>B-Ter8</b>	Cr 169 (SmA 136) Iso
<b>B-BpO6</b>	Cr 161 (N 136) Iso <i>88.4</i> 0.7
<b>B-Bp6</b>	Cr 152(N 100) Iso <i>72.2</i>
<b>B-Bth6</b>	Cr 126 Iso



<sup>a</sup>Abkürzungen: Cr = kristalliner Zustand, N = nematische Phase,  $N_{CybA}$  = nematische Phase mit cybotaktischen Gruppen, SmA = smektische A Phase, Iso = isotroper Zustand

Die Verbindungen dieser Klasse sind mit dem Anfangsbuchstaben **B** bezeichnet und wurden an den rigiden Einheiten **X** variiert. Hierfür wurden Carbonsäuren basierend auf Phenylbenzoateinheiten **Bz/BzF** oder Terephthalatsegmenten **Ter** verwendet, sowie Bithiophencarbonsäure **Bth** und 4-substituierte Biphenylcarbonsäuren **Bp**. Die Strukturen und Umwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in Tab. 4.1 dargestellt.

Mit Ausnahme von Verbindung **B-Bth6**, die eine Bithiopheneinheit in der rigiden Einheit enthält, zeigen alle Verbindungen flüssigkristallines Phasenverhalten, wobei es sich größtenteils um monotrope Mesophasen handelt. Die Ausnahme hierfür ist Verbindung **B-Bz12** mit längeren terminalen Alkoxyketten, sie zeigt enantiotropes Mesophasenverhalten.

#### 4-Cyanobiphenyl mit Phenylbenzoatflügelgruppen

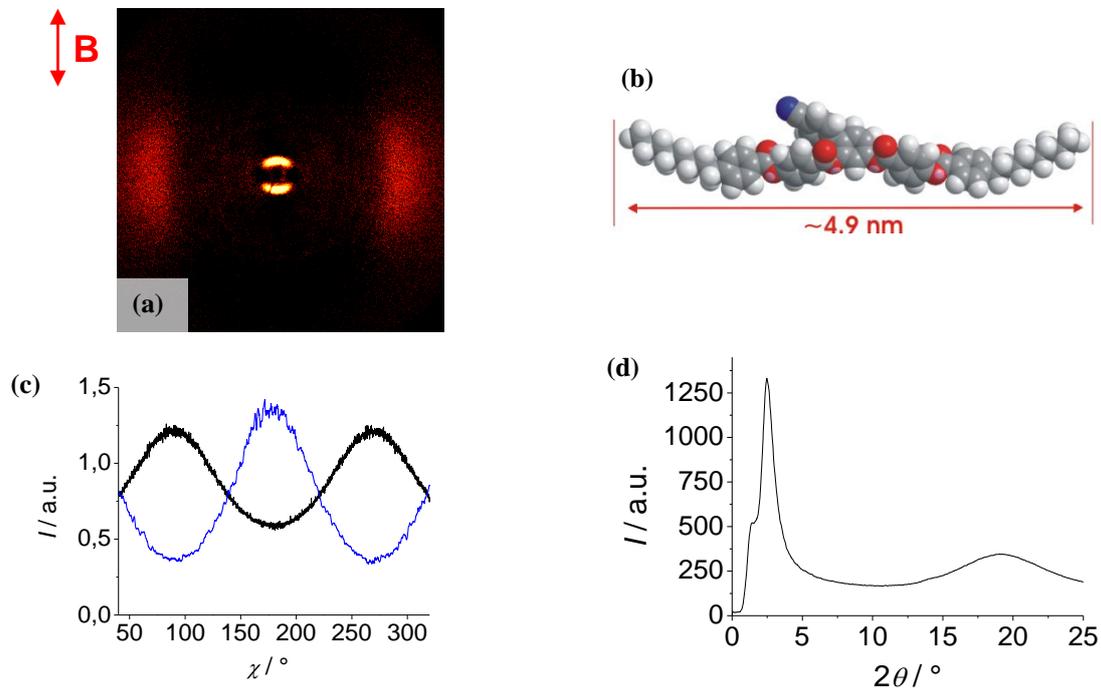
Die drei Verbindungen im oberen Teil der Tab. 4.1, **B-BzO8**, **B-Bz8** und **B-BzFO8**, die 4-substituierte Benzoyloxycarbonyloxy-Gruppen als rigide Einheiten besitzen, zeigen identisches Mesophasenverhalten. Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand bilden diese Verbindungen unter dem Polarisationsmikroskop doppelbrechende Schlierentexturen mit marmorierten Bereichen aus. In Abb. 4.6 ist die Textur von **B-BzO8** stellvertretend für diese Texturen abgebildet. Die hohe Fluidität, sowie die Texturen sprechen für nematische Mesophasen. Bestätigt wird das zusätzlich durch die kleinen Umwandlungenthalpien zur isotrop flüssigen Phase, die bei 0.5 kJ/mol liegen.



**Abb. 4.6:** Textur der nematischen Mesophase der Verbindung **B-BzO8** bei 126 °C

An Verbindung **B-Bz8** wurden röntgenographische Untersuchungen der, im Magnetfeld orientierten, nematischen Mesophase vorgenommen. Das Beugungsbild weist im Weitwinkelbereich in der äquatorialen Position diffuse Streuung auf. Mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm entspricht diese dem mittleren lateralen Abstand der Moleküle. Im Kleinwinkelbereich zeigt das Streubild auf dem Meridian für nematische Phasen typische halbmondförmige Reflexe. Das Maximum der Kleinwinkelstreuung liegt bei  $d = 3.48$  nm

und gibt den durchschnittlichen longitudinalen Abstand der Moleküle wieder. Wie für nematische Phasen üblich ist er kleiner als die Moleküllänge.



**Abb. 4.7:** Untersuchungen an Verbindung **B-Bz8**: (a) Röntgenstreubild der im Magnetfeld orientierten Probe: Weitwinkelbereich bei 104 °C; (b) Chem3D®-Kalottenmodell; (c)  $\chi$ -Scan der Weitwinkelstreuung bei  $2\theta = 15\text{-}25^\circ$  (schwarze Linie) und der Kleinwinkelstreuung bei  $2\theta = 1.5\text{-}3.5^\circ$  (blaue Linie); (d)  $\theta$ -Scan der nematischen Phase bei 104 °C

Die Röntgenstreubilder gewöhnlicher nematischer Phasen sind durch eine geringe Intensität der Kleinwinkelstreuung im Vergleich zur Weitwinkelstreuung gekennzeichnet. Das Streubild von **B-Bz8** weist allerdings eine Kleinwinkelstreuung von wesentlich höherer Intensität im Vergleich zur Weitwinkelstreuung auf. Deutlich wird dies am in Abb. 4.7 (d) dargestellten  $\theta$ -Scan, wo die Kleinwinkelstreuung bei  $2\theta = 2.5^\circ$  als hoher Peak und die Weitwinkelstreuung als diffuser kleiner Peak bei ungefähr  $2\theta = 17\text{-}22^\circ$  zu sehen ist. Dieser deutliche Intensitätsunterschied weist auf die Existenz von cybotaktischen Gruppen, Cluster hin.

Anhand der Maxima im  $\chi$ -Scan der diffusen Weitwinkelstreuung lässt sich die parallele Anordnung der Moleküllängsachsen im Magnetfeld erkennen (Abb. 4.7, (c)). Die Maxima liegen bei  $90^\circ$  und  $270^\circ$  was im Röntgenstreudiagramm der äquatorialen Position entspricht. Der  $\chi$ -Scan der Kleinwinkelstreuung weist ein Maximum bei  $180^\circ$  auf, welches sich gut an nur eine Lorentzfunktion anpassen lässt. Demnach sollten die Moleküle innerhalb der cybotaktischen Gruppen nicht geneigt sein, da eine Neigung der Moleküle

innerhalb der cybotaktischen Cluster zum Aufsplitten der Kleinwinkelstreuung führen würde. Es handelt sich somit um eine nematische Phase des Typs  $N_{\text{cybA}}$ .

Verbindung **B-BzO8** zeigt mit 145 °C den höchsten Schmelzpunkt und mit 129 °C auch den höchsten Klärpunkt der drei betrachteten Verbindungen. Durch die Verwendung von terminalen Alkylketten anstelle der Alkoxyketten kommt es bei Verbindung **B-Bz8** zum Absenken des Schmelzpunktes um ungefähr 10 K, aber auch der Klärpunkt sinkt erwartungsgemäß. Eine Fluorsubstitution am äußeren Benzenring (Verbindung **B-BzFO8**) bewirkt eine noch deutlichere Senkung des Schmelz- und Klärpunktes.

#### Richtungsänderung der äußeren Carboxylvergruppen und Verlängerung der terminalen Alkylketten

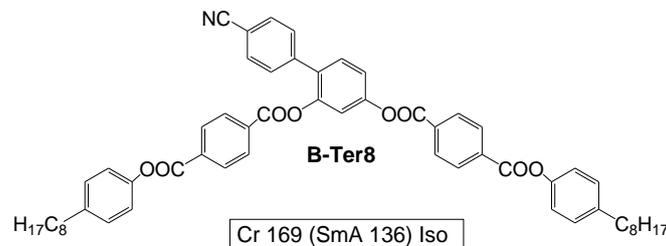


Abb. 4.8: Strukturformel von **B-Ter8**

Unter Verwendung von 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure wurde eine weitere Verbindung (**B-Ter8**) hergestellt, die mit Bezug auf **B-Bz8** äußere Carboxylgruppen mit umgekehrter Verknüpfungsrichtung aufweist. Die Verbindung **B-Ter8** zeigt monotropes Mesophasenverhalten, deren Phasenumwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tab. 4.1 aufgezeigt sind.

Im Vergleich zu Verbindung **B-Bz8** kommt es bei der Verbindung mit invertierten Carboxylgruppen **B-Ter8** zur Stabilisierung der smektischen Phase, gleichzeitig kommt es zu einer Erhöhung von Schmelz- und Klärpunkt um ca. 30 K.

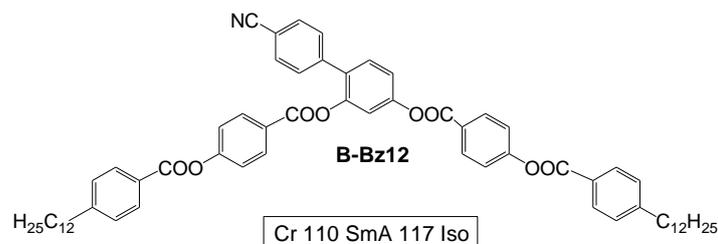
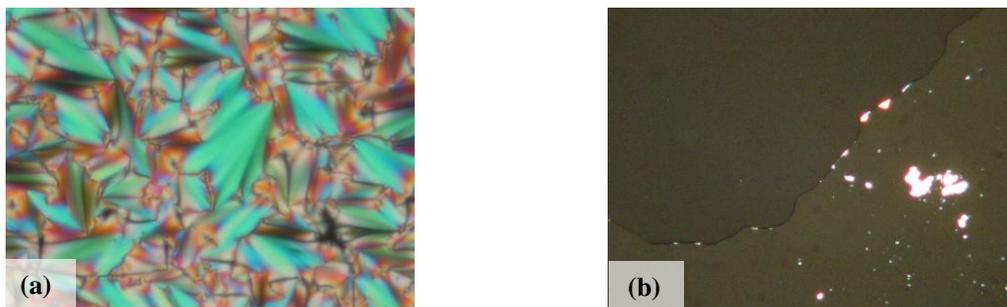


Abb. 4.9: Strukturformel von **B-Bz12**

Eine weitere Variation ist die Verlängerung der terminalen Alkylketten. Die Verbindung **B-Bz12**, mit terminalen  $C_{12}H_{25}$ -Ketten, zeigt enantiotropes Phasenverhalten. Demnach ist

die Existenz einer Mesophase sowohl beim Schmelzen als auch beim Unterkühlen der isotropen Schmelze nachweisbar. Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand ist unterhalb des Klärpunktes die Ausbildung einer Fächertextur zu beobachten. Auch homöotrop orientierte, optisch isotrope, Bereiche sind mittels Polarisationsmikroskop nachweisbar, die die optische Einachsigkeit der Phase anzeigen.

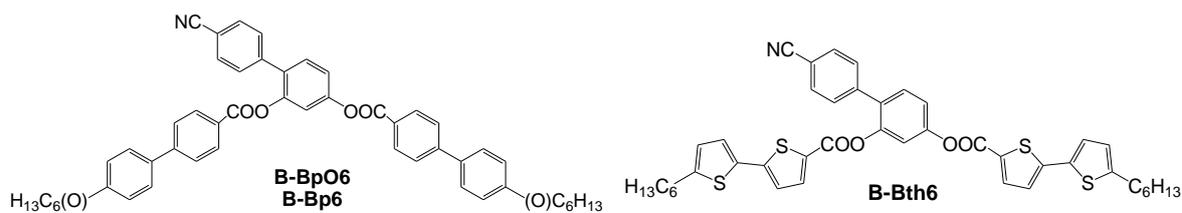


**Abb. 4.10:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren von **B-Bz12**: (a) Fächertextur der SmA-Phase bei 116 °C; Textur mit homöotrop orientierten Bereichen der SmA-Phase bei 116 °C

Die Verbindung **B-Bz12** mit langen terminalen Alkylketten bildet somit eine smektische A Phase aus, in der die Moleküle innerhalb der Schichtrichtung nicht geneigt sind.

So ist festzustellen, dass eine Verlängerung der terminalen Alkylkette ebenso wie die Umkehrung der äußeren Carboxylverknüpfung zu einer Stabilisierung der smektischen Phase führt.

#### Rigide Einheiten mit Biphenyl- und Bithiopheneinheiten

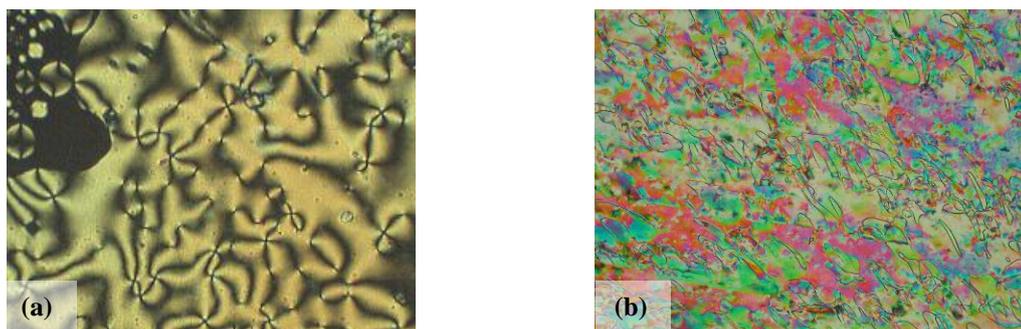


**Abb. 4.11:** Strukturformeln von **B-BpO6**, **B-Bp6** und **B-Bth6**

Drei Verbindungen, die keine weiteren Verknüpfungsgruppen innerhalb der rigiden Einheiten besitzen, wurden synthetisiert und untersucht. Als rigide Einheit wurden Biphenyl- und Bithiophen-Einheiten verwendet.

Das Bithiophen-Derivat **B-Bth6** weist einen Schmelzpunkt von 126 °C auf und zeigt kein flüssigkristallines Mesophasenverhalten. Die Verbindungen **B-BpO6** und **B-Bp6** besitzen monotropes Phasenverhalten, deren Umwandlungstemperaturen und –enthalpien in Tab. 4.1 dargestellt ist.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnten für beide Verbindungen Texturen beobachtet werden, die typisch für nematische Phasen sind. Verbindung **B-BpO6** mit terminalen Hexyloxy-Ketten bildet beim Abkühlen aus dem flüssigen Aggregatzustand bei 136 °C eine nematischen Schlierentextur aus. Die in Abb. 4.12 (a) dargestellte Textur weist gleichzeitig  $\pi/4$  und  $\pi/2$  Disklinationen auf. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze von Verbindung **B-BpO6** mit terminalen Hexyl-Ketten bildet sich bei 100 °C eine marmorierte Textur aus (Abb. 4.12(b)).



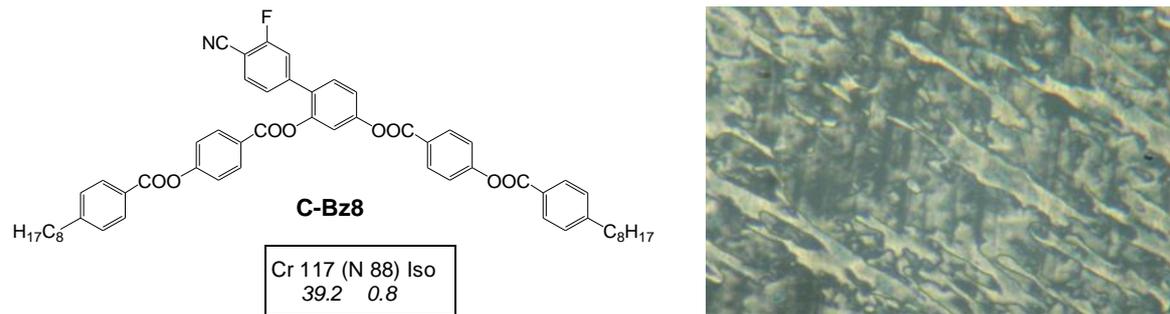
**Abb. 4.12:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Schlierentextur der nematischen Phase von **B-BpO6** bei 134 °C; (b) Marmorierte Textur der nematischen Phase von **B-Bp6** bei 100 °C

Die Schmelzpunkte beider Verbindungen liegen mit 161 °C für **B-BpO6** und 152 °C für **B-Bp6** recht hoch. Dies ist damit zu erklären, dass es sich um recht starre Moleküle (flexible Verknüpfungsgruppen innerhalb der rigid Einheiten fehlen) mit relativ kurzen terminalen Alkylketten handelt.

#### 4.1.3 4'-Cyano-3'-fluor-biphenyl-2,4-diyl-bisbenzoat C

Anhand der Verbindung **C-Bz8** soll der Einfluss einer zusätzlichen Fluorsubstitution an der Zentralen Einheit untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril (**C**) mit 4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure verestert. Struktur, Umwandlungstemperaturen und -enthalpien dieser Verbindung sind in Abb. 4.13 dargestellt.

Verbindung **C-Bz8** zeigt monotropes Mesophasenverhalten. Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Aggregatzustand zwischen gekreuzten Polarisatoren kann man die Ausbildung einer Textur beobachten, die in Abb. 4.13 aufgezeigt ist. Hierbei handelt es sich um eine für nematische Phasen typische Textur. Auch die hohe Fluidität und niedrige Phasenumwandlungsenthalpie von 0.8 kJ/mol sind ein Kennzeichen für die nematische Phase.



**Abb. 4.13:** Verbindung **C-Bz8**: Strukturformel; Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen); Textur der nematischen Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 88 °C

Im Vergleich zur strukturell ähnlichen, nicht fluorsubstituierten Verbindung **B-Bz8** zeigt sich, dass beide Verbindungen eine monotrop nematische Mesophase aufweisen, in Verbindung **C-Bz8** Schmelz- und Klärpunkt jedoch circa 20 K tiefer liegen.

## 4.2 *Bent-core* Moleküle mit Alkylsubstitution auf der konvexen Seite

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verbindungsklassen hergestellt, die eine Alkyl- oder Alkoxykette in der 4-Position des zentralen Benzenringes und damit an der konvexen Seite des gebogenen Moleküls tragen. Zum einen wurden Verbindungen ausgehend von 4'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol (Zentrale Einheit **D.On**), zum anderen wurde eine Verbindung ausgehend von 4-Hexylresorcinol (Zentrale Einheit **E.6**) synthetisiert.

### 4.2.1 4-Hexylresorcinol-bisbenzoat **E.6**

Ausgehend von 4-Hexylresorcinol wurde die Fünf-Ring Verbindung **E.6-Bz8** synthetisiert, deren Struktur und Umwandlungstemperaturen in Abb. 4.14 dargestellt sind. Sie weist einen Schmelzpunkt bei 47 °C auf und zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

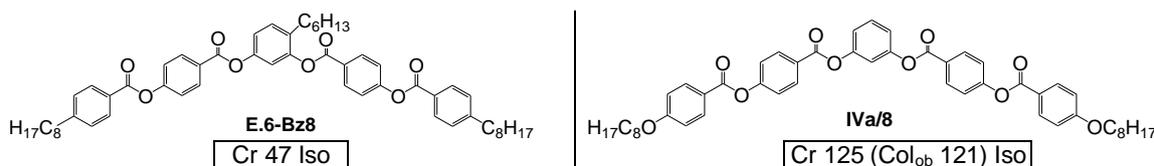


Abb. 4.14: Struktur und Umwandlungstemperaturen von **E.6-Bz8** und **IVa/8**<sup>[62]</sup>

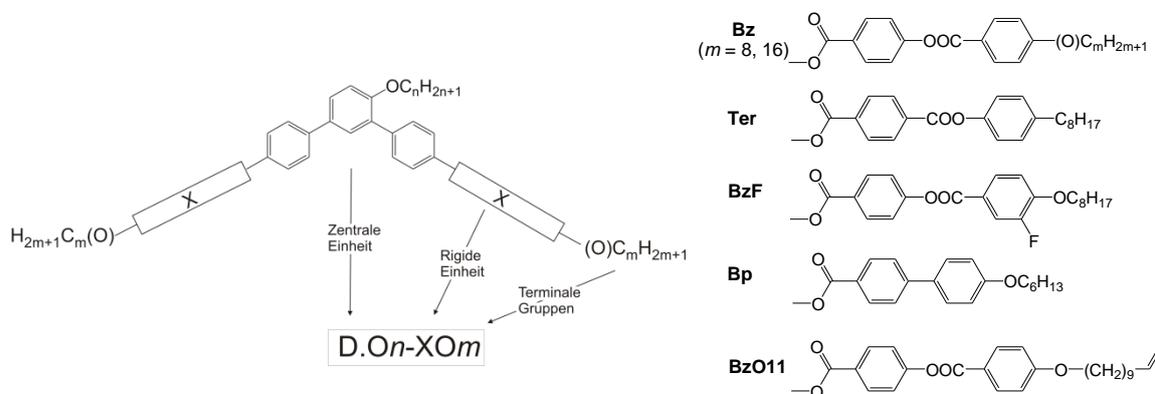
Die ähnliche Fünf-Ring-Verbindung **IVa/8** ohne Seitenkette allerdings mit terminalen Alkoxyketten, synthetisiert von WEISSFLOG et al., zeigt dagegen monotropes Mesophasenverhalten.<sup>[62]</sup> Die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase wird bei der zentral alkylierten Verbindung durch die Einführung der Seitenkette zu sehr gestört. Eine Strategie um wieder zu mesogenen Eigenschaften zu gelangen, wäre zum Beispiel die Vergrößerung des aromatischen *bent-cores* durch die Einführung weiterer Benzenringe, dadurch wäre eine bessere Segregation der aromatischen Segmente möglich und der Einfluss der störenden Alkylkette könnte zurückgedrängt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verkleinerung der Seitenkette und somit die Abnahme der sterischen Hinderung. Eine Vergrößerung des aromatischen *bent-cores* kann unter anderem dadurch erreicht werden, dass anstelle des Ein-Ring-Systems 4-Alkylresorcinol ein Drei-Ring-System wie 4-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol als zentrale Einheit verwendet wird, wie nachfolgend beschrieben ist.

### 4.2.2 4'-Alkoxy-*m*-Terphenyle D.On

Ausgehend von 4'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol wurden mehrere Verbindungen synthetisiert, die sich einerseits in der Länge der terminalen Alkoxykette unterscheiden ( $n = 6, 14, 22$ ) und andererseits durch die Verwendung unterschiedlicher rigider Einheiten auszeichnen. Als rigide Einheit **X** dienten Carbonsäuren basierend auf Benzoaten **Bz**, auf 3-Fluor-Benzoaten **BzF**, auf Terephthalaten **Ter** sowie Biphenylcarbonsäure-Derivate **Bp**, deren Strukturen in Tab. 4.2 abgebildet sind.

Die Verbindungen zeigen mit Ausnahme des Biphenylderivates **D.O22-BpO6** enantiotropes bzw. monotropes Mesophasenverhalten, wobei es zur Ausbildung von verschiedenen smektischen und kolumnaren Phasen kommt. Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der einzelnen Verbindungen sowie die Gitterparameter aus röntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

**Tab. 4.2:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen)<sup>a</sup> und Daten der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindungen **D.On**<sup>b</sup>



Verb.	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C], Enthalpien $\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Gitterparameter [nm]			
		$a$	$b$	$\gamma$ [°]	$d$
<b>D.O6-BzO8</b>	Cr 143 (Sm <sub>biax</sub> 136) Iso 63.2 12.3	-	-	-	-
<b>D.O6-BzFO8</b>	Cr 127 (Sm <sub>biax</sub> 119) Iso 58.6 10.6	-	-	-	-
<b>D.O14-BzO8</b>	Cr 115 Sm $\tilde{A}_{dis}$ 123 Iso 35.0 12.8	-	-	-	4.64
<b>D.O14-BzFO8</b>	Cr 98 Sm $\tilde{A}(p2mg)_{dis}$ 119 Iso 21.8 11.6	-	-	-	4.60

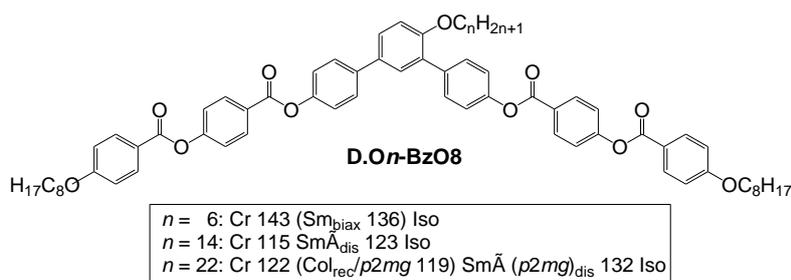
<sup>a</sup>alle Werte sind der zweiten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen; <sup>b</sup>Abkürzungen: Cr = kristalliner Zustand, Sm<sub>biax</sub> = smektische biaxiale Phase, Ursache der Biaxialität nicht vollständig geklärt; Sm $\tilde{A}_{dis}$  = gebrochene Schichtstruktur ohne ferngeordnetes 2D-Gitter, Col<sub>rec</sub> = rechtwinklig kolumnare Phase, Col<sub>ob</sub> = schiefwinklig kolumnare Phase, Iso = isotroper Zustand

Verb.	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C], Enthalpien $\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Gitterparameter [nm]			
		$a$	$b$	$\gamma$ [°]	$d$
<b>D.O14-Ter8</b>	Cr 128 (Sm $\tilde{A}$ ( $p2mg$ ) <sub>dis</sub> 122) Iso 57.7                      9.8	-	-	-	4.58
<b>D.O22-Bz8</b>	Cr 131 (Col 120) Iso 68.0                      18.1	-	-	-	-
<b>D.O22-BzO8</b>	Cr 122 (Col <sub>rec</sub> / $p2mg$ 119) Sm $\tilde{A}$ ( $p2mg$ ) <sub>dis</sub> 132 Iso 51.9                      0.8                      15.5	4.54	4.55	-	4.41
<b>D.O22-BzO11</b>	Cr 116 Col <sub>rec</sub> / $c2mm$ 118 Iso 19.7	5.52	5.16	-	-
<b>D.O22-BzO16</b>	Cr 106 Col <sub>ob</sub> / $p2$ 118 Iso 34.5                      14.4	4.19	4.74	104.7	-
<b>D.O22-BzFO8</b>	Cr 94 Col <sub>rec</sub> / $c2mm$ 133 Iso 20.0                      19.4	10.7	4.62	-	-
<b>D.O22-Ter8</b>	Cr 115 Col <sub>ob</sub> / $p2$ 136 Iso 31.7                      17.8	9.43	4.72	98.9	-
<b>D.O22-BpO6</b>	Cr 151 Iso	-	-	-	-

<sup>a</sup>alle Werte sind der zweiten DSC-Heiz- bzw. Kühlkurve (10 K/min) entnommen; <sup>b</sup>Abkürzungen: Cr = kristalliner Zustand, Sm<sub>biax</sub> = smektische biaxiale Phase, Ursache der Biaxialität nicht vollständig geklärt; Sm $\tilde{A}$ <sub>dis</sub> = gebrochene Schichtstruktur ohne ferngeordnetes 2D-Gitter, Col<sub>rec</sub> = rechtwinklig kolumnare Phase, Col<sub>ob</sub> = schiefwinklig kolumnare Phase, Iso = isotroper Zustand

### Einfluss der Länge der lateralen Alkoxykette

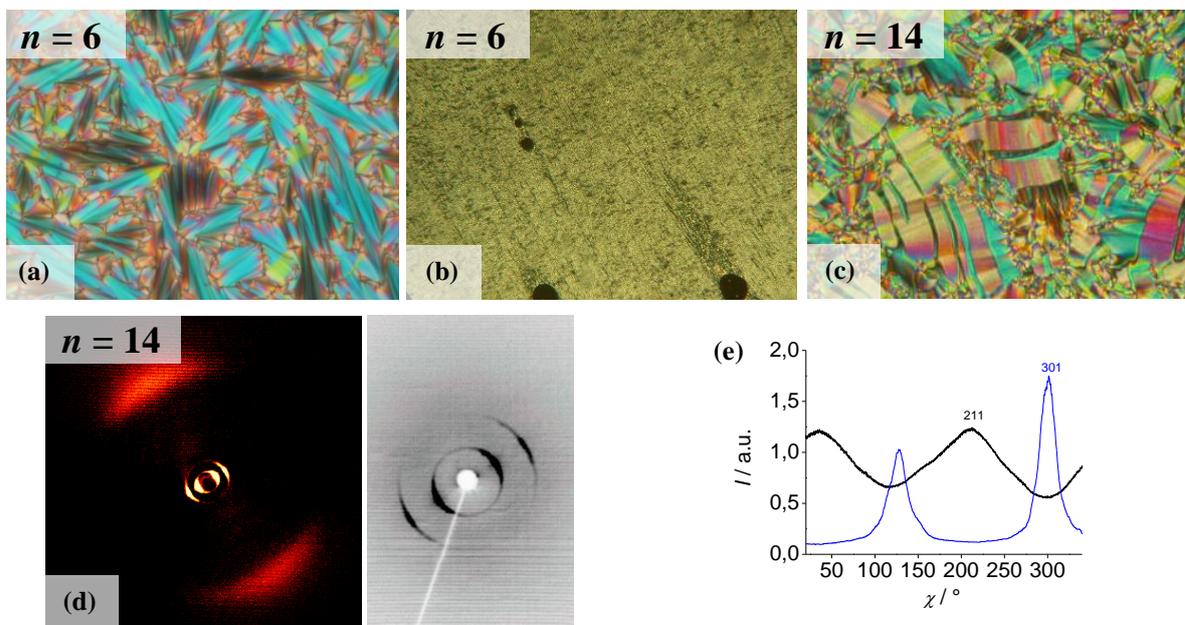
Eine homologe Reihe von Phenylbenzoaten **D.On-BzO8** mit terminalen OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-Ketten und lateralen Alkoxyketten unterschiedlicher Länge ( $n = 6, 14, 22$ ) wurde synthetisiert (vgl. Schema 4.1). Im Folgenden soll der Einfluss dieser Strukturvariationen auf das Mesophasenverhalten untersucht werden.



**Schema 4.1:** allg. Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen **D.On-BzO8**

Verbindung **D.O6-BzO8** mit der kürzesten Alkoxykette zeigt nur monotropes Phasenverhalten. Die Verbindungen **D.O14-BzO8** und **D.O22-BzO8** mit längeren lateralen Ketten zeigen dagegen enantiotropes Mesophasenverhalten. Die Phasenumwandlungen von der entsprechenden Mesophase zur isotropen Flüssigkeit weisen relativ hohe Phasenumwandlungsenthalpien zwischen 12 – 16 kJ/mol auf (vgl. Tab. 4.2). Wobei zu beobachten ist, dass die Umwandlungsenthalpien mit zunehmender Länge der lateralen Kette leicht zunehmen.

Das Abkühlen der isotropen Flüssigkeit von Verbindung **D.O6-BzO8** mit der kürzesten lateralen Kette führt zur Ausbildung einer smektischen Mesophase, deren Fächertextur, erhalten zwischen gekreuzten Polarisatoren, in Abb. 4.15 (a) gezeigt ist. Durch Scheren der Probe erhält man die in Abb. 4.15 (b) abgebildete Textur. Die Doppelbrechung bleibt also in der homeotropen Orientierung erhalten, was die Biaxialität der Phase anzeigt.



**Abb. 4.15:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) smektische Phase von **D.O6-BzO8** bei 136 °C; (b) nach dem Scheren der Probe von **D.O6-BzO8** bei 128 °C, (c)  $\text{Sm}\bar{\text{A}}_{\text{dis}}$ -Phase von **D.O14-BzO8** bei 121 °C; Röntgenbeugungsexperimente: (d) Weit- und Kleinwinkelstreuung der oberflächenorientierten Probe der smektischen Phase von **D.O14-BzO8** bei 120 °C; (e)  $\chi$ -Scan der Weitwinkelstreuung (15-25°  $2\theta$ , schwarze Linie) und Kleinwinkelstreuung (1-3°  $2\theta$ , blaue Linie)

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bildet Verbindung **D.O14-BzO8** mit lateraler  $\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ -Kette eine Textur aus, die an eine kolumnare Phase erinnert. Die in Abb. 4.15 (c) dargestellte Textur weist bandförmige Fächer und Schlieren auf. Das Röntgenbeugungsbild einer orientierten Probe der Mesophase von Verbindung **D.O14-BzO8** zeigt eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm (vgl. Abb. 4.15 (d)). Die Maxima der Weitwinkelstreuung konnten mittels  $\chi$ -Scan bei Winkeln von 31° und 211° bestimmt werden. Senkrecht zu diesen treten im Kleinwinkelbereich bei  $\chi = 121^\circ$  und 301° scharfe Schichtreflexe auf. Aus der Lage der Schichtreflexe wurde ein Schichtabstand  $d = 4.64$  nm ermittelt. Die Moleküllänge eines Moleküls abhängig von der Konformation beträgt ungefähr 5 – 6 nm, wie in Abb. 4.20 am Beispiel von **D.O22-BzO8**, einem Molekül mit analoger Moleküllänge, dargestellt ist. Da Schichtabstand und Moleküllänge ungefähr übereinstimmen, sollten die Moleküle in einer Monoschicht angeordnet sein. Die kleine Differenz ist auf konformative Unordnung oder eine geringfügige Interkalation der

terminalen Alkylketten zurückzuführen. Die Röntgenbeugungsexperimente weisen somit auf eine smektische Phase hin, in der die Moleküle nicht geneigt sind.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigen hingegen keine typische Textur, die einer SmA-Phase entspricht. Auch nach Scheren der Probe bleibt die Doppelbrechung erhalten und führt zu einer Textur, die die Biaxialität der Phase bestätigt, weshalb es sich nicht um eine einfache SmA-Phase handeln kann. Da aber eine Neigung der Moleküle durch die Resultate der Röntgenbeugungsexperimente ausgeschlossen werden kann, muss die Biaxialität eine andere Ursache haben. Die Biaxialität könnte aus einer Einschränkung der Rotation der Moleküle um die Längsachse hervorgerufen sein. Höchstwahrscheinlich liegt hier aber bereits eine Störung der smektischen Phase vor und die Schichten brechen in Bänder auf, wie es sich in nachfolgender Verbindung **D.O22-BzO8** noch stärker fortsetzt. Eine vermutete naheordnete 2D-periodische Struktur kann röntgenographisch nicht nachgewiesen werden, möglicherweise aufgrund einer zu geringen Korrelationslänge des 2D-Gitters.

Solche gestörten smektischen Phasen, bei denen allerdings kein oder nur ein naheordnetes 2D-Gitter nachgewiesen wird, werden nachfolgend mit  $\text{Sm}_{\text{biax}}$  (biaxiale smektische Phase) oder entsprechend  $\text{Sm}\tilde{\text{A}}_{\text{dis}}$  (modulierte SmA-Phase) bezeichnet. Mesophasen, die eine gebrochene Schichtstruktur mit ferngeordnetem 2D-Gitter aufweisen, werden nachfolgend mit  $\text{Col}_{\text{rec}}/\text{Col}_{\text{ob}}$  bezeichnet. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass üblicherweise die Bezeichnungen  $\text{Sm}\tilde{\text{A}}/\text{Col}$  gleichwertig für modulierte smektische Phasen mit Fernordnung verwendet werden, deren Schichten in Bänder aufgebrochen sind.<sup>[63]</sup> Die davon abweichende Zuordnung von  $\text{Sm}\tilde{\text{A}}_{\text{dis}}$  für Nahordnung und  $\text{Col}$  für Fernordnung des 2D-Gitters wurde hier zur Verbesserung der Übersichtlichkeit gewählt.

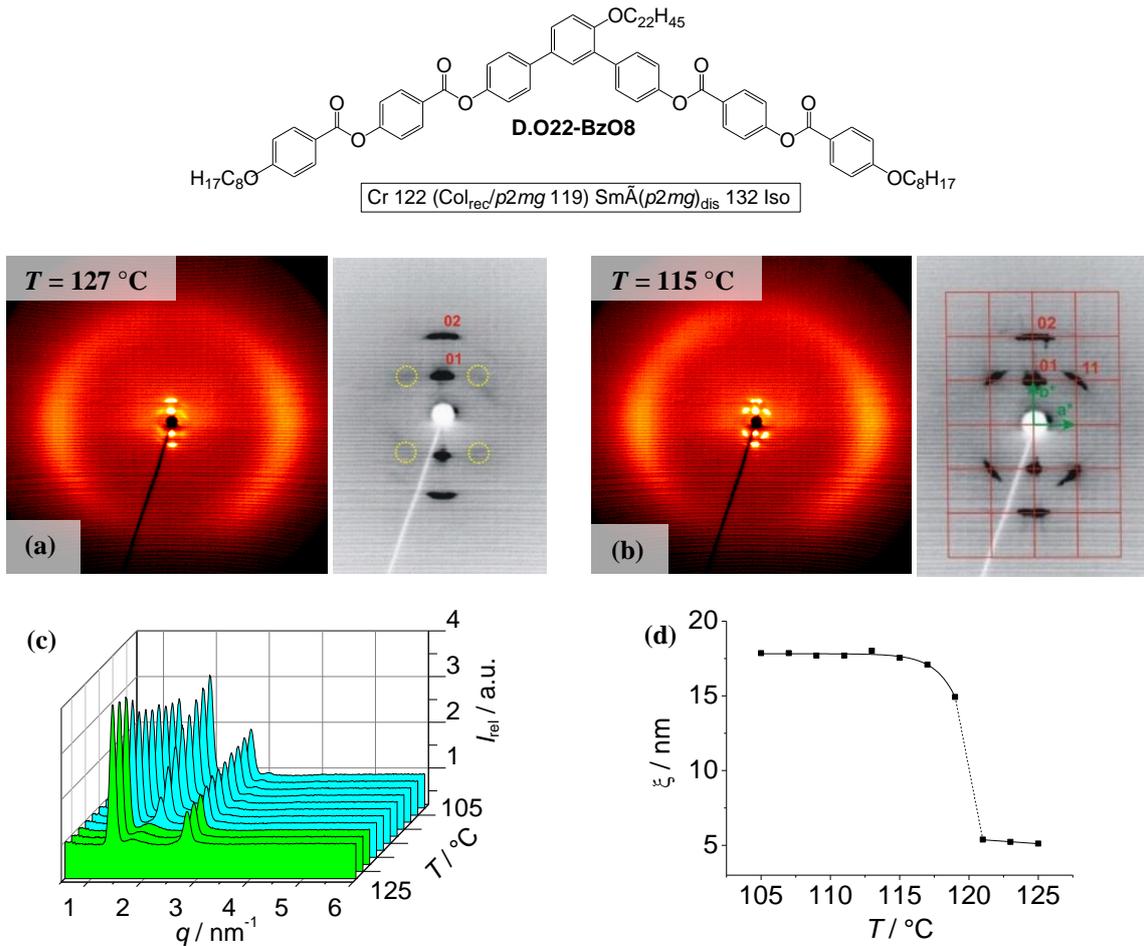
Beim Abkühlen der isotropen Schmelze von Verbindung **D.O22-BzO8** mit der längsten lateralen Kette kommt es zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 130 °C zur Ausbildung der in Abb. 4.16 (a) aufgezeigten Textur. Sie ist gekennzeichnet durch Schlieren und Bänder, die einer Fächer-Textur ähnlich sehen. Beim weiteren Abkühlen verfärben sich die Fächerbereiche bei 120 °C von grün nach gelb, was entsprechend der Michel-Lévy-Farbtabelle für eine Zunahme der Doppelbrechung spricht. Der Rest der Textur bleibt jedoch weitgehend unverändert. Diese Änderung der Textur ist in Abb. 4.16 (a) – (c) dargestellt.



abgebildete Graph zeigt in der unteren Kurve, der Kühlkurve, bei 119 °C einen kleinen Peak mit einer Enthalpieänderung von 0.8 kJ/mol. Des Weiteren ist ein zusätzlicher Peak bei 101 °C zu sehen. Eine Texturänderung in diesem Temperaturbereich konnte allerdings durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen nicht festgestellt werden. Beim Aufheizen der Probe konnten im Bereich der Hochtemperaturphase bei 128 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren Texturen aufgenommen werden, die typisch für smektische Phasen sind. Wie in Abb. 4.16 (d) ersichtlich koexistieren dort Fächer und Schlieren nebeneinander. Das Scheren der Probe in diesem Temperaturbereich führt zu einer Schlierentextur (Abb. 4.16 (e)), was die Biaxialität der Phase bestätigt.

Durch röntgenographische Untersuchungen dieser Verbindung konnte die Existenz von zwei Mesophasen nachgewiesen werden. Das Röntgenbeugungsbild der Hochtemperaturphase bei 127 °C, dargestellt in Abb. 4.18 (a), zeigt in äquatorialer Position diffuse Streuungen mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm. Senkrecht dazu, auf dem Meridian, deuten scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf eine Schichtstruktur hin, deren Abstand  $d = 4.41$  nm beträgt. Neben diesen Schichtreflexen zeigt das Beugungsbild diffuse Kleinwinkelstreuungen außerhalb des Meridians, die auf eine zusätzliche Nahordnung hinweisen.

Das Röntgenbeugungsbild der Tieftemperaturphase bei 115 °C (Abb. 4.18 (b)) zeigt genau wie die Hochtemperaturphase die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich ( $d = 0.46$  nm) und senkrecht dazu die Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich. Im Gegensatz zur Hochtemperaturphase werden die diffusen Reflexe im Kleinwinkelbereich außerhalb des Meridians zu scharfen Reflexen, wobei deren Position unverändert bleibt. Die Reflexe lassen sich anhand eines rechtwinkligen Gitters mit  $p2mg$ -Symmetrie indizieren. Es handelt sich bei der Tieftemperaturphase also um eine rechtwinklig kolumnare Phase, die mit den Gitterparametern  $a = 4.54$  nm und  $b = 4.55$  nm beschrieben werden kann. In Abb. 4.18 (c) sind die Diffraktogramme des Kleinwinkelbereichs im Bereich zwischen 125 °C und 105 °C dargestellt. Dort ist die Intensität und Form der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit der Temperatur sichtbar. Deutlich wird, dass der mittlere der drei Reflexe, der 11 Reflex, bei  $2\theta = 2.7^\circ$  in der Hochtemperaturphase nur als diffuse Streuung wahrnehmbar ist, aus der sich am Phasenübergang durch eine sprunghafte Änderung der Halbwertsbreite ein scharfer Bragg-Peak formt.



**Abb. 4.18:** Röntgenstreubilder der oberflächenorientierten Probe von **D.O22-BzO8**: (a) Weitwinkelstreuung der Hochtemperaturphase bei 127 °C, Kleinwinkelbereich mit Indizierung der Reflexe; (b) Weitwinkelstreuung der Tieftemperaturphase bei 115 °C, Kleinwinkelbereich mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe; (c) Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten (grün: SmÅ(p2mg)<sub>dis</sub>; cyan: Col<sub>rec</sub>/p2mg); (d) Korrelationslänge in Abhängigkeit der Temperatur

Aus den Halbwertsbreiten dieses Reflexes bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Rückschlüsse auf die Entwicklung der Korrelationslängen  $\xi$  des 2D-Gitters schließen. Die Halbwertsbreiten der Peaks  $\Delta q$  wurden durch Anpassung der Peaks an eine Lorentzfunktion bestimmt. Mittels Gleichung (10) die Korrelationslänge bestimmt werden.

$$\xi = \frac{2}{\Delta q} \quad (10)$$

Aus dem in Abb. 4.18 (d) dargestellten Graph ist ersichtlich, dass es mit Abnahme der Temperatur am Phasenübergang zu einem sprunghaften Anstieg der Korrelationslänge des 2D-Gitters kommt. In der Hochtemperaturphase beträgt die Korrelationslänge ungefähr 5.1 nm.

Der Schichtabstand der smektischen Hochtemperaturphase ( $d = 4.41$  nm) sowie der Gitterparameter  $b$  der kolumnaren Tieftemperaturphase ( $b = 4.55$  nm) sind kleiner als die

Moleküllänge ( $ML$ ) von circa 5 – 6 nm (vgl. Abb. 4.20 (a)). Dies spricht für eine Faltung oder eine Verzahnung der terminalen Alkylketten benachbarter Schichten bzw. Bandsegmente.

Somit kann die Hochtemperaturphase als eine Schichtstruktur mit lokalem 2D-Gitter der Tieftemperaturphase aufgefasst werden. Es ist anzunehmen, dass durch den großen sterischen Anspruch der lateralen Alkoxyketten die Anordnung der Moleküle in der smektischen Phase gestört wird. Die Schichtstruktur wird aufgebrochen und eine Bänderstruktur gebildet, die bei 127 °C nur eine Nahordnung aufweist, aber bei Abkühlung auf 115 °C zu einer 2D-Struktur mit der Fernordnung auf einen  $p2mg$ -Gitter wird.

Wie in Kapitel 3.3 aufgezeigt, kann aus den röntgenographisch ermittelten Gitterparametern und dem Molekylvolumen die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle und somit die Anzahl der Moleküle im Bandquerschnitt bestimmt werden. Die für die Verbindungen **D.O22** berechneten Werte sind in Tab. 4.3 aufgelistet. Die durchschnittliche Anzahl der Moleküle je Elementarzelle beträgt für die hier besprochene Verbindung **D.O22-BzO8** 4.5 Moleküle, das entspricht einem Bandquerschnitt von ungefähr 2 Molekülen.

**Tab. 4.3:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle  $n_{\text{Zelle}}$  der kolumnaren Phasen der Verbindungen **D.O22**<sup>a</sup>

Verb.	Gitterparameter [nm]			$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{Zelle}}$ [nm <sup>3</sup> ]	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,fl}}$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Band}}$
	$a$	$b$	$\gamma$ [°]						
<b>D.O22-BzO8</b>	4.54	4.55	-	1.85	9.29	5.0	3.9	4.5	2.2
<b>D.O22-BzFO8</b>	10.70	4.62	-	1.86	22.24	11.9	9.4	10.7	5.3
<b>D.O22-Ter8</b>	9.43	4.72	98.9	1.83	19.79	10.8	8.5	9.6	9.6
<b>D.O22-BzO11</b>	5.52	5.16	-	1.98	12.82	6.5	5.1	5.8	2.9
<b>D.O22-BzO16</b>	4.19	4.74	104.7	2.25	8.64	3.8	3.0	3.4	3.4
<b>D.O22-BzO11-Si</b>	18.30	12.23	117.3	2.63	89.49	34.1	26.8	30.4	30.4

<sup>a</sup>Abkürzungen:  $V_{\text{Mol}}$  = Volumen der Moleküle bestimmt über Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI,  $V_{\text{Zelle}}$  = Volumen der Elementarzelle,  $n_{\text{Zelle,kr}}$  = Anzahl der Moleküle je Elementarzelle im kristallinen Zustand,  $n_{\text{Zelle,fl}}$  = Anzahl der Moleküle je Elementarzelle im flüssigen Zustand,  $n_{\text{Zelle}}$  = Anzahl der Moleküle im flüssigkristallinen Zustand,  $n_{\text{Band}}$  = Anzahl der Molekül im Querschnitt der Bänder

Aus den röntgenographisch bestimmten Reflexlagen und -intensitäten der Tieftemperaturphase von **D.O22-BzO8** wurde eine Elektronendichtekarte erstellt, mit deren Hilfe ein Modell für die Anordnung der Moleküle in dieser Phase verfeinert worden ist.

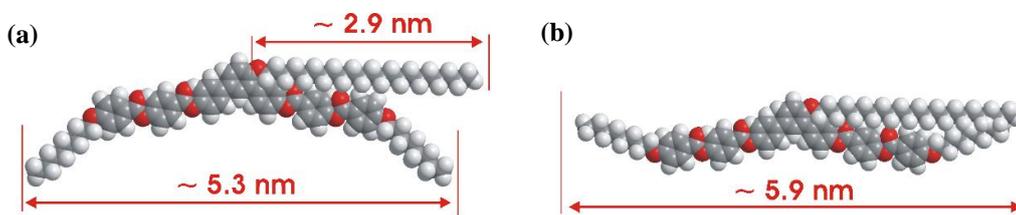


**Abb. 4.19:** (a) Elektronendichteverteilung in der Col<sub>rec</sub>/p2mg-Phase von Verbindung **D.O22-BzO8**; (b) mit Modell der Anordnung der Bänder (schwarze Punkte = Zentrum einer 2-zähligen Rotation, graue Striche: durchgezogen = Spiegelachse, gestrichelt = Gleitspiegelachse)

In der Elektronendichtekarte sind Bereiche hoher Elektronendichte mit violetter Farbe gekennzeichnet und Bereiche geringer Elektronendichte sind rot dargestellt. In den synthetisierten Molekülen ist der elektronenreichere Teil der aromatische *bent-core*, die elektronenärmeren Segmente sind die terminalen und lateralen Alkoxyketten. So sind die roten, elektronenarmen Bereiche der berechneten Elektronendichteverteilung den terminalen Alkylketten zuzuordnen, die eine modulierte Schicht ausbilden. Die blau/violetten Bereiche repräsentieren Bereiche mit hoher Aromatenkonzentration, die grünen Regionen, mit geringerer Elektronendichte, entsprechen Mischbereichen von Aromaten und lateralen Alkylketten. Aufgrund der chemischen Verknüpfung der Alkylkette an 4-Position des zentralen Benzenringes ist eine Ausrichtung der lateralen Kette parallel zu einer der Flügelgruppen wahrscheinlich. Die Länge der lateralen Alkylkette in der gestreckten *all-trans*-Konformation beträgt ungefähr 2.9 nm (vgl. Abb. 4.20 (a)). Sie reicht somit bis zum Ende der terminalen Alkylkette der Flügelgruppe (**BzO8**) und sollte somit bestrebt sein, sich mit dieser zu mischen. Die dadurch erzwungene gemischte Organisation der lateralen Alkylkette und der Flügelgruppe erklärt, die Mischbereiche von Aromaten und lateralen Alkylketten.

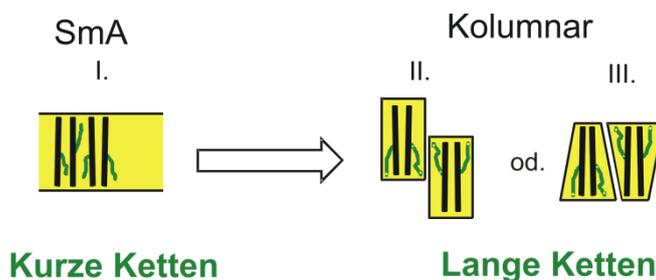
Um eine Aussage über die polare Ordnung in den Mesophasen zu machen wurde das Verhalten der Proben im elektrischen Wechselfeld untersucht. Für die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Moleküle konnte ein Schalten im elektrischen Feld nicht nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier nicht um polare Anordnungen handelt. In den nachfolgend diskutierten Modellen werden die Moleküle daher als rotationsungeordnete Stäbchen betrachtet (vgl. Kapitel 3.5 und Kapitel 6.2). Entsprechend dieser Beobachtungen ist auch davon auszugehen, dass die Moleküle bevorzugt in einer W-förmig gestreckten Konformation vorliegen, wie in Abb. 4.20 (b) dargestellt ist. Diese

Konformation behindert die Rotation um die Moleküllängsachse weniger als die in Abb. 4.20 (a) dargestellte V-förmig geknickte Konformation.



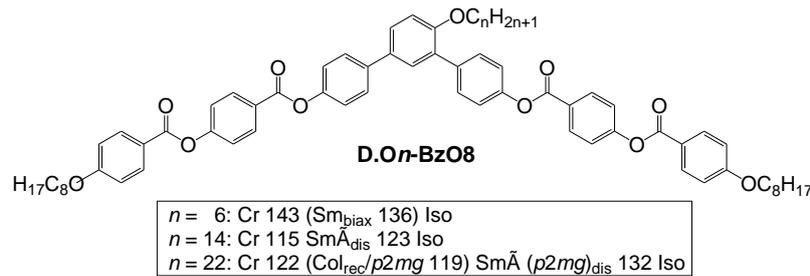
**Abb. 4.20:** Chem3D®-Kalottenmodell von **D.O22-BzO8** in (a) geknickter Konformation und (b) gestreckter Konformation

Aus den zuvor beschriebenen Untersuchungen wurde deutlich, dass Moleküle mit kurzen lateralen Ketten Mesophasen ausbilden, bei denen sich die Moleküle in Schichten anordnen, wohingegen Moleküle mit langen lateralen Ketten kolumnare Mesophasen ausbilden. Segregationsbestreben und sterische Hinderung der kurzen Alkylketten sind offensichtlich noch nicht groß genug, um die smektische Anordnung hinreichend zu stören. Mit zunehmender Länge der lateralen Kette steigen die sterische Hinderung und das Segregationsbestreben. Die Schichtstruktur bricht in einer Raumrichtung auf und es bildet sich eine 2D-Struktur aus, wie in Abb. 4.21 dargestellt. Eine solche Struktur wird als Bänderstruktur oder kolumnare Phase beschrieben, wobei die hier verwendeten Modelle den Querschnitt senkrecht zur Säulenlängsachse darstellen. Um eine maximale Segregation der Alkylketten zu erreichen müssten die Bänder, wie in Abb. 4.21 (II) dargestellt, jeweils um den halben Schichtabstand verschoben sein, was zu kolumnaren Phasen mit  $c2mm$  Symmetrie führen würde. In Konkurrenz hierzu steht der Raumbedarf der langen lateralen Kette, was zur Folge hat, dass sich die Bänder eine keilförmige Gestalt annehmen und daher nur geringfügig gegeneinander verschoben werden können. Dies führt zu der für kolumnare Phasen ungewöhnlichen  $p2mg$  Symmetrie. Dieses Modell ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten Elektronendichtekarte (vgl. Abb. 4.19).



**Abb. 4.21:** Zusammenhang zwischen Länge der lateralen Kette und Art der Mesophase; I: kurze laterale Ketten: Schichtanordnung noch möglich, II/III: lange laterale Ketten führen zu kolumnaren Strukturen; II: benachbarte Bänder um die Hälfte verschoben, maximale Überlappung der lateralen Ketten, III: benachbarte Bänder nicht verschoben

Zusammenfassend kann für die homologe Reihe **D.On-BzO8** festgehalten werden: die Verlängerung der lateralen Alkoxykette bewirkt einen Übergang von einer monotropen smektischen zu einer enantiotropen smektischen Phase mit nahegeordneter 2D-Struktur und führt zur Ausbildung einer rechtwinklig kolumnaren Mesophase als Tieftemperaturphase der Verbindung mit der längsten Seitenkette. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.22 bildlich dargestellt.

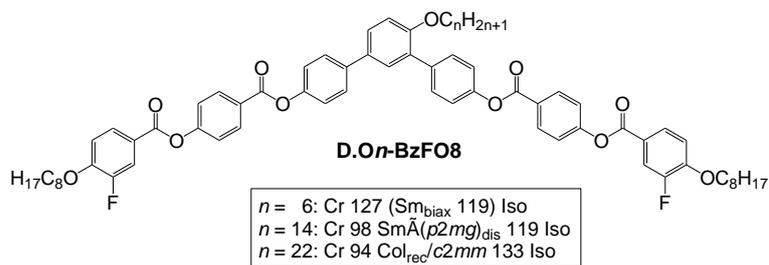


Länge der lateralen Alkoxykette <span style="float: right;">→</span>			
D.O6-BzO8	D.O14-BzO8	D.O22-BzO8	
 $Sm_{biax}$ (monotrop)	 $Sm_{dis}^{\tilde{A}}$ $d = 4.64$ nm	Hochtemperaturphase  $Sm_{dis}^{\tilde{A}}(p2mg)$ $d = 4.41$ nm	Tieftemperaturphase  $Col_{rec}/p2mg$ $a = 4.54$ nm, $b = 4.55$ nm

**Abb. 4.22:** Modelle der Anordnung der Moleküle in den  $Sm_{biax}$ ,  $Sm_{dis}^{\tilde{A}}(p2mg)$  und  $Col_{rec}/p2mg$ -Phasen der Verbindungen **D.On-BzO8** ( $n = 6, 14, 22$ ) in Abhängigkeit der Länge der lateralen Kette

Die Ursachen dieser Phasenabfolge ist in der lateralen Anbindung der Alkylketten, deren großen sterischen Anspruch und der chemischen Unverträglichkeit dieser Alkylkette mit den aromatischen Segmenten zu suchen, die die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten stören. Es kommt zum Aufbrechen der Schichten, zur Ausbildung einer kurzreichweitigen 2D-Struktur und schließlich bildet sich eine rechtwinklig kolumnare Phase mit Positionsfernordnung der Bänder auf ein 2D-Gitter aus.

### Fluorsubstitution am äußeren Benzenring



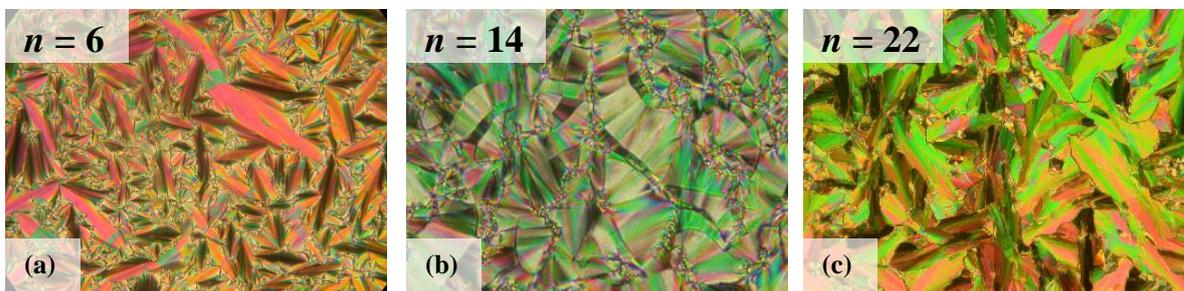
**Schema 4.2:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen von den Verbindungen **D.On-BzFO8**

Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Fluor ist eine gängige Strukturvariation an *bent-core* Molekülen, die einen großen Einfluss auf die mesogenen Eigenschaften haben kann. Ursache hierfür sind das größere Volumen und die höhere Elektronegativität des Fluoratoms, die Auswirkungen auf die sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen haben. Besonders interessante Mesophasen zeigten *bent-core* Moleküle von SADASHIVA et al. mit Fluorsubstitution am äußeren Ring in *ortho*-Stellung zur terminalen Alkoxykette, welche ferroelektrische Eigenschaften aufweisen, wohingegen die nicht-fluorierten Verbindungen antiferroelektrisches Schaltverhalten zeigen.<sup>[64,65]</sup> Aus diesem Grund wurden Mesogene der homologen Reihe **D.On-BzFO8** ( $n = 6, 14, 22$ ), die 4-(3-Fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoate als Flügelgruppen besitzen synthetisiert (vgl. Schema 4.2). Der Einfluss der Länge der lateralen Kette wurde auch an diesen Molekülen untersucht.

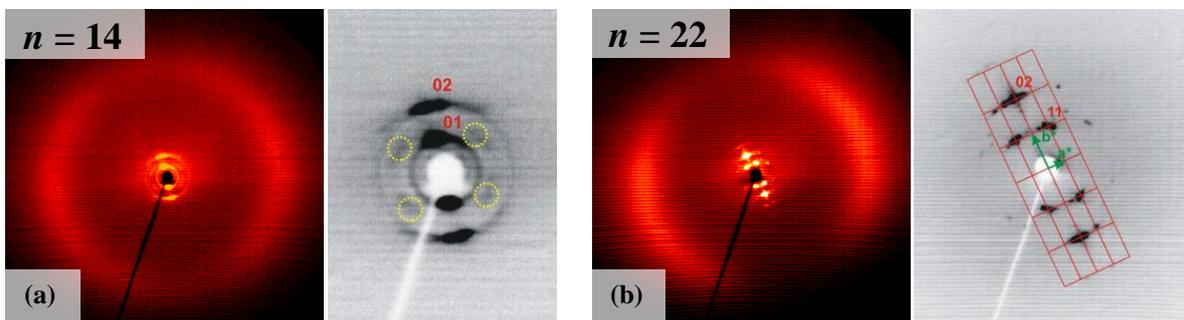
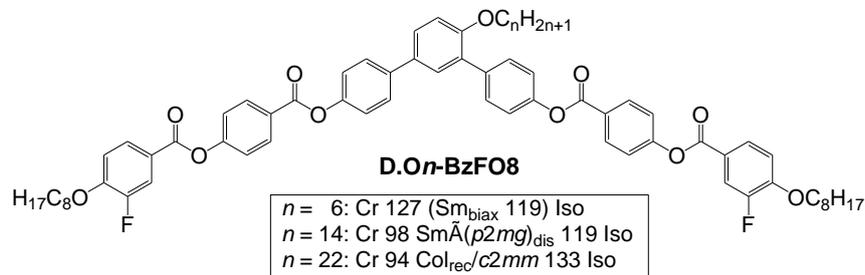
Wie aus Tab. 4.2 ersichtlich, zeigt die Verbindung mit der kürzesten Seitenkette ( $n = 6$ ) monotrope flüssigkristalline Eigenschaften und die beiden Verbindungen mit den längeren Seitenketten ( $n = 14, 22$ ) enantiotropes Mesophasenverhalten, analog zu den Verbindungen ohne Fluorsubstituent am äußeren Benzenring (**D.On-BzO8**). Gegenüber diesen sind die Schmelzpunkte der fluorsubstituierten Verbindungen um 15 – 20 K abgesenkt, teilweise auch die Klärtemperaturen. Die Umwandlungsenthalpien der Klärpunkte liegen bei den fluorsubstituierten Verbindungen mit den kürzeren lateralen Ketten ( $n = 6$  und 14) im Bereich von 10 – 12 kJ/mol und bei der Verbindung mit der längeren lateralen Kette ( $n = 22$ ) bei ungefähr 20 kJ/mol.

Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachtbaren Texturen sind in Abb. 4.23 aufgezeigt. Auch hier ist die Analogie zu den unfluorierten Verbindungen der zuvor diskutierten homologen Reihe **D.On-BzO8** ersichtlich. Die kurz-kettige Verbindung **D.O6-BzFO8** weist eine Fächertextur auf, die auf eine smektische Phase hinweist. Scheren

der Probe führt zu einer doppelbrechenden Textur, die die Biaxialität der Mesophase bestätigt. Ursachen für diese können wiederum die geeignete Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten ( $SmC$ ), Einschränkung der Rotation um die Moleküllängsachse ( $Sm_b$ ), oder aber die Ausbildung einer 2D-Struktur mit Nahordnungscharakter ( $Sm\tilde{A}_{dis}$ ) sein. Die Verbindung **D.O14-BzFO8** zeigt eine Textur, die der von **D.O14-BzO8** sehr ähnlich sieht und dadurch eine  $Sm\tilde{A}_{dis}$ -Phase vermuten lässt. Die langkettige Verbindung ( $n = 22$ ) weist eine Mosaik-Textur auf, die für eine kolumnare Mesophase typisch ist. An orientierten Proben der Verbindungen mit längeren Seitenketten ( $n = 14, 22$ ) mit enantiotropem Mesophasen konnten Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden.



**Abb. 4.23:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) smektische Phase von **D.O6-BzFO8** bei 110 °C, (b)  $SmA(p2mg)_{dis}$ -Phase von **D.O14-BzFO8** bei 118 °C und (c) kolumnare Phase von **D.O22-BzFO8** bei 128 °C



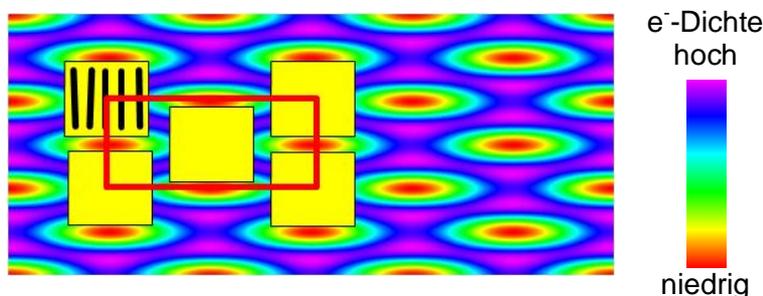
**Abb. 4.24:** Röntgenstreubilder oberflächenorientierter Proben (a) Weitwinkelstreuung der smektischen Phase von **D.O14-BzFO8** bei 110 °C, daneben Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs mit Indizierung der Reflexe; (b) Weitwinkelstreuung für die  $Col_{rec}$ -Phase bei 126 °C von **D.O22-BzFO8**, daneben: Kleinwinkelstreuung mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe

Das Röntgenbeugungsbild der Verbindung **D.O14-BzFO8** erinnert an jenes der Hochtemperaturphase der unfluorierten Verbindung **D.O22-BzO8** mit der längsten

lateralen Kette. Das Streubild weist eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich auf, die mit einem Maximum von  $d = 0.46$  nm den mittleren lateralen Abstand der Moleküle widerspiegelt und ein Kennzeichen für die Existenz der flüssigkristallinen Phase ist. Im Kleinwinkelbereich sind, analog zu dem Röntgenbeugungsbild der Hochtemperaturphase der unfluorierten Verbindung **D.O22-BzO8**, scharfe Schichtreflexe und diffuse Kreuzreflexe zu sehen. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass eine smektische Mesophase vorliegt, deren Schichten unregelmäßig durchbrochen sind. Als Schichtabstand konnte  $d = 4.6$  nm ermittelt werden. Eine Tieftemperaturphase entsprechend zu Verbindung **D.O22-BzO8** konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Röntgenstreubild der Verbindung **D.O22-BzFO8** mit der längsten lateralen Kette zeigt neben der diffusen Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46$  nm scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die einer rechtwinklig kolumnaren Phase mit  $c2mm$  Gitter und den Parametern  $a = 10.70$  nm und  $b = 4.62$  nm zugeordnet werden konnten. Anhand des  $\chi$ -Scans wurde ein Winkel von  $90^\circ$  zwischen den Maxima der Weitwinkelstreuung und dem Maximum des 02 Reflexes der Kleinwinkelstreuung bestimmt, was eine orthogonale Ausrichtung der Moleküle in Bezug auf die a-Achse des Gitters anzeigt.

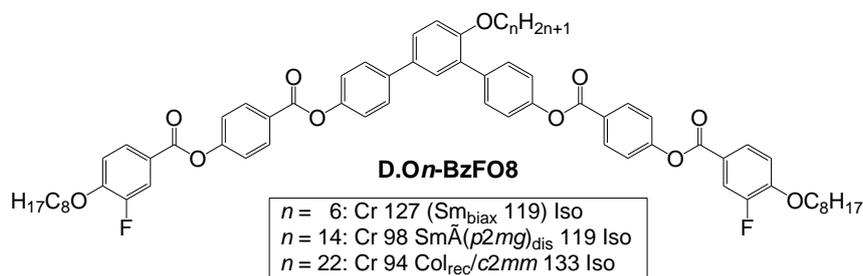
Mittels der Gitterparameter, der Gleichungen (4), (6) – (8) und der Molekülvolumen, berechnet nach dem Kristallvolumeninkrementsystem von IMMIRZI, wird die durchschnittliche Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle bestimmt. Die Werte dieser Berechnung sind in Tab. 4.3 aufgezeigt. Die durchschnittliche Anzahl an Molekülen je Elementarzelle beträgt ca. 11 Moleküle, daraus ergibt sich entsprechend des Modells für diese zentrierte rechtwinklig kolumnare Phase, dass im Querschnitt der Bänder 5 – 6 Moleküle vorzufinden sind.



**Abb. 4.25:** Elektronendichteverteilung der  $Col_{rec}/c2mm$ -Phase von Verbindung **D.O22-BzFO8** mit Modell der Bänderanordnung

Mittels der röntgenographisch ermittelten Daten konnte eine Elektronendichteverteilung für die rechtwinklig kolumnare Phase erstellt werden. Die roten Bereiche kennzeichnen Bereiche mit geringer Elektronendichte und können den terminalen Alkylketten

zugeordnet werden. Blaue/violette Bereiche besitzen eine höhere Elektronendichte und repräsentieren die Aromaten.



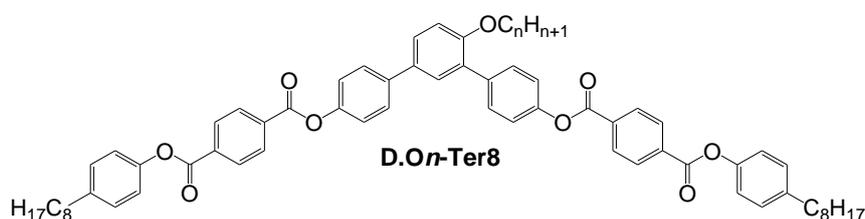
Länge der lateralen Alkoxykette <span style="float: right;">→</span>		
D.O6-BzFO8	D.O14-BzFO8	D.O22-BzFO8
 $Sm_{biax}$ (monotrop)	 $Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}$ $d = 4.6 \text{ nm}$	 $Col_{rec}/c2mm$ $a = 10.7 \text{ nm}, b = 4.62 \text{ nm}$

**Abb. 4.26:** Modelle der Anordnung der Moleküle in der  $Sm_{biax}$ ,  $Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}$  und  $Col_{rec}$ -Phase der Verbindungen **D.On-BzFO8** ( $n = 6, 14, 22$ ) in Abhängigkeit der Länge der lateralen Kette

Im Vergleich zur homologen Reihe der **D.On-BzO8** – Verbindungen ist eine ähnliche Mesophasenabfolge bei den fluorsubstituierten Verbindungen **D.On-BzFO8** bei Verlängerung der lateralen Kette zu beobachten. Mit kurzen lateralen Ketten und somit kleiner sterischer Hinderung, wird eine Schichtstruktur ausgebildet. Wobei die optische Biaxialität der Phase wieder auf eine gestörte Schichtstruktur zurückzuführen sein sollte. Mit zunehmender Länge der lateralen Kette und daraus resultierendem größeren Raumbedarf wird diese Anordnung zunehmend gestört. Die Schichten brechen zunächst unregelmäßig in Bänder verschiedener Größe auf und es kommt zur Ausbildung einer  $Sm\tilde{A}_{dis}$ -Phase mit Nahordnung auf ein  $p2mg$ -Gitter ( $Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}$ ). Mit steigender Kettenlänge setzt sich diese Störung der Schichtstruktur weiter fort, woraus schließlich eine rechtwinklig kolumnare Phase resultiert. In dieser ordnen sich die Bänder regelmäßig in einem zentrierten zweidimensionalen Gitter mit  $c2mm$ -Symmetrie an. Die fluorsubstituierten und nicht-fluorsubstituierten Verbindungen mit den kürzeren lateralen Ketten ( $n = 6, 14$ ) zeigen sehr ähnliches Mesophasenverhalten. Zwar kommt es bei beiden Homologen mit der längsten lateralen Kette ( $n = 22$ ) zur Ausbildung einer kolumnaren Mesophase, allerdings wurden unterschiedliche 2D-Gitter gefunden. Bei dem fluorierten

Mesogen handelt es sich um ein zentriertes Gitter und nicht um ein primitives, wie im Fall der nicht-fluorsubstituierten Verbindung. Ferner weisen die Bänder der fluorierten Verbindung einen Querschnitt auf, der doppelt so groß ist. Dies deutet darauf hin, dass der störende Einfluss der Alkylketten bei den fluorierten Molekülen geringer ausfällt, was die größeren Bänder erklärt und auch die Keilform der Bänder verringert (Abb. 4.21). Dadurch wird eine stärkere Verschiebung der Bänder zueinander möglich, welche zu einem  $c2mm$  Gitter mit höherer Symmetrie führt.

#### Richtungsänderung der äußeren Carboxylverknüpfung



**Schema 4.3:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen von den Verbindungen **D.On-Ter8**

Ein weiteres Strukturmerkmal von gängigen *bent-core* Molekülen, welches einen großen Einfluss auf die Mesophaseneigenschaften haben kann, ist die Richtung der Carboxylgruppen. Aus diesem Grund wurden von den *m*-Terphenylverbindungen mit lateraler Alkoxykette zwei Verbindungen hergestellt, bei denen die Richtung der äußeren Carboxylgruppen umgekehrt ist und ihre mesogenen Eigenschaften untersucht. Durch die Verwendung der auf einer Terephthalat-Gruppe basierenden rigiden Einheiten konnten die Verbindungen **D.On-Ter8** ( $n = 14, 22$ ) mit monotropen bzw. enantiotropen Mesophaseneigenschaften synthetisiert werden, deren Umwandlungstemperaturen und -enthalpien in Tab. 4.2/Schema 4.3 aufgelistet sind.

Das Abkühlen der isotropen Flüssigkeit der Verbindung **D.O14-Ter8** zwischen gekreuzten Polarisatoren führt zur Ausbildung einer Textur, die sehr an die Texturen der vorher diskutierten Verbindungen mit lateraler  $OC_{14}H_{29}$ -Kette (**D.O14-BzO8** und **D.O14-BzFO8**) erinnert und dadurch die Ausbildung einer  $Sm\tilde{A}_{dis}$ -Phase vermuten lässt. Das Mesogen mit der längsten lateralen Kette **D.O22-Ter8** bildet eine Mosaik-Textur aus, die für eine kolumnare Phase spricht. Beide Texturen sind in Abb. 4.27 dargestellt. Übereinstimmend kann an den Umwandlungsenthalpien festgestellt werden, dass es sich bei der Mesophase der Verbindung mit der längeren lateralen Kette um eine höhergeordnetere Struktur handeln sollte. Die Enthalpie beim Übergang von der Mesophase zur isotropen Flüssigkeit

liegt bei der Verbindung mit der längeren lateralen Kette mit ungefähr 18 kJ/mol deutlich höher als bei der Verbindung mit der kürzeren lateralen Kette (10 kJ/mol).



**Abb. 4.27:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) der  $Sm\tilde{A}$ -Phase von **D.O14-Ter8** bei 123 °C; (b) Mosaiktextur der  $Col_{ob}$ -Phase von **D.O22-Ter8** bei 134 °C

Röntgenbeugungsexperimente wurden an den orientierten Proben der Mesophasen durchgeführt. Das Streubild von Verbindung **D.O14-Ter8** bei 120 °C zeigt neben der typischen diffusen Weitwinkelstreuung mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm, scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, auf dem Meridian liegend. Zusätzlich zu diesen scharfen Schichtreflexen sind im Kleinwinkelbereich noch diffuse Reflexe außerhalb des Meridians zu finden. Dieses Streubild zeigt große Ähnlichkeit mit dem Röntgenbeugungsbild der Hochtemperaturphase der Verbindung **D.O22-BzO8**. Es handelt sich auch hier wahrscheinlich um eine gestörte Schichtstruktur mit nahgeordnetem 2D-Gitter. Als Schichtabstand wurde  $d = 4.58$  nm ermittelt. Zwischen dem Maximum der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich und dem scharfen Schichtreflex wurde mittels  $\chi$ -Scan ein Winkel von 90° bestimmt, was für eine orthogonale Anordnung der Moleküle innerhalb der Schicht bzw. Bänder spricht.

Das Beugungsbild der Verbindung **D.O22-Ter8** zeigt eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei 0.47 nm. Die Reflexe im Kleinwinkelbereich lassen sich anhand eines schiefwinklig primitiven Gitters indizieren, woraus sich die Parameter  $a = 9.43$  nm,  $b = 4.72$  nm und  $\gamma = 98.9^\circ$  ergeben. Anhand der Gleichungen (5) - (8) kann nun, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 4.3 verzeichnet. Für Verbindung **D.O22-Ter8** beträgt die durchschnittliche Anzahl der Moleküle innerhalb einer Elementarzelle ca. 10 Moleküle. Entsprechend des Modells eines primitiven Gitters folgt daraus eine Anzahl von ungefähr 10 Molekülen im Querschnitt der Bänder. Das Modell dieser  $Col_{ob}$ -Phase ist in Abb. 4.28 gezeigt.

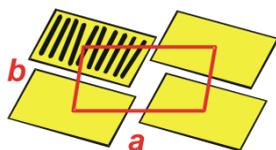


Abb. 4.28: Modell der Col<sub>ob</sub>-Phase von **D.O22-Ter8**

Analog zu den oben besprochenen homologen Reihen wird der störende Einfluss der lateralen Kette auf die Ausbildung von smektischen Phasen deutlich. So zeigt die Verbindung **D.O14-Ter8** mit der kürzeren lateralen Kette monotropes Phasenverhalten. Es handelt sich hierbei um eine gestörte Schichtstruktur, wie sie bei der Hochtemperaturphase von **D.O22-BzO8** zu finden ist. Allerdings konnte in diesem Fall keine kolumnare Tieftemperaturphase nachgewiesen werden. Bei Verbindung **D.O22-Ter8** kommt es schließlich zur Ausbildung einer enantiotropen, kolumnaren Mesophase, das heißt zur Fernordnung der 2D-Struktur. Die Zahl der Moleküle im Querschnitt der Bänder ist in der kolumnaren Phase der Verbindung **D.O22-Ter8** gegenüber der kolumnaren Phase der **D.O22-BzO8** wiederum verdoppelt, was auf eine, gegenüber von **D.O22-BzO8**, begünstigte Ausbildung einer Schichtstruktur interpretiert werden kann. Die Verwendung von terephthalat-basierten rigiden Einheiten führt zu einem schiefwinklig, primitivem 2D-Gitter.

#### Einfluss der Länge der terminalen Alkoxyketten

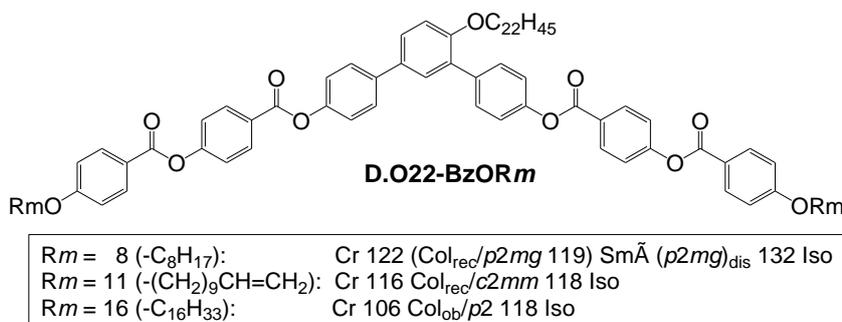
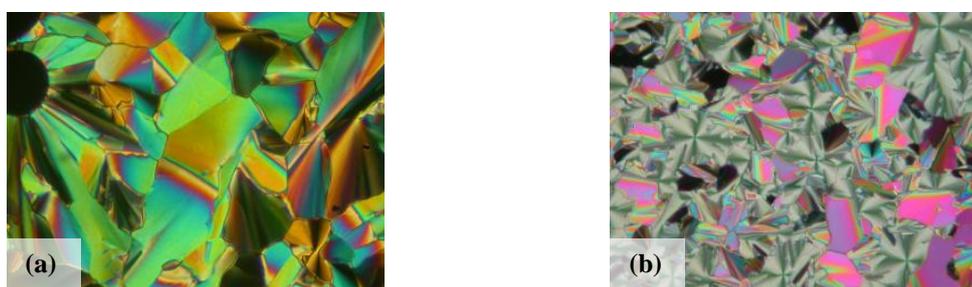


Abb. 4.29: Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen von **D.O22-BzO<sub>m</sub>**

Neben der Variation der Länge der lateralen Kette wurde auch der Einfluss der Länge der terminalen Ketten untersucht. Hierzu wurden die Verbindungen **D.O22-BzOR<sub>m</sub>** ( $m = 8, 11, 16$ ) mit lateralen OC<sub>22</sub>H<sub>45</sub>-Ketten und terminalen Ketten unterschiedlicher Länge synthetisiert (vgl. Abb. 4.29). Bei den Verbindungen **D.O22-BzOR<sub>m</sub>** ( $m = 8, 16$ ) sind die terminalen Ketten Alkoxyketten, im Falle der Verbindung **D.O22-BzOR<sub>m</sub>** ( $m = 11$ ) handelte es sich um eine Alkylkette mit endständiger Doppelbindung, die zusätzlich als Ausgangsverbindung für die in Kapitel 4.3 beschriebene silylierte

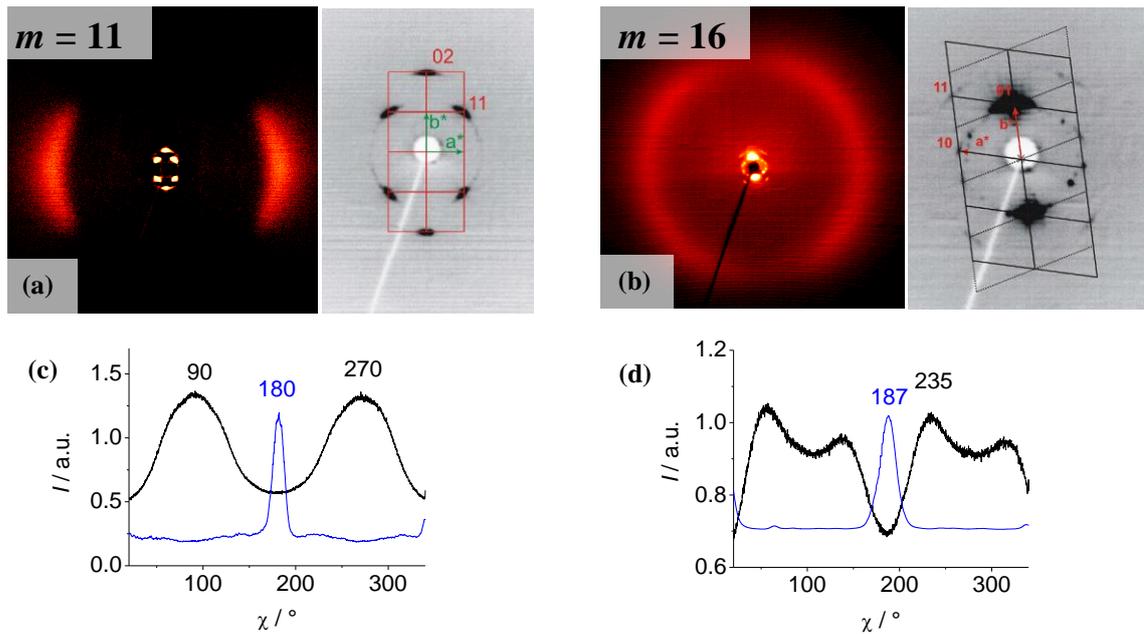
Verbindung **D.O22-BzO11-Si** diene. Umwandlungstemperaturen und -enthalpien dieser Reihe sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Eigenschaften der Verbindung **D.O22-BzO8** mit den kürzesten terminalen Ketten, der hier betrachteten Reihe, wurden bereits zu Beginn des Abschnitts besprochen. Deswegen sollen hier zunächst die Eigenschaften der Verbindungen **D.O22-BzO11** und **D.O22-BzO16** betrachtet werden. Beide Verbindungen besitzen enantiotropes Phasenverhalten. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze zeigen sich Mosaik-Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, dargestellt in Abb. 4.30, die kolumnare Mesophasen vermuten lassen. Röntgenographische Untersuchungen an den orientierten Proben der Mesophasen bestätigen diese Annahme.



**Abb. 4.30:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Mosaiktextur der Col<sub>rec</sub>-Phase von **D.O22-BzO11** bei 117 °C; (b) Mosaiktextur der Col<sub>ob</sub>-Phase mit Sphärolithen der **D.O22-BzO16** bei 115 °C

Die Röntgenstreubilder der Verbindung **D.O22-BzO11** weisen neben einer diffusen Weitwinkelstreuung (0.46 nm) scharfe Kleinwinkelreflexe auf dem Meridian und außerhalb des Meridians auf, die einem zentrierten rechtwinkligen Gitter mit den Parametern  $a = 5.52$  nm und  $b = 5.16$  nm zuzuordnen sind (Abb. 4.31 (a)). Die Intensitätsverteilungen der Weit- und Kleinwinkelstreuung können aus dem  $\chi$ -Scan entnommen werden (Abb. 4.31 (c)). Aus diesem wird ersichtlich, dass die Maxima der Weitwinkelstreuung bei  $90^\circ$  und  $270^\circ$  liegen, also auf dem Äquator und somit senkrecht zu dem 02 Reflex der Kleinwinkelstreuung, dessen Intensitätsmaximum bei  $180^\circ$  liegt. Die Moleküle sind demnach innerhalb der Bänder nicht geneigt.

Da der Parameter  $b = 5.16$  nm deutlich kleiner ist als die Moleküllänge  $ML = 6.4$  nm des gestreckten Moleküls (Abb. 4.34(a)), sollten die terminalen Alkylketten benachbarter Bandsegmente gefaltet oder ineinander verzahnt sein.



**Abb. 4.31:** Röntgenbeugungsexperimente der oberflächenorientierten Proben: (a) Weitwinkelstreuung bei 110 °C der Col<sub>rec</sub>-Phase von **D.O22-BzO11**, daneben Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe; (b) Weitwinkelstreuung bei 110 °C der Col<sub>ob</sub>-Phase von **D.O22-BzO16**, daneben Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe; (c)  $\chi$ -Scan der Weitwinkelstreuung von **D.O22-BzO11** bei 15-25° 2 $\theta$  (schwarze Linie) und des 02 Reflexes bei 3-4.5° 2 $\theta$  (blaue Linie), (d)  $\chi$ -Scan der Weitwinkelstreuung von **D.O22-BzO16** bei 15-25° 2 $\theta$  (schwarze Linie) und des 01 Reflexes bei 1-3° 2 $\theta$  (blaue Linie)

Das Röntgenbeugungsbild der teilweise orientierten Probe der Mesophase von Verbindung **D.O22-BzO16** mit den längsten terminalen Ketten zeigt diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum von  $d = 0.46$  nm, die die flüssigkristalline Phase belegt. Aus der Indizierung der Reflexe im Kleinwinkelbereich ergibt sich ein schiefwinkliges Gitter mit den Parametern  $a = 4.19$  nm;  $b = 4.74$  nm und  $\gamma = 104.7^\circ$ . Anhand der Intensitätsverteilungen im  $\chi$ -Scan ist ersichtlich, dass die Moleküllängsachsen um  $27^\circ$  gegenüber der b-Achse des realen Gitters geneigt sind.

Um die Breite der Bandsegmente abzuschätzen, können, wie bereits beschrieben, die Gleichungen (4) – (8) angewendet werden. Wie in Tab. 4.3 ersichtlich, entspricht die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle für Verbindung **D.O22-BzO11** durchschnittlich ca. 6 Moleküle und für Verbindung **D.O22-BzO16** durchschnittlich 3 Moleküle. Das bedeutet, dass die Bänder für beide Verbindungen im Querschnitt ungefähr 3 Moleküle aufweisen.

Für Verbindung **D.O22-BzO11** wurde aus den Daten der Röntgenbeugungsexperimente eine Elektronendichteverteilung rekonstruiert. Rote Bereiche (hohe Elektronendichte) können den Alkylketten zugeordnet werden und blau-violette Bereiche (geringe Elektronendichte) weisen auf hohe Konzentration an Aromaten hin.

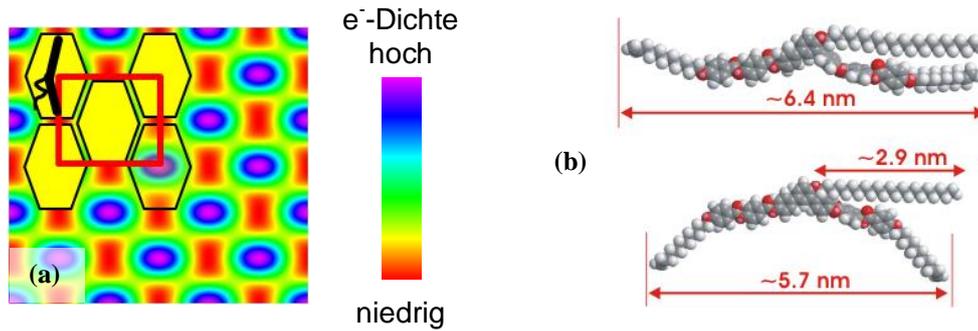
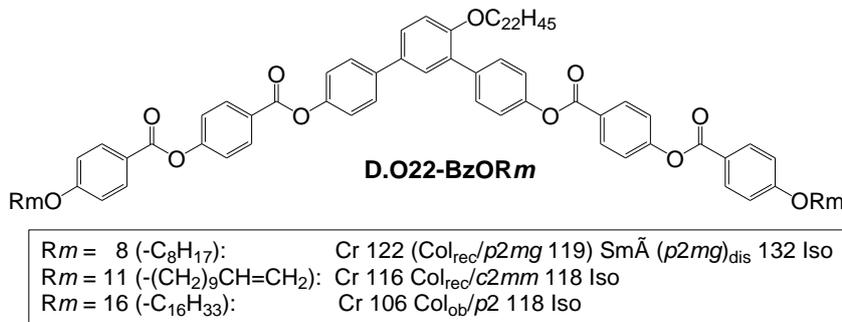


Abb. 4.32: (a) Elektronendichteverteilung mit Modell der  $Col_{rec}/c2mm$ -Phase von **D.O22-BzO11**; (b) Chem3D<sup>®</sup>-Kalottenmodelle von **D.O22-BzO11** in gestreckter und geknickter Konformation

Die Verlängerung der terminalen Ketten der Verbindungen **D.O22-BzOm** führt zur Ausbildung folgender Phasensequenz: rechtwinklig kolumnare Phase mit primitivem Gitter, rechtwinklig kolumnare Phase mit zentriertem Gitter und schiefwinklig kolumnare Phase. Dieser Übergang ist in Abb. 4.33 schematisch dargestellt.

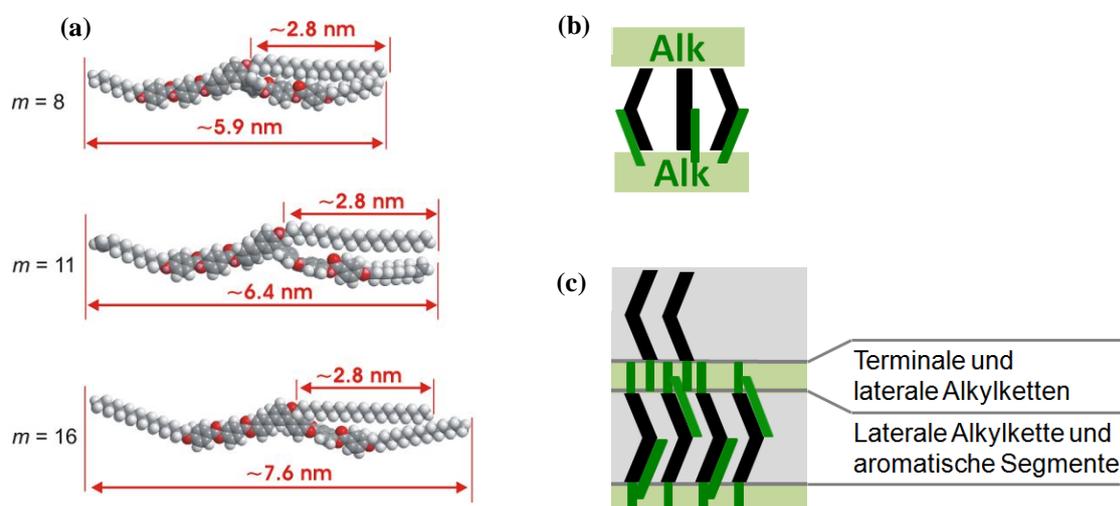


Länge der terminalen Alkoxykette				
D.O22-BzO8	D.O22-BzO11	D.O22-BzO16		
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-right: none; border-bottom: none;"> <p>Hochtemperaturphase</p> <p><math>Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}</math> <math>d = 4.41 \text{ nm}</math></p> </td> <td style="width: 50%; border-left: none; border-bottom: none;"> <p>Tiefemperaturphase</p> <p><math>Col_{rec}/p2mg</math> <math>a = 4.54 \text{ nm}, b = 4.55 \text{ nm}</math></p> </td> </tr> </table>	<p>Hochtemperaturphase</p> <p><math>Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}</math> <math>d = 4.41 \text{ nm}</math></p>	<p>Tiefemperaturphase</p> <p><math>Col_{rec}/p2mg</math> <math>a = 4.54 \text{ nm}, b = 4.55 \text{ nm}</math></p>	<p><math>Col_{rec}/c2mm</math> <math>a = 5.52 \text{ nm}, b = 5.16 \text{ nm}</math></p>	<p><math>Col_{ob}/p2</math> <math>a = 4.19 \text{ nm}, b = 4.74 \text{ nm}</math> <math>\gamma = 104.7^\circ</math></p>
<p>Hochtemperaturphase</p> <p><math>Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}</math> <math>d = 4.41 \text{ nm}</math></p>	<p>Tiefemperaturphase</p> <p><math>Col_{rec}/p2mg</math> <math>a = 4.54 \text{ nm}, b = 4.55 \text{ nm}</math></p>			
Breite der Bandsegmente (vgl. Tab. 4.3)				
2.2	2.9	3.4		

Abb. 4.33: Modelle der  $Sm\tilde{A}(p2mg)_{dis}$ -,  $Col_{rec}$ - und  $Col_{ob}$ -Phasen der Verbindungen **D.O22-BzFOR<sub>m</sub>** ( $m = 8, 11, 16$ ) in Abhängigkeit der Länge der terminalen Ketten; Breite der Bandsegmente (Anzahl der Moleküle je Band, vgl. Tab. 4.3)

Analog der zuvor diskutierten 4'-Alkoxy-*m*-terphenyl-bisbenzoate sind die Moleküle aufgrund der lateralen Alkylketten rotationsungeordnet und es existiert keine polare

Ordnung der Moleküle innerhalb der Bänder. Wie in Abb. 4.34 (b) dargestellt, sind somit die Dipolmomente benachbarter Moleküle willkürlich ausgerichtet. Wobei es aufgrund des großen Platzbedarfs der lateralen Alkylketten zur antiparallelen Ausrichtung der Ketten kommen sollte, wie in Abb. 4.34 (c) dargestellt. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass die laterale OC<sub>22</sub>H<sub>45</sub>-Kette in den Bereich der terminalen Ketten reicht und sich dort mit diesen mischt. Es kommt zur Ausbildung von Monoschichten. Da sowohl der Schichtparameter  $d$  der smektischen Phase als auch der Parameter  $b$  der rechtwinklig kolumnaren Phase kleiner sind als die entsprechenden Moleküllängen, sind die terminalen Alkylketten benachbarter Schichten oder Bandsegmente gefaltet oder teilweise verzahnt.



**Abb. 4.34:** (a) Chem3D®-Kalottenmodelle von **D.O22-BzOR $m$** , (b) Modell der unipolaren Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichtsegmente (Alk = Bereich der terminalen Alkylketten, schwarz: aromatischer *bent-core* mit ungleicher Ausrichtung der Dipolmomente) (c) Modell der Schichtsegmente der *bent-core* Moleküle mit lateraler Alkylkette an der konvexen Seite

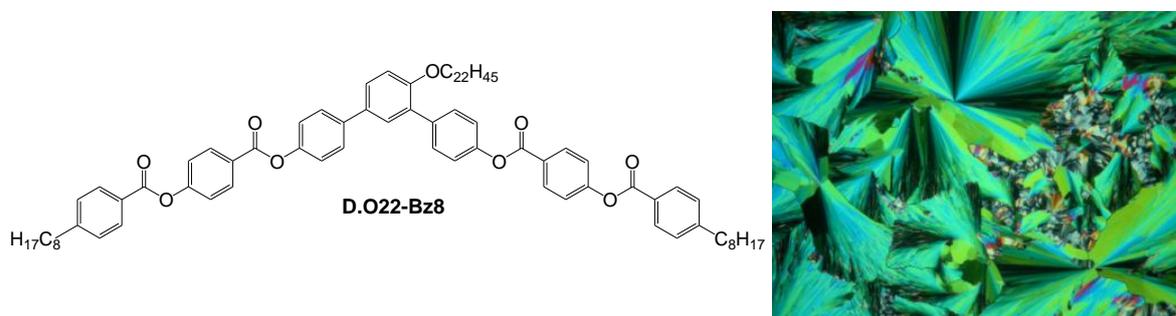
Des Weiteren kommt es aufgrund des unterschiedlichen Platzbedarfs von terminaler Alkylkette und aromatischen Segmenten zur Störung der smektischen Anordnung. Dieses wird durch den großen sterischen Anspruch der lateralen Ketten, die sich zusätzlich im Bereich des aromatischen *bent-cores* befinden verstärkt. Wie zu Beginn des Kapitels dargestellt, führt die Vergrößerung der lateralen Kette zu einer zunehmenden Störung der smektischen Anordnung. Dieser störende Einfluss kann durch die Verlängerung der terminalen Alkylketten der Verbindungsreihen **D.O22-BzOR $m$**  teilweise kompensiert werden. Erkennbar ist dies an der leichten Zunahme der Breite der Bänder in den kolumnaren Phasen (vgl. Abb. 4.33). Der vergrößerte sterische Anspruch der verlängerten terminalen Ketten kann demzufolge den ungleichen Raumbedarf zwischen den aromatischen Bereichen der *bent-cores*, in denen sich zusätzlich die lateralen Ketten aufhalten, und den Bereichen der terminalen Ketten etwas ausgleichen. Zusätzlich

interkalieren die terminalen Alkylketten benachbarter Bandsegmente, wie in Abb. 4.34 (c) dargestellt. Auch diese Verzahnung der terminalen Alkylketten könnte einen Beitrag liefern, um den ungleichen Volumenansprüchen etwas entgegen zu wirken.

Ebenso ist ein Übergang von gestörten smektischen Phasen, bei Verbindungen mit kurzen terminalen Ketten, zu Phasen mit 2D Fernordnung, bei Verbindungen mit langen terminalen Ketten, erkenntlich. Das könnte als ein Zeichen für eine Zunahme der Segregationstendenz zwischen terminalen Alkylketten und aromatischen Bereichen (*bent-cores* + laterale Alkylkette) gedeutet werden. Mit längerer terminaler Kette nimmt die Bedeutung dieser Segregation zu, die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Bereichen werden schärfer und die Struktur ist besser definiert.

#### Austausch der terminalen Alkoxyketten durch Alkylketten

Die Verwendung einer Alkylkette anstelle einer Alkoxykette in terminaler Position führt zu einer Verbindung mit monotropem Phasenverhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt um 10 K höher als bei der entsprechenden Alkoxyverbindung.

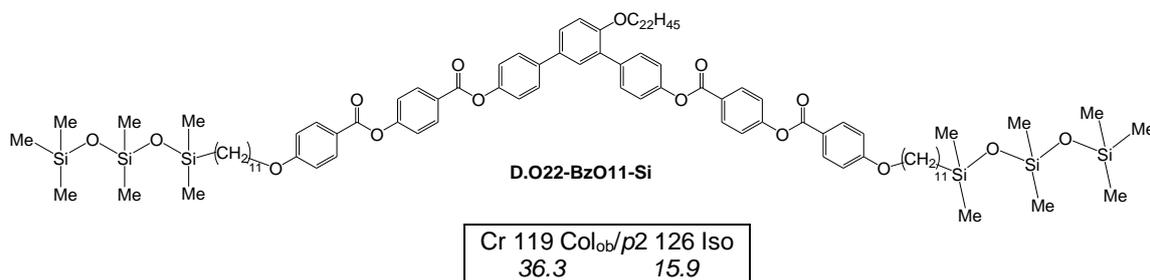


**Abb. 4.35:** Fächertextur der Mesophase der Verbindung **D.O22-Bz8** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 120 °C

Beim Unterkühlen der isotropen Schmelze ist bei 120 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren die Ausbildung einer Textur mit sphärolithischen Domänen zu beobachten, die eine kolumnare Phase vermuten lässt. Aufgrund des monotropen Phasenverhaltens konnte diese Annahme nicht röntgenographisch bestätigt werden.

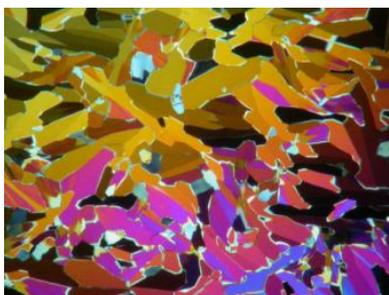
### 4.3 *Bent-core* Molekül mit Alkylsubstitution auf der konvexen Seite und terminalen Oligosiloxaneinheiten

Siloxaneinheiten sind zum einen sehr voluminöse Gruppen, zum anderen neigen sie zu einer Segregation sowohl von rigiden aromatischen Segmenten als auch von den linearen Alkylketten. Aus diesen Gründen stellen sie interessante Bausteine im Flüssigkristalldesign dar und haben großen Einfluss auf das Mesophasenverhalten.<sup>[66-68]</sup> In *bent-core* Molekülen kommen sie vor allem als terminale Gruppen in Frage, da sie so die Schmelzpunkte herabsetzen und Einfluss auf das Schaltverhalten haben. So stabilisieren terminal silylsubstituierte *bent-core* Moleküle zum Beispiel die ferroelektrisch schaltbaren Phasen mit niedriger Viskosität, wie in den Arbeiten von DANTLGRABER et al. und KEITH et al. gezeigt.<sup>[69,70]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Verbindung mit 4'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol als zentrale Einheit und mit terminalen Siloxangruppen synthetisiert und untersucht, auf deren Eigenschaften hier eingegangen werden soll. Die Struktur und die Umwandlungstemperaturen sowie –enthalpien sind in Abb. 4.36 dargestellt.



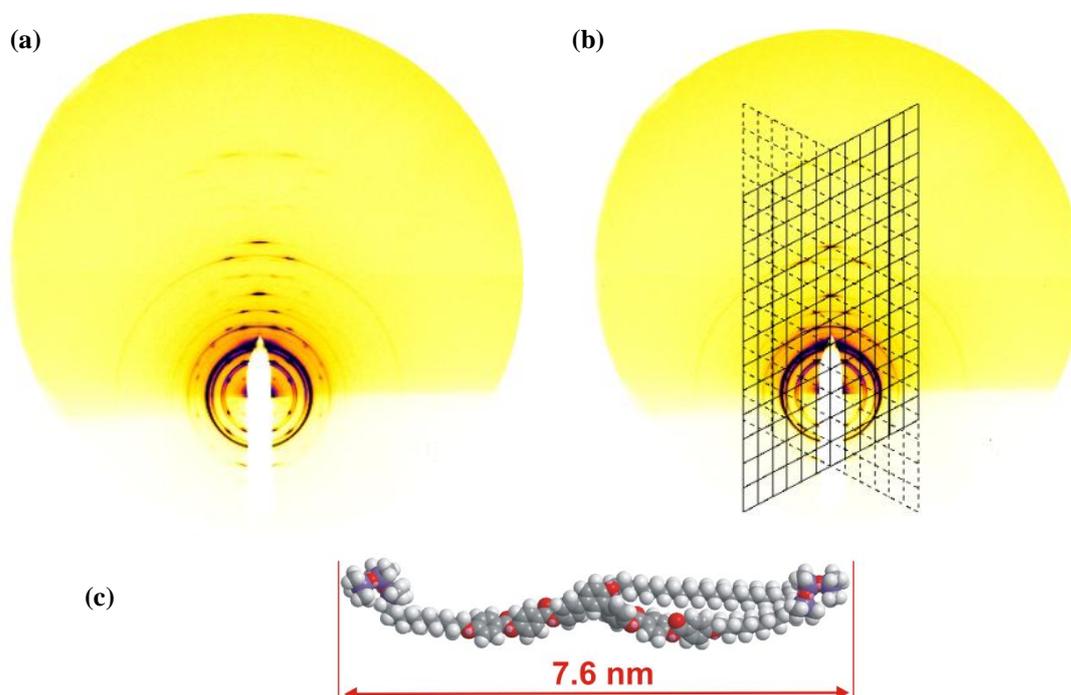
**Abb. 4.36:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) von **D.O22-BzO11-Si**; alle Werte sind der zweiten DSC-Heizkurve (10 K/min) entnommen

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bildet sich bei 126 °C eine Mosaiktextur aus (Abb. 4.37), die eine kolumnare Phase anzeigt.



**Abb. 4.37:** Mosaiktextur zwischen gekreuzten Polarisatoren der Col<sub>ob</sub>-Phase von **D.O22-BzO11-Si** bei 125 °C

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen einer Dünnschicht der Probe unter streifendem Einfall (GISAXS) wurden vorgenommen. Die dadurch erhaltenen Beugungsbilder sind in Abb. 4.38 (a) und (b) dargestellt. Die silylierte Verbindung besitzt demnach eine kolumnare Phase mit einem schiefwinkligen Gitter mit den Parametern  $a = 18.30$  nm,  $b = 12.23$  nm und  $\gamma = 117.3^\circ$ . Die Länge des Moleküls beträgt abhängig von der Konformation zwischen 7.5 – 8.0 nm. Der Gitterparameter  $b$  ist somit wesentlich größer als eine Moleküllänge, was darauf hindeutet, dass es sich um Bänder mit Doppelschicht handelt.



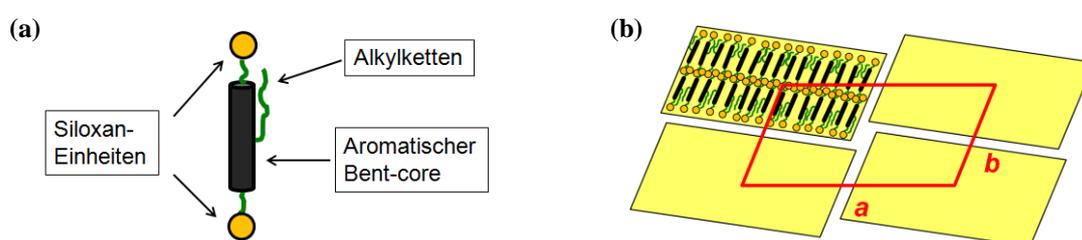
**Abb. 4.38:** (a)-(b) GISAXS-Bild einer Dünnschicht von **D.O22-BzO11-Si**; (b) mit reziprokem Gitter; (c) Kalottenmodell des Moleküls in gestreckter Konformation

Mit Gleichungen (5) – (8) konnte, wie bereits beschrieben, die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 4.3 aufgelistet. Demnach entspricht die Größe der Elementarzelle einem Volumen von ungefähr 30 Molekülen. Für die schiefwinklig kolumnare Phase entspricht das ebenso 30 Molekülen im Querschnitt pro Band.

Ein silylsubstituiertes Molekül ist schematisch in Abb. 4.39 gezeigt. Gelb sind die terminalen Siloxaneinheiten dargestellt und grün die Alkylketten. Anhand der röntgenographisch ermittelten Daten konnte ein Modell der Phase entwickelt werden. Es handelt sich demnach um eine modulierte Schichtstruktur, die ein schiefwinkliges Gitter aufweist. Die Bänder weisen eine Moleküldoppelschicht auf. Es ist davon auszugehen,

dass es zwischen den Schichten zur Segregation der Siloxan-Einheiten und zur Ausbildung von Siloxan-Unterschichten kommt, da der Gitterparameter  $b$  etwas kleiner ist als zwei Moleküllängen.

Mit elektrooptischen Untersuchungen konnte kein Schaltverhalten der Verbindung im elektrischen Wechselfeld nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 6.2). Es handelt sich somit auch in diesem Fall um eine unpolare Mesophase. Ursache ist auch hier die laterale Kette, die die polare Anordnung der Moleküle stört. Das Molekül ist daher in Abb. 4.39 als rotationsungeordnetes Stäbchen dargestellt.



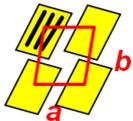
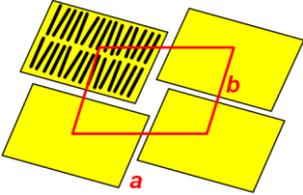
**Abb. 4.39:** (a) Modell eines rotationsungeordneten Moleküls von **D.O22-BzO11-Si**; (b) Modell der Col<sub>ob</sub>-Phase

Die Moleküllängen der Verbindung **D.O22-BzO11-Si** und der nichtsilylierten Verbindung **D.O22-BzO16** mit analoger lateraler Kette und terminaler OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-Kette stimmen mit circa  $ML = 7.6$  nm in der gestreckten Konformation überein (vgl. Abb. 4.38 und Abb. 4.34). Aus diesem Grund soll diese hier zum Vergleich herangezogen werden. Beide Verbindungen besitzen enantiotropes Phasenverhalten mit Umwandlungsenthalpien (flüssigkristallin – isotrop) von ungefähr 14 – 16 kJ/mol. Umwandlungstemperaturen der silylierten Verbindung liegen höher als die der unsilylierten Verbindung. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, handelt es sich auch bei Verbindung **D.O22-BzO16**, wie bei der silylierten Verbindung **D.O22-BzO11-Si**, um eine schiefwinklig kolumnare Phase (Col<sub>ob</sub>). Festzustellen ist hierbei, dass bei der kolumnaren Phase der silylsubstituierten Verbindung die Moleküle innerhalb der Bänder in einer Doppelschicht angeordnet und die Bänder, mit ca. 30 Molekülen pro Bandsegment, wesentlich breiter sind. Für die kolumnare Phase der unsilylierten Verbindung **D.O22-BzO16** konnte eine Bandbreite im Querschnitt von etwa 3 Molekülen ermittelt werden, die in einer Monoschicht vorliegen (vgl. Tab. 4.4).

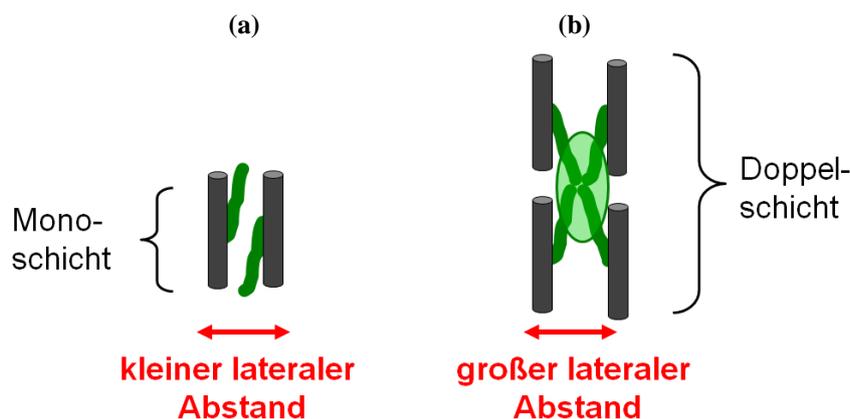
Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben kommt es durch die lateralen Alkylketten zur Störung der Schichtanordnung und zur Ausbildung der kolumnaren Phasen. Im Fall der silylsubstituierten Verbindung führen die voluminösen Siloxaneinheiten dazu, dass die Moleküle weniger dicht gepackt sind und dadurch mehr Platz für die lateralen Alkylketten

ist. Das verringert den störenden Effekt, was daran zu erkennen ist, dass die Bandbreiten deutlich größer sind. Einen weiteren Beitrag zu größeren Bandsegmenten bringt auch die starke Segregationstendenz der Oligosiloxaneinheiten mit sich.

**Tab. 4.4:** Phasenumwandlungstemperaturen, Modelle der schiefwinklig kolumnaren Phasen und Gitterparameter von Verbindung **D.O22-BzO16** und **D.O22-BzO11-Si**

<b>D.O22-BzO16</b>	<b>D.O22-BzO11-Si</b>
Cr 106 Col <sub>ob</sub> /p2 118 Iso	Cr 119 Col <sub>ob</sub> /p2 126 Iso
	
$a = 4.19 \text{ nm}, b = 4.74 \text{ nm}, \gamma = 104.7^\circ$	$a = 18.30 \text{ nm}, b = 12.23 \text{ nm}$ und $\gamma = 117.3^\circ$

Durch die Position der lateralen Kette in Position 4 sind die Moleküle nicht symmetrisch, sondern haben ein alkylkettenreiches und ein alkylkettenärmeres Ende und es kommt zum antiparallelen Ausrichten der Moleküle. Bei der silylsubstituierten Verbindung tritt nun das Segregationsbestreben der lateralen Alkylketten in den Vordergrund. Das heißt, die Moleküle packen sich nicht mehr bevorzugt antiparallel (Abb. 4.40 (a), sterische Effekte dominieren), sondern parallel, was eine Häufung der lateralen Alkylketten begünstigt. Die Segregation von alkylkettenreichen und alkylkettenarmen Enden führt hier zur Bildung von Doppelschichten. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.40 modellhaft dargestellt.



**Abb. 4.40:** Modell der Monoschicht-Bandsegmente von Verbindung **D.O22-BzO16**; Moleküle mit kleinem lateralem Abstand, laterale Alkylketten antiparallel gepackt und Doppelschicht-Bandsegmente von Verbindung **D.O22-BzO11-Si** (größerer lateraler Abstand und Segregation der Alkylketten; schwarz = aromatischer *bent-core*, grün = laterale Alkylketten)

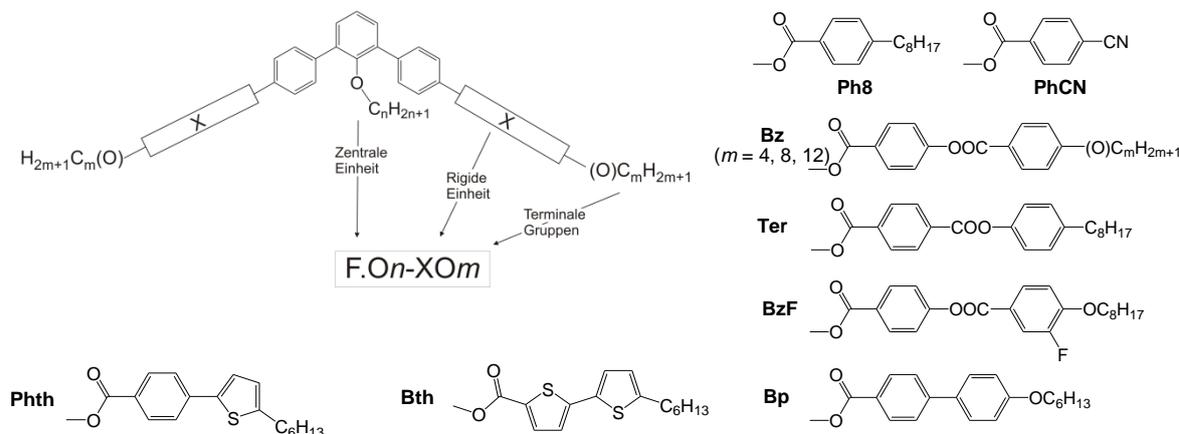
## 4.4 Bent-core Moleküle mit Alkylsubstitution auf der konkaven Seite

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss einer lateralen Alkylkette in der 2-Position des zentralen Benzenringes, also an der konkaven Seite des gebogenen Moleküls, untersucht. Dazu wurde eine Verbindungsklasse ausgehend von 2'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol **F.On** synthetisiert.

### 4.4.1 2'-Alkyloxy-*m*-Terphenyle **F.On**

Für die Zielstrukturen dieser Verbindungsklasse wurde 2'-Alkoxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol als zentrale Einheit genutzt. Die einzelnen Zielverbindungen unterscheiden sich zum einen in der Länge der lateralen Alkoxykette und zum anderen durch die Verwendung verschiedener rigider Einheiten.

**Tab. 4.5:** Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) und Daten der Röntgenbeugungsexperimente<sup>c</sup> [nm] der Verbindungen **F.On**



Verb.	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C], $\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Gitterparameter [nm]			
		$a$	$b$	$d_1$	$d_2$
<b>F.O6-PhCN</b>	Cr 164 Iso	-	-	-	-
<b>F.O6-Ph8</b>	Cr 78 Iso	-	-	-	-
<b>F.O6-BzO8</b>	Cr 149 SmAc <sup>#</sup> 155 Iso 27.5 15.0	-	-	2.75	1.46
<b>F.O12-PhCN</b>	Cr 147 Iso	-	-	-	-
<b>F.O12-Ph8</b>	Cr 66 Iso	-	-	-	-
<b>F.O12-BzO8</b>	Cr 137 (M 120) Iso	-	-	-	-

<sup>c</sup>Gitterparameter:  $a$ ,  $b$ ;  $d_1$  = Schichtabstand ( $d$ -Wert der scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich),  $d_2$  =  $d$ -Wert des Maximums der zusätzlichen diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich; # = Phasen mit zusätzlicher Elektronen-dichtemodulation inkommensurat zur Schichtstruktur bzw. dem 2D-Gitter

Verb.	Umwandlungstemperaturen $T$ [°C], $\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Gitterparameter [nm]			
		$a$	$b$	$d_1$	$d_2$
<b>F.O18-BzO8</b>	Cr 132 (Sm $\tilde{C}$ ( $c2mm$ ) <sub>dis</sub> <sup>#</sup> 127) Iso <sup>d</sup> 60.2                      15.4	3.84	5.17	-	2.53
<b>F.O18-BzO4</b>	Cr 152 (Sm 129) Iso	-	-	-	-
<b>F.O22-BzO8</b>	Cr 132 (Sm <sup>#</sup> 123) Iso 70.6                      14.9	-	-	2.59	3.08
<b>F.O22-Bz4</b>	Cr 110 Iso	-	-	-	-
<b>F.O22-BzO12</b>	Cr 117 (Col 113) Iso 58.8                      27.8	-	-	-	-
<b>F.O22-Ter8</b>	Cr 133 (Col 121) Iso 44.0                      22.9	-	-	-	-
<b>F.O22-BzFO8</b>	Cr 122 (Col <sub>rec</sub> / $c2mm$ <sup>#</sup> 111) Sm $\tilde{C}$ ( $c2mm$ ) <sub>dis</sub> <sup>#</sup> 126 Iso <sup>d</sup> 52.2                      0.1                      19.4	5.54 <sup>a</sup> 5.75 <sup>b</sup>	5.07 <sup>a</sup> 5.07 <sup>b</sup>	-	3.19 <sup>a</sup> 3.23 <sup>b</sup>
<b>F.O22-BpO6</b>	Cr 145 SmAc <sup>#</sup> 147 Iso 21.4	-	-	2.24	2.77
<b>F.O22-Bth6</b>	Cr 125 Iso	-	-	-	-
<b>F.O22-Phth6</b>	Cr 97 Iso	-	-	-	-

<sup>a</sup> Werte der Hochtemperaturphase bei 123 °C; <sup>b</sup> Werte der Tieftemperaturphase bei 110 °C; <sup>c</sup>Gitterparameter:  $a$ ,  $b$ ;  $d_1$  = Schichtabstand ( $d$ -Wert der scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich),  $d_2$  =  $d$ -Wert des Maximums der zusätzlichen diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich; <sup>#</sup> = Phasen mit zusätzlicher Elektronendichtemodulation inkommensurat zur Schichtstruktur bzw. dem 2D-Gitter; <sup>d</sup>Phasen von bent-core Molekülen mit Nah- oder Fernordnung auf ein  $c2mm$ -Gitter und geeigneter Anordnung der Moleküle in der Fachliteratur beschrieben, Anordnung noch nicht vollständig geklärt [7,71]

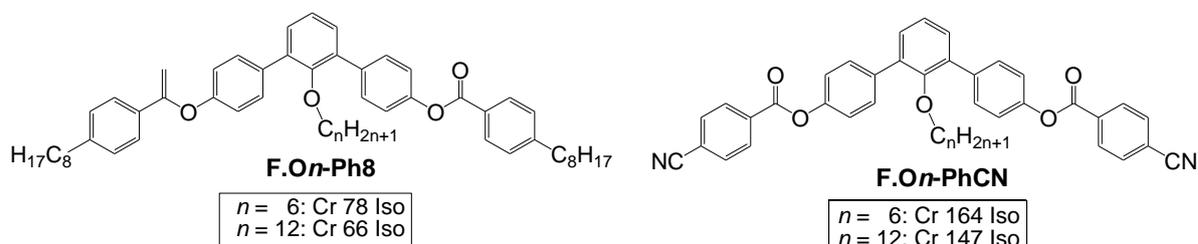
Als rigide Einheiten wurden unter anderem cyanosubstituierte und alkylsubstituierte Benzoesäuren (**PhCN** und **Ph8**) verwendet. Weiterhin dienten Benzoesäuren mit zusätzlichen Benzoat-Einheiten **Bz/BzF** oder Terephthalat-Einheiten **Ter**, sowie Bithiophencarbonsäuren **Bth**, Biphenylcarbonsäuren **Bp** und Thiophenylbenzoesäuren **Phth**. Die Strukturen, Umwandlungstemperaturen und -enthalpien, sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 4.5 aufgezeigt.

Es ist zu beobachten, dass sowohl die Verbindungen, die fünf Benzenringe enthalten, als auch die Verbindungen, die Thiophene in den rigiden Einheiten enthalten, keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzen. Die anderen Verbindungen bilden monotrope und enantiotrope Mesophasen aus, bei denen es sich um smektische, gestörte smektische und kolumnare Phasen handelt. Auf deren Eigenschaften soll nachfolgend näher eingegangen werden.

#### Fünfring *bent-core* Moleküle mit Alkoxykette auf der konkaven Seite

Wie eingangs erwähnt, bilden die *bent-core* Moleküle mit lateraler Kette auf konkaver Seite, deren *bent-core* nur aus fünf aromatischen Ringen aufgebaut ist, keine flüssigkristallinen Phasen aus (vgl. Schema 4.4). Wie aus Tab. 4.5 zu entnehmen, weisen

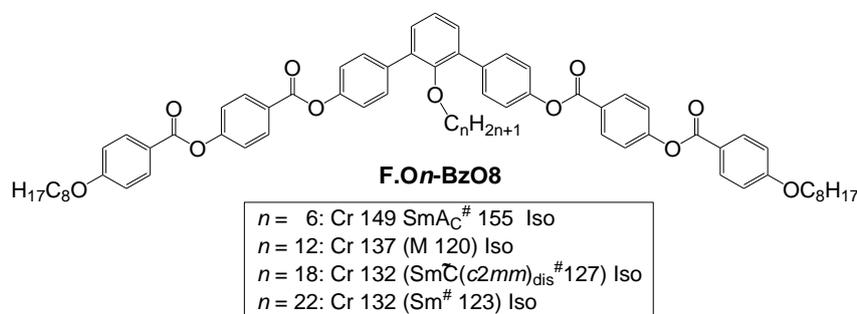
die terminal alkylsubstituierten Verbindungen **F.On-Ph8** wesentlich niedrigere Schmelzpunkte auf als die terminal cyanosubstituierten Verbindungen **F.On-PhCN**. Weiterhin haben die Verbindungen mit den längeren lateralen Alkylketten ( $C_{12}H_{25}$ ) tiefere Schmelzpunkte als die Verbindungen mit den kürzeren lateralen Ketten ( $C_6H_{13}$ ).



**Schema 4.4:** Strukturformeln und Phasenumwandlungstemperaturen von **F.On-Ph8** und **F.On-PhCN**

Durch die Verwendung von 4-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzoaten als rigide Einheiten wird die Flügelgruppe verlängert und flüssigkristalline Eigenschaften können wieder erhalten werden. Diese Verbindungen, die sieben Benzenringe im aromatischen *bent-core* besitzen, zeigen interessante Eigenschaften, auf die nachfolgend eingegangen werden soll.

#### Verlängerung der lateralen Alkylkette



**Schema 4.5:** Strukturformel und Umwandlungstemperaturen von **F.On-BzO8**

Alle Verbindungen der homologen Reihe **F.On-BzO8**, die terminale Octyloxy-Ketten besitzen und sich lediglich in der Länge der lateralen Alkylkette ( $n = 6, 12, 18, 22$ ) unterscheiden, bilden flüssigkristalline Phasen aus. Das Mesogen mit der kürzesten Alkylkette ( $n = 6$ ) zeigt enantiotropes Phasenverhalten, die Mesogene mit längeren Alkylketten zeigen monotropes Phasenverhalten. Die Schmelzpunkte verringern sich mit zunehmender Länge der lateralen Kette leicht. Die Umwandlungsenthalpien der Phasenübergänge von den Mesophasen zu den isotropen Flüssigkeiten liegen mit ungefähr 15 kJ/mol relativ dicht beieinander. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze bilden sich bei allen Homologen Fächertexturen aus, die typisch für smektische Phasen sind. In Abb. 4.41

(a) ist stellvertretend die Fächertextur von Verbindung **F.O18-BzO8** abgebildet. Scheren der Proben führt zur Ausbildung doppelbrechender Schlierentexturen, dargestellt in Abb. 4.41 (b), was die optische Biaxialität der Phasen belegt.

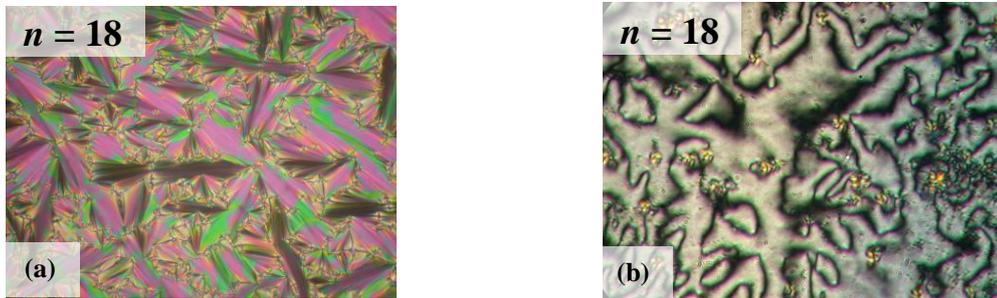


Abb. 4.41: Texturen von **F.O18-BzO8** zwischen gekreuzten Polarisatoren: (a) Fächertextur von **F.O18-BzO8** bei 120 °C; (b) Schlieren-Textur von **D.O18-BzO8** bei 124 °C

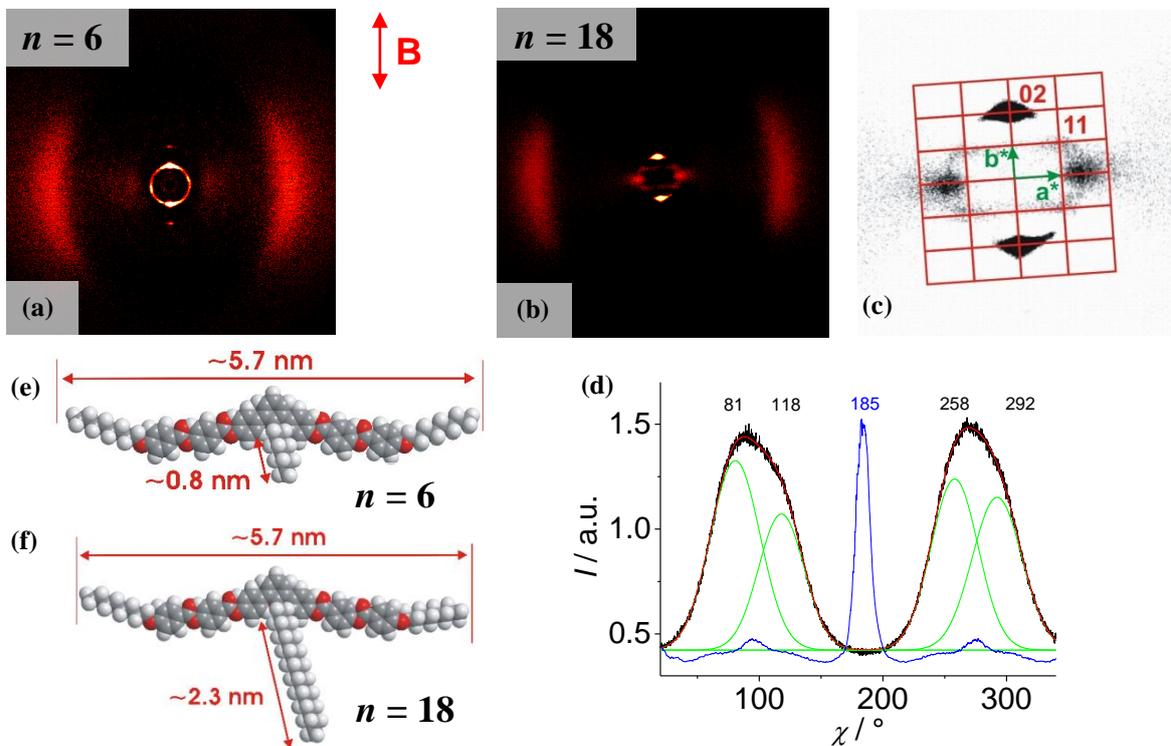


Abb. 4.42: Röntgenbeugungsbilder der im Magnetfeld orientierten Proben nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand: (a) Weitwinkelstreuung bei 150 °C der  $\text{SmA}_C^{\#}$ -Phase von **F.O6-BzO8**; (b) Weitwinkelstreuung bei 125 °C der  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#}$ -Phase von **F.O18-BzO8**; (c) Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs von (b) mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe; (d)  $\chi$ -Scan von **F.O18-BzO8** der Weitwinkelstreuung bei  $2\theta = 15 - 24^\circ$  (schwarze Linie) + angepasste Lorentzfunktionen (grüne Linien) und der Kleinwinkelstreuung bei  $2\theta = 2.5 - 4.5^\circ$  (blaue Linie) (e)/(f) Chem3D<sup>®</sup>-Kalottenmodelle (e) von **F.O6-BzO8** und (f) von **F.O18-BzO8**

Drei Homologe dieser Reihe ( $n = 6, 18, 22$ ) konnten röntgenographisch untersucht werden. Das Röntgenstreubild von **F.O6-BzO8** mit der kürzesten lateralen Alkylkette zeigt, neben der typischen diffusen Weitwinkelstreuung bei  $d = 0.46 \text{ nm}$ , Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich (Abb. 4.42 (a)). Die Maxima der Weitwinkelstreuung und die Maxima

der Schichtreflexe stehen senkrecht zueinander, was die orthogonale Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten anzeigt. Bei 150 °C konnte als Schichtabstand  $d_1 = 2.75$  nm ermittelt werden. Mit abnehmender Temperatur steigt dieser leicht bis auf  $d_1 = 2.79$  nm bei 120 °C an. Ein Kalottenmodell mit den entsprechenden Moleküllängen ist in Abb. 4.42 abgebildet. Die Moleküle sind mit ungefähr 5.7 nm etwa doppelt so lang wie der ermittelte Schichtabstand. Somit sollte es sich um eine interkalierte Schichtstruktur handeln, bei der benachbarte Moleküle jeweils um die Hälfte der Moleküllänge verschoben sind. Zur Ausbildung einer 2D-Struktur kommt es aber nicht, da die Bänderquerschnitte sehr klein und nicht gut definiert sind. Für sich genommen, stimmen diese Ergebnisse mit einer  $SmA_C$ -Phase ( $B_6$ -Phase) überein. Allerdings sind zusätzlich zu den Schichtreflexen im Kleinwinkelbereich diffuse Reflexe mit einem Abstand von  $d_2 = 1.46$  nm zu finden. Diese diffusen Reflexe befinden sich senkrecht zu den Schichtreflexen  $d_1$  und sind inkommensurat zu diesen, was auf eine zusätzliche Elektronendichtemodulation senkrecht zur Schichtnormalen hinweist. Zur Unterscheidung wird der  $d$ -Wert des scharfen Schichtreflexes mit  $d_1$  bezeichnet, der  $d$ -Wert des diffusen Reflexes auf dem Äquator mit  $d_2$ . Die Bedeutung des diffusen Reflexes  $d_2$  wird nach Betrachtung der kompletten homologen Reihe **F.On-BzO8** und der Verbindung **F.O22-BzFO8** deutlicher und wird in den nachfolgenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

Das Röntgenstreubild von **F.O18-BzO8** zeigt im Kleinwinkelbereich scharfe Schichtreflexe in der Nähe des Meridians. Des Weiteren sind vier schwache Kreuzreflexe außerhalb von Meridian und Äquator zu sehen, sowie zwei weitere diffuse Reflexe in der Nähe des Äquators. Wie in Abb. 4.42 (c) ersichtlich ist, lassen sich die Schichtreflexe zusammen mit den diffusen Kreuzreflexen als 20 bzw. 11-Reflexe eines rechtwinkligen Gitters mit der Ebenengruppe  $c2mm$  indizieren. Mit dieser Indizierung können die Gitterparameter zu  $a = 3.84$  nm und  $b = 5.17$  nm bestimmt werden. Anhand dieser Daten, also ohne Berücksichtigung der diffusen Streuung in Äquatornähe, würde es sich um eine modulierte Schichtstruktur handeln mit einer 2D-Struktur, also eine kolumnare Phase analog einer  $B_1$ -Phase. Dabei kann keine Aussage über die polare Ausrichtung der Moleküle gemacht werden und es muss davon ausgegangen werden, dass die Moleküle rotationsungeordnet sind (vgl. Kapitel 3.5). Rückschlüsse auf die Größenordnung des Bänderquerschnittes kann über die Berechnung der Moleküle je Elementarzelle mit den Gleichungen (4), (6) – (8) erfolgen. Wie in Tab. 4.6 aufgelistet, entspricht die Größe der Elementarzelle etwa dem Volumen von 4 – 5 Molekülen. In einem zentrierten Gitter würde

das einem Schichtfragment von durchschnittlich 2 Molekülen im Querschnitt entsprechen. Allerdings sind die Kreuzreflexe diffus und von geringer Intensität und weisen auf einen undefinierten Bänderquerschnitt hin. Es handelt sich hier demnach um eine kolumnare Mesophase deren zweidimensionales Gitter lediglich Nahordnungscharakter besitzt. Diese Phase wird im folgendem mit  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#}$  bezeichnet.<sup>2</sup>

**Tab. 4.6:** Berechnung der Anzahl der Moleküle je Elementarzelle  $n_{\text{Zelle}}$  und Abschätzung des Bandquerschnittes der Mesophasen<sup>a</sup>

Verb.	Gitterparameter [nm]		$V_{\text{Mol}}$ [nm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{Zelle}}$ [nm <sup>3</sup> ]	$n_{\text{Zelle,kr}}$	$n_{\text{Zelle,fl}}$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Band}}$
	<i>a</i>	<i>b</i>						
<b>F.O18-BzO8</b>	3.84	5.17	1.75	8.93	5.1	4.0	4.5	2.2
<b>F.O22-BzFO8</b>	5.75	5.07	1.86	13.12	7.0	5.5	6.3	3.1

<sup>a</sup>Abkürzungen:  $V_{\text{Mol}}$  = Volumen der Moleküle bestimmt über Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI,  $V_{\text{Zelle}}$  = Volumen der Elementarzelle,  $n_{\text{Zelle,kr}}$  = Anzahl der Moleküle je Elementarzelle im kristallinen Zustand,  $n_{\text{Zelle,fl}}$  = Anzahl der Moleküle je Elementarzelle im flüssigen Zustand,  $n_{\text{Zelle}}$  = Anzahl der Moleküle im flüssigkristallinen Zustand,  $n_{\text{Band}}$  = Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bänder

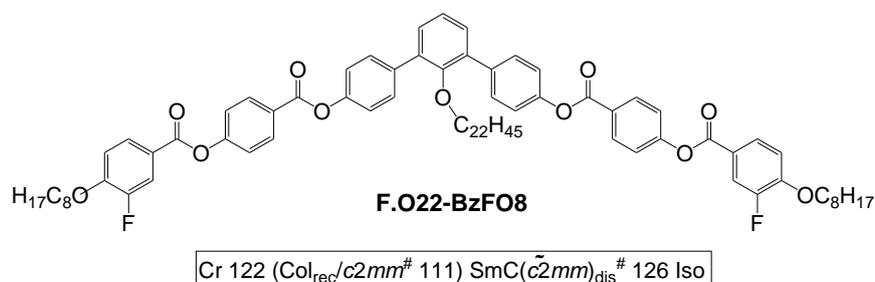
Analog der Verbindung mit der kurzen lateralen Kette **F.O6-BzO8** sind auch bei Verbindung **F.O18-BzO8** zusätzliche Reflexe in der Nähe des Äquators vorhanden. Da diese Reflexe zu dem rechtwinkligen Gitter inkommensurat sind, deutet dies auf eine zusätzliche Elektronendichtemodulation entlang der Säulenlängsachse hin. Eine genaue Betrachtung dieser zusätzlichen Elektronendichtemodulation erfolgt im nächsten Kapitel. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Maxima der Weitwinkelstreuung ( $d = 0.46$  nm) in Abb. 4.42 (d) asymmetrisch sind und sich durch jeweils zwei Lorentzfunktionen anpassen lassen. Das weist auf eine leichte Neigung der Moleküle innerhalb der Bänder hin. Als Neigungswinkel konnte ungefähr  $18^\circ$  ermittelt werden. Geineigte Anordnungen der Moleküle in zentrierten kolumnaren Phasen wurden in der Fachliteratur beschrieben, allerdings wurde diese Anordnung noch nicht vollständig geklärt. Für eine rechtwinklig kolumnare Phase sollte eine geneigte Anordnung der Moleküle nicht zu einer effizienten Packung führen, da es an den Bändergrenzflächen zu Störungen kommt. Aufgrund dieses Fakt es wird vermutet, dass es in solchen Phasen zum Aufspreizen des polaren Direktors kommt.<sup>[7,71]</sup>

Die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten von Verbindung **F.O22-BzO8** mit der längsten lateralen Kette wurde erschwert, da keine gute Orientierung der Probe möglich war. Dennoch konnten Schichtreflexe mit einem Abstand von  $d_1 = 2.59$  nm gefunden werden. Auch hier entspricht der Schichtabstand der Hälfte der Moleküllänge, die bei

<sup>2</sup> Phasen mit Elektronendichtemodulation in c-Richtung werden im Folgenden mit <sup>#</sup> gekennzeichnet

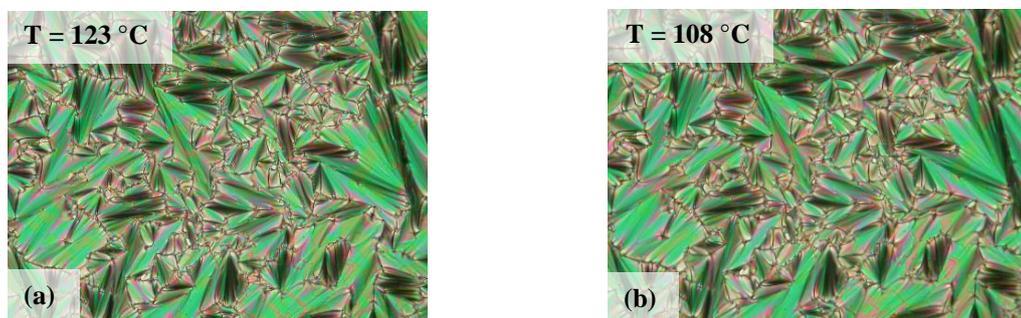
ungefähr 5.7 nm liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um eine modulierte Schichtstruktur handelt. Entweder liegt, wie bei der Verbindung mit der kürzesten Kette **F.O6-BzO8** eine interkalierte Schichtstruktur vor oder eine unregelmäßig gebrochene Bänderstruktur, analog der Verbindung **F.O18-BzO8**. Entsprechend der vorher diskutierten Verbindungen wurde auch in diesem Fall eine diffuse Streuung in Äquatornähe röntgenographisch nachgewiesen, die auf eine zusätzliche Elektronendichtemodulation hinweist. Deren Maximum konnte bei  $d_2 = 3.08$  nm ermittelt werden. Weitere Diskussion dieser Mesophase erfolgt unter Berücksichtigung der Mesophaseneigenschaften der fluorsubstituierten Verbindung, die nachfolgend betrachtet wird.

#### Fluorsubstitution am äußeren Benzenring



**Abb. 4.43:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperatur von **F.O22-BzFO8**

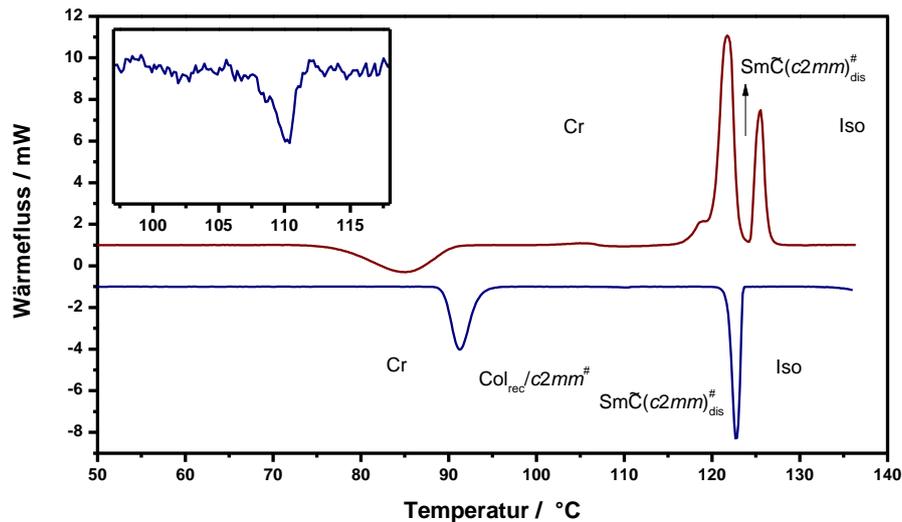
Von den *bent-core* Molekülen mit der lateralen Kette innerhalb der Biegung wurde eine Verbindung synthetisiert, die am äußersten Benzenring fluorsubstituiert ist (vgl. Abb. 4.43). Diese Verbindung **F.O22-BzFO8** zeigt enantiotrope Eigenschaften. Die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien, sowie die Daten der Röntgenbeugungsexperimente sind in Tab. 4.5 aufgezeigt.



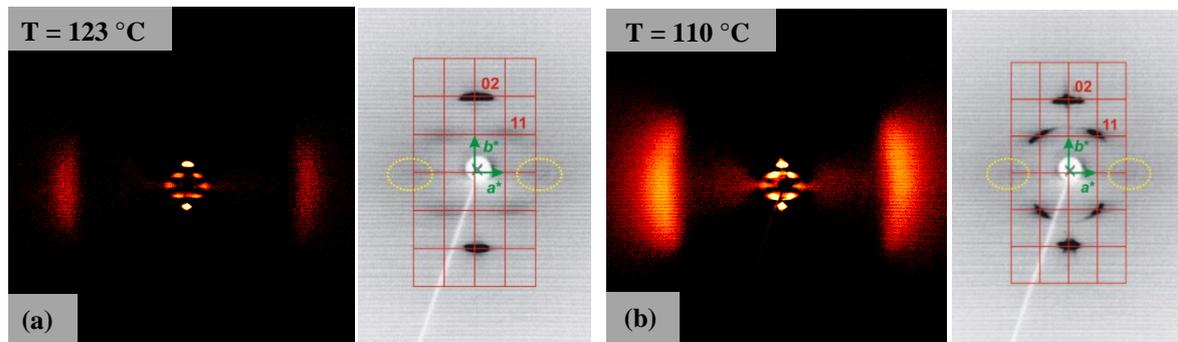
**Abb. 4.44:** Fächertexturen von **F.O22-BzFO8**: (a) der  $SmC(\tilde{c}2mm)_{dis}^{\#}$ -Phase bei 123 °C und (b) der  $Col_{rec}/c2mm^{\#}$ -Phase bei 108 °C

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze kommt es bei 123 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren zur Ausbildung einer Fächertextur. Differentialkalorimetrische Unter-

suchungen zeigen beim Abkühlen neben dem Klärpeak bei 123 °C und dem Kristallisationspeak bei 91 °C noch einen kleinen Peak bei 111 °C. Dieser sehr kleine Peak entspricht einer Umwandlungsenthalpie von 0.1 kJ/mol und weist auf eine Mesophasenumwandlung hin. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop ergaben allerdings keine signifikante Texturänderung in diesem Temperaturbereich.



**Abb. 4.45:** Differentialkalorimetrische Untersuchungen von **D.O22-BzFO8**: zweite Heiz- und Kühlkurve (Heiz- und Kühlrate 10 K/min)



**Abb. 4.46:** Röntgenbeugungsbilder oberflächenorientierter Proben der Mesophasen von **F.O22-BzFO8** nach Abzug der isotropen Streuung: (a) Weitwinkelstreuung bei 123 °C der  $\text{Sm}\check{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#}$ -Phase, daneben Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe; (b) Weitwinkelstreuung bei 110 °C der  $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm^{\#}$ -Phase bei 110 °C, daneben Vergrößerung des Kleinwinkelbereichs mit reziprokem Gitter und Indizierung der Reflexe

An einer oberflächenorientierten Probe der Verbindung **F.O22-BzFO8** konnten Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Es wurden zwei Mesophasen nachgewiesen. Das Streubild der Hochtemperaturphase bei 123 °C erinnert an das Röntgenstreubild von **F.O18-BzO8**. Neben der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich zeigt es im Kleinwinkelbereich scharfe, auf dem Meridian liegende Schichtreflexe, vier

diffuse Kreuzreflexe sowie diffuse Reflexe auf dem Äquator. Die Schichtreflexe können zusammen mit den diffusen Kreuzreflexen als 02- bzw. 11-Reflexe eines rechtwinkligen Gitters indiziert werden (vgl. Abb. 4.46 (a)). Wie in Abb. 4.46 (b) ersichtlich ist, werden die 11-Reflexe am Mesophasenübergang zur Tieftemperaturphase zu scharfen Bragg-Reflexen, während die Reflexe auf dem Äquator diffus bleiben. Es kann sich bei den äquatorialen Reflexen somit nicht, wie zunächst anhand des  $d$ -Wertes vermutbar, um die 20-Reflexe des rechtwinkligen Gitters handeln.

Des Weiteren ist, in beiden Mesophasen ein Aufspalten der diffusen Weitwinkelstreuung im  $\chi$ -Scan feststellbar, was eine leichte Neigung der Moleküle anzeigt. Die Intensitätsverteilung konnte mit zwei Lorentz-Kurven angepasst werden und aus der Position der Maxima ein Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der Bänder von  $13^\circ$  für beide Phasen ermittelt werden. Es handelt sich demnach, analog zu Verbindung **F.O18-BzO8**, um eine rechtwinklig kolumnare Phase mit leicht geneigter Anordnung der Moleküle.

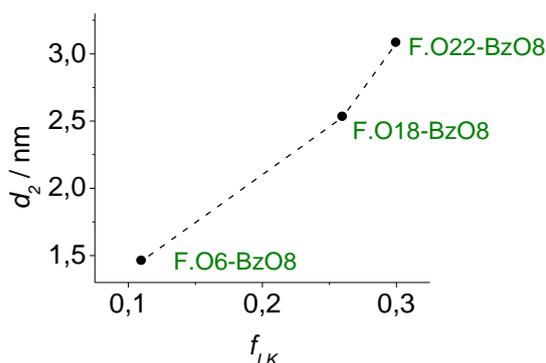
#### Mesophasen mit zusätzlicher Elektronendichtemodulation

Röntgenbeugungsexperimente zeigen sowohl bei der homologen Reihe **F.On-BzO8** sowie bei der fluorsubstituierten Verbindung **F.O22-BzFO8** neben Schichtreflexen oder Reflexen, die sich einem 2D-Gitter zuordnen lassen, zusätzliche diffuse Reflexe in der Nähe des Äquators, die auf eine Elektronendichtemodulation in einer weiteren Raumrichtung hinweisen. Deren Bedeutung soll hier ausführlicher betrachtet werden.

Innerhalb der homologen Reihe **F.On-BzO8** kann beobachtet werden, dass der Abstand  $d_2$  der diffusen Streuung auf dem Äquator mit zunehmender Kettenlänge steigt. Das Volumen der lateralen Kette  $V_{LK}$  geteilt durch das Gesamtvolumen des Moleküls  $V_M$  entspricht dem relativen Raumbedarf der lateralen Kette  $f_{LK}$  (Gleichung (11)).

$$f_{LK} = \frac{V_{LK}}{V_{Mol}} \quad (11)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 4.7 aufgelistet und in Abb. 4.47 ist graphisch der Zusammenhang zwischen diffuser Streuung auf dem Äquator  $d_2$  und dem relativen Raumbedarf der lateralen Kette  $f_{LK}$  (Volumenbruch) dargestellt. Es zeigt sich, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen diesen Werten besteht, woraus sich schlussfolgern lässt, dass die Ursache der diffusen Streuung im Vorhandensein der lateralen Ketten zu suchen ist.



**Abb. 4.47:** Abhängigkeit des Abstandes der diffusen Streuung auf dem Äquator von dem relativen Raumbedarf der lateralen Kette für Verbindungen der homologen Reihe **F.On-BzO8**

**Tab. 4.7:** Berechnung des relativen Raumbedarfs der lateralen Ketten<sup>a</sup>

Verb.	$V_{Mol}$ [nm <sup>3</sup> ]	$V_{LK}$ [nm <sup>3</sup> ]	$f_{LK}$
<b>F.O6-BzO8</b>	1.45	0.16	0.11
<b>F.O18-BzO8</b>	1.75	0.46	0.26
<b>F.O22-BzO8</b>	1.85	0.56	0.30
<b>F.O22-BzFO8</b>	1.86	0.56	0.30

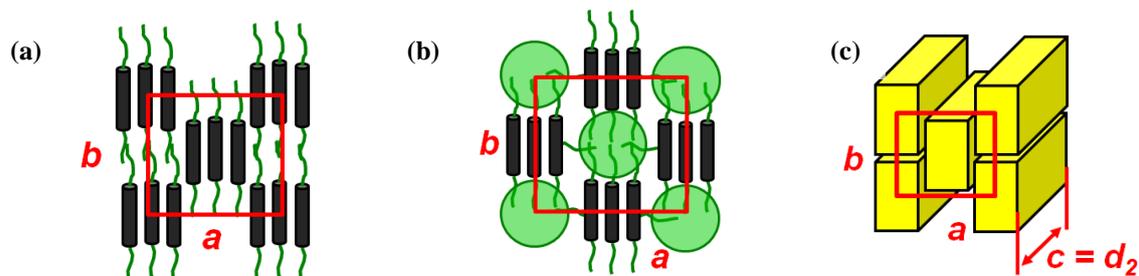
<sup>a</sup>Abkürzungen:  $V_{Mol}$  = Volumen der Moleküle bestimmt über Kristallvolumeninkremente nach IMMIRZI,  $V_{LK}$  = Volumen der lateralen Kette,  $f_{LK}$  = Volumenbruch, relativer Raumbedarf der lateralen Kette

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes können die experimentellen Ergebnisse, wie nachfolgend dargestellt diskutiert werden.

Am einfachsten stellt sich der Fall für die Mesophase ( $SmA_C^\#$ ) der Verbindung **F.O6-BzO8** dar. Hier weisen die röntgenographischen Daten auf eine interkalierte Schichtstruktur mit einer zusätzlichen Elektronendichtemodulation senkrecht zur Schichtnormalen hin (Abb. 4.42 (a)). Zurückzuführen ist diese zusätzliche Elektronendichtemodulation auf segregierte Bereiche der lateralen Ketten, welche innerhalb der Schicht unregelmäßig verteilt sind. Der  $d$ -Wert der diffusen Reflexe im Kleinwinkelbereich ( $d_2 = 1.46$  nm) gibt hier den mittleren Abstand dieser Bereiche zueinander wieder.

Bei den Mesophasen von **F.O18-BzO8** und der fluorsubstituierten Verbindung **F.O22-BzFO8** müssen zunächst weitere Überlegungen angestellt werden. Die röntgenographischen Ergebnisse belegen bei diesen Verbindungen die Existenz zweidimensionaler Gitter, welches bei der  $Sm\tilde{C}(c2mm)_{dis}^\#$ -Phase lediglich Nahordnungscharakter besitzt und bei der  $Col/c2mm^\#$ -Phase eine langreichweitige Ordnung aufweist (vgl. Abb. 4.42 (b), (c) und Abb. 4.46). Bei diesen Verbindungen kommt es durch Frustration zum Aufbrechen der Schichten in Bänder, welche sich zweidimensional periodisch anordnen. Die Frustration kann dabei zwei Ursachen haben. Zum einen können rein sterische Effekte dafür verantwortlich sein. In diesem Fall kommt es durch die unterschiedlichen Volumen, die die einzelnen Molekülsegmente (aromatischer *bent-core* + laterale Alkylkette und terminale Alkylketten) beanspruchen zum Zusammenbrechen der Schichten (vgl. Abb. 4.48 (a)). Laterale und terminale Alkylketten

sind weitgehend separiert. Zum anderen kann das Segregationsbetreiben der verschiedenen, chemisch unverträglichen Molekülteile Ursache für die Frustration sein. Im Fall der hier diskutierten, lateral substituierten *bent-core* Moleküle könnten lokale Bereiche mit erhöhter Konzentration von Alkylketten entstehen (vgl. Abb. 4.48 (b)). Laterale Alkylkette und terminale Alkylketten liegen hier weitgehend gemischt vor.



**Abb. 4.48:** (a) 2D-Gitter mit der Ebenengruppe  $c2mm$  durch Frustration aufgrund sterischer Effekte, laterale Alkylketten zeigen vom Betrachter weg, in Richtung  $c$ , (b) 2D-Gitter mit der Ebenengruppe  $c2mm$  durch Frustration aufgrund von chemischen Unverträglichkeiten/Segregationseffekten, (c) Modell der  $Col_{rec}/c2mm^{\#}$ -Phase

Sowohl für die Bildung des 2D-Gitters als auch für die Periode entlang der Säulen sind prinzipiell beide Varianten denkbar. Doch wie zuvor festgestellt, steigt der Abstand  $d_2$  der diffusen Streuung auf dem Äquator mit zunehmender Kettenlänge (vgl. Tab. 4.7). Dies gibt Aussage darüber, dass die zusätzliche Elektronendichtemodulation von der Länge der lateralen Kette abhängig ist. Die Frustration entlang der Säulenlängsachse sollte somit im Wesentlichen in chemischen Unverträglichkeiten bzw. Segregationseffekten begründet sein, an denen die laterale Kette beteiligt ist. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass die Frustration der Schichtanordnung, unter Ausbildung des 2D-Gitters, vorwiegend durch sterische Effekte verursacht wird (Abb. 4.48 (a)).

**Tab. 4.8:** Berechnung Anzahl der Moleküle innerhalb eines Säulenfragments<sup>a</sup>

Verb.	$V_{SF} [nm^3]$	$V_{Mol} [nm^3]$	$n_{SF,kr}$	$n_{SF,fl}$	$n_{SF}$
<b>F.O18-BzO8</b>	25.1	1.75	14.3	11.3	12.8
<b>F.O22-BzFO8</b>	47.1	1.86	25.2	19.8	22.5

<sup>a</sup>Abkürzungen:  $V_{SF}$  = Volumen des Säulenfragments,  $n_{SF,kr}$  = Anzahl der Moleküle eines Säulenfragmentes im kristallinen Zustand,  $n_{SF,fl}$  = Anzahl der Moleküle eines Säulenfragmentes im flüssigen Zustand,  $n_{SF}$  = Anzahl der Moleküle eines Säulenfragmentes im flüssigkristallinen Zustand

Durch die Elektronendichtemodulation in  $c$ -Richtung bilden sich Säulenfragmente aus, wie in Abb. 4.48 (c) dargestellt. Diese sind durch die Anzahl der Moleküle im Bänderquerschnitt und die Anzahl der Moleküle im Längsschnitt der Säule definiert. Die Anzahl der Moleküle im Querschnitt beträgt für Verbindung **F.O18-BzO8** etwa 2

Moleküle (vgl. Tab. 4.6). Jedoch ist in dieser Berechnung der Anteil der Alkylketten enthalten. Da davon auszugehen ist, dass sich die lateralen Alkylketten größtenteils in segregierten Bereichen in Richtung  $c$  befinden, sind die Moleküle in Richtung  $a$  wahrscheinlich dicht gepackt. Die Breite des Bandes beträgt  $\frac{1}{2}a = 1.9$  nm. Für den mittleren Abstand aromatischer Segmente soll hier 0.46 nm angenommen werden (vgl.  $d$ -Wert der Weitwinkelstreuung). Aufgrund der leichten Neigung der Moleküle kann davon ausgegangen werden, dass der mittlere Abstand etwas größer ist. Daraus folgt, dass sich im Bandquerschnitt in Richtung  $a$  maximal 3 – 4 Moleküle befinden können.

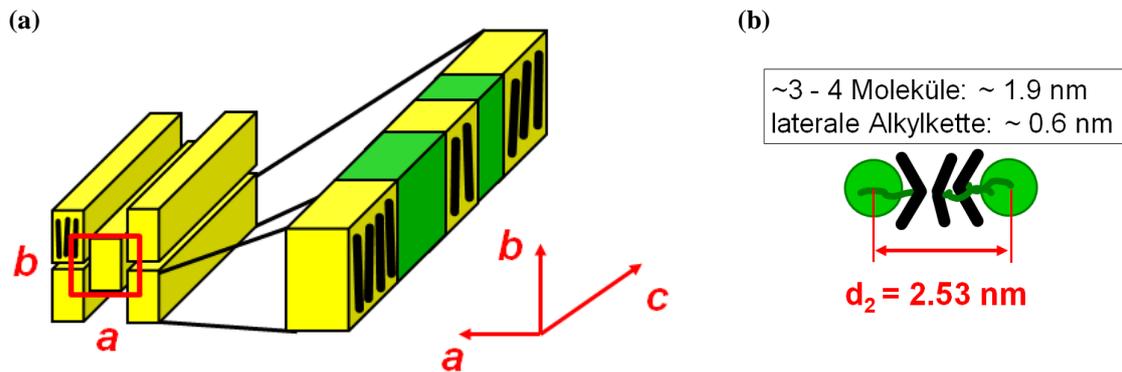
Das Volumen des Säulenfragmentes kann nach

$$V_{SF} = \frac{1}{2}a \cdot b \cdot d_2 \quad (12)$$

berechnet werden. Dividiert man  $V_{SF}$  durch das Molekülvolumen  $V_{Mol}$ , kann analog zur Berechnung in Kapitel 4.2.2 die Anzahl der Moleküle innerhalb dieses Säulenfragments für den kristallinen Zustand  $n_{SF,kr}$  berechnet werden und folgend die Anzahl der Moleküle innerhalb des Säulenfragments für den flüssigkristallinen Zustand  $n_{SF}$  (gemäß Gleichung (7) – (8)). Für Verbindung **F.O18-BzO8** ergibt das ungefähr 13 Moleküle je Säulenfragment (vgl. Tab. 4.8). Geht man von der maximal dichten Packung der Moleküle in Richtung  $a$  aus, sind 3 – 4 Moleküle in Richtung  $a$  und folglich ungefähr 3 – 4 Moleküle in Richtung  $c$  vorhanden. Multipliziert man diese 3 – 4 Moleküle wiederum mit dem mittleren lateralen Abstand der Moleküle, kann der benötigte Platzbedarf in Richtung  $c$  abgeschätzt werden. So werden von der Längsschnittlänge ungefähr 1.9 nm für die dicht gepackten *bent-core* Moleküle beansprucht, die Differenz zum Parameter  $d_2$  beträgt ungefähr 0.6 nm für die segregierten Bereiche der Alkylketten. Das Volumen der segregierten Bereiche entspricht somit  $\frac{1}{4}$  des Säulengesamtvolumens ebenso entspricht das Volumen der lateralen Kette  $\frac{1}{4}$  des Gesamtmolekülvolumens. In Abb. 4.49 (b) ist modellhaft ein Längsschnitt eines solchen Säulenfragmentes in  $c$ -Richtung von **F.O18-BzO8** dargestellt. Grüne Kreise stellen die segregierten Bereiche der lateralen Alkylketten dar, die durch 3 - 4 Moleküle getrennt sind.

Diese Berechnungen können auch analog an der fluorierten Verbindung vorgenommen werden. In diesem Fall beträgt die Anzahl der Moleküle ungefähr 5 - 6 in Richtung  $a$  und 3 - 4 in Richtung  $c$ . Jedoch soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es sich bei der Anzahl der Moleküle in entsprechende Raumrichtungen nur um eine ungefähre Größenordnung handelt. Die im Röntgenbeugungsbild sichtbaren  $d_2$ -Reflexe sind diffus

und sprechen für eine Nahordnung. Zudem ist im Röntgenbeugungsbild der Tieftemperaturphase der Verbindung **F.O22-BzFO8** sichtbar, dass diese Reflexe horizontal ausgezogen sind. Das bestätigt, dass die Größe der segregierten Bereiche stark variiert und der  $d_2$ -Wert als mittlerer Abstand zwischen den segregierten Bereichen verstanden werden muss.



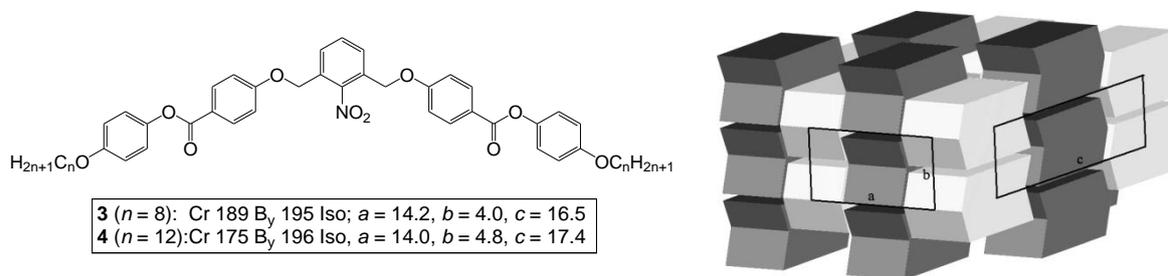
**Abb. 4.49:** Modelle der  $Col_{rec}/c2mm^{\#}$ -Phase: (a) ferngeordnete 2D-Struktur mit Gitterparametern  $a$ ,  $b$  und gestörte Säulen in  $c$ -Richtung; (b) Längsschnitt eines Säulenfragmentes, schwarz: aromatischer *bent-core* der Moleküle, grüne Segmente: segregierte Bereiche der Alkylketten

In Abb. 4.49 ist ein Modell der  $Col_{rec}/c2mm^{\#}$ -Phase, der Tieftemperaturphase von **F.O22-BzFO22** dargestellt. In Richtung  $a$  kommt es zu einer Schichtmodulation durch Frustration der Schichten aufgrund sterischer Effekte. Die Schichten brechen auf und es bildet sich eine kolumnare Struktur aus. Die Säulen ordnen sich auf einem rechtwinkligen 2D-Gitter mit der Ebenengruppe  $c2mm$  an. In Richtung  $c$  erfolgt eine Elektronendichtemodulation durch Bereiche mit erhöhter Alkylkettenkonzentration. Diese Bereiche sind in grün dargestellt. In der Phasenbezeichnung sind solche Mesophasen mit „ $\#$ “ gekennzeichnet. Das 2D-Gitter der Tieftemperaturphase von **F.O22-BzFO22** weist dabei eine Fernordnung und gut definierte Bändergrößen auf, die Elektronendichtemodulation in Richtung  $c$  allerdings nicht. Zwischen der Ausbildung des 2D-Gitters und der Modulation in Richtung der Säule liegt keine Korrelation vor. Aus diesem Grund handelt es sich nicht um ein 3D-Mesophase, sondern um eine 2D-Struktur mit Elektronendichtemodulation in die dritte Raumrichtung.

Die Hochtemperaturphase der fluorinierten Verbindung **F.O22-BzFO8** unterscheidet sich dadurch von der Tieftemperaturphase, dass die im Kleinwinkelbereich sichtbaren Reflexe, die dem 2D-Gitter zuzuordnen sind, diffus sind. Somit ist die Hochtemperaturphase als eine Schichtstruktur mit lokaler Struktur eines 2D-Gitters mit der Ebenengruppe  $c2mm$  aufzufassen, die mit Abnahme der Temperatur zu einem ferngeordneten rechtwinkligen 2D-Gitter wird. Die Elektronendichtemodulation in Richtung der Säulen, senkrecht zu dem

2D-Gitter ist analog zur Tieftemperaturphase vorhanden. Es handelt sich also um einen Phasenübergang von einer  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#}$ -Phase zu einer höhergeordneten  $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm^{\#}$ -Phase. Eine  $\text{Sm}\tilde{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#}$ -Phase kann auch bei Verbindung **F.O18-BzO8** festgestellt werden, doch sind in diesem Fall die Säulenfragmente sowohl in  $a$  Richtung als auch in  $c$  Richtung kleiner. Die Schichtmodulation in Richtung  $a$  der Verbindung **F.O6-BzO8** mit der kürzesten lateralen Kette führt zu Bändern, die sehr schmal sind und zwischen benachbarten Bandsegmenten ist keine Korrelation vorhanden. Es kommt nicht zur Ausbildung eines 2D-Gitters sondern zu einer interkalierten Schichtstruktur, die aber zusätzlich noch eine Elektronendichtemodulation mit Nahordnungscharakter senkrecht zur Schichtnormalen aufweist ( $\text{SmA}_C^{\#}$ -Phase). Festzustellen ist hier, dass die zusätzliche Elektronendichtemodulation entlang  $C$  schon bei dem Homologen mit der kürzesten lateralen Kette ( $n = 6$ ) der Reihe **F.On-BzO8** auftritt. Das Volumenfragment der lateralen Kette beträgt für **F.On-BzO8**  $f_{LK} = 0.11$  (vgl. Tab. 4.7).

Eine ähnliche Mesophase zu der  $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm^{\#}$ -Phase wurde von SZYDŁOWSKA et al. beschrieben.<sup>[14]</sup> Die Autoren beschreiben eine  $B_y$ -Phase in den in Abb. 4.50 aufgezeigten *bent-core* Mesogenen, welches auf der konkaven Seite Nitro-substituiert ist.



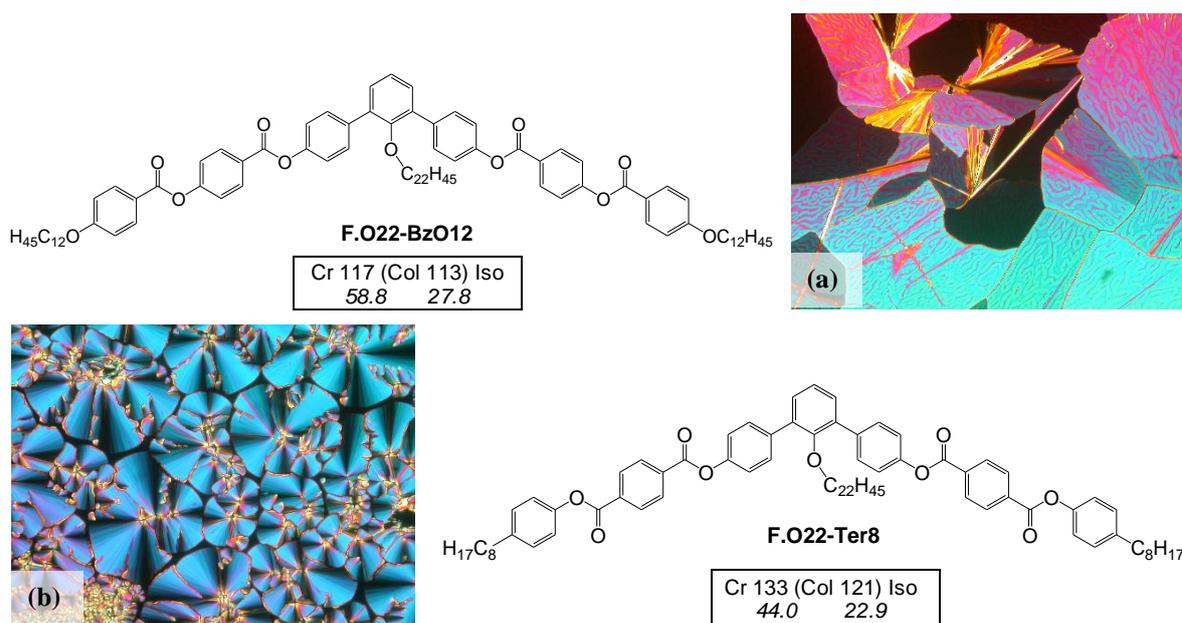
**Abb. 4.50:** *Bent-core* Mesogen mit  $B_y$ -Phase mit Phasenumwandlungstemperaturen und Gitterparametern in nm ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) aus Röntgenbeugungsexperimenten und Modell dieser 3D-Phase<sup>[14]</sup>

Mittels Röntgenbeugungsexperimenten erhalten die Autoren ein Beugungsbild, welches drei inkommensurate Streusignale aufweist. Hierbei handelt es sich um eine 3D-Phase, in der die Schichten in zwei Richtungen gleichzeitig aufbrechen, einmal entlang der polaren Achse (analog  $B_1$ -Phase) und einmal senkrecht zu polaren Achse (analog  $B_{1\text{rev}}$ -Phase). Das von den Autoren entwickelte Modell zu dieser 3D-Phase ist in Abb. 4.50 dargestellt. Die Dimensionen der Elementarzellen sind deutlich größer als im Fall der hier diskutierten konkav alkylsubstituierten Verbindungen. Des Weiteren konnte an den alkylsubstituierten Mesogenen keine regelmäßige 3D-Struktur nachgewiesen werden, sondern, wie zuvor beschrieben, eine 2D-Struktur mit zusätzlicher Elektronendichtemodulation in dritter

Raumrichtung. In der Fachliteratur wurde eine solche Mesophase bisher noch nicht beschrieben.

### Verlängerung der terminalen Alkoxykette und Umkehrung der äußeren Carboxylverknüpfung

In diesem Abschnitt sollen zwei Molekülvariationen betrachtet werden, die an dem Mesogen mit der  $\text{OC}_{22}\text{H}_{45}$ -Kette, der längsten hier verwendeten Alkoxykette, innerhalb der Biegung vorgenommen wurden. Bei einer Verbindung wurden die terminalen Ketten verlängert (**F.O22-BzO12**) und bei einer anderen wurden rigide Einheiten verwendet, die auf Terephthalat-Einheiten enthalten (**F.O22-Ter8**). Beide Verbindungen zeigen monotropes Mesophasenverhalten. Umwandlungstemperaturen und –enthalpien sind in Tab. 4.5 aufgezeigt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze zwischen gekreuzten Polarisatoren bilden sich die in Abb. 4.51 (a) dargestellte Mosaik-Textur der Verbindung **F.O22-BzO12** und die sphärolithische Textur von **F.O22-Ter8** (Abb. 4.51 (b)) aus.

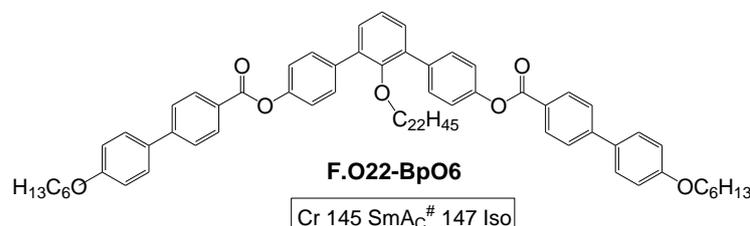


**Abb. 4.51:** Strukturformeln und Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren von **F.O22-BzO12** und **F.O22-Ter8**: (a) Col-Phase bei 114 °C; (b) Col-Phase bei 124 °C

Die Umwandlungsenthalpien liegen mit 23 – 28 kJ/mol deutlich höher als die der zuvor betrachteten Mesogene der homologen Reihe **F.On-BzO8**. Sowohl dieser Fakt als auch die Texturen sprechen dafür, dass es sich bei den Mesophasen dieser Verbindungen um kolumnare Phasen handelt. Des Weiteren ist zu beobachten, dass durch Verlängerung der terminalen Ketten die Umwandlungstemperaturen herabgesetzt werden. Aufgrund

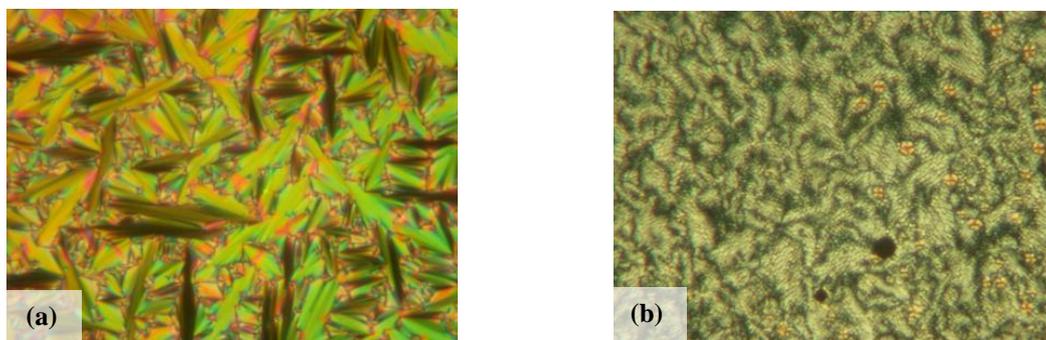
schneller Rekrystallisation konnten diese Phasen jedoch nicht durch Röntgenbeugungs-experimente weiter spezifiziert werden.

### Rigide Einheiten mit Biphenyl-, Bithiopheneinheiten oder Phenylthiophen-segmenten



**Abb. 4.52:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperatur von **F.O22-BpO6**

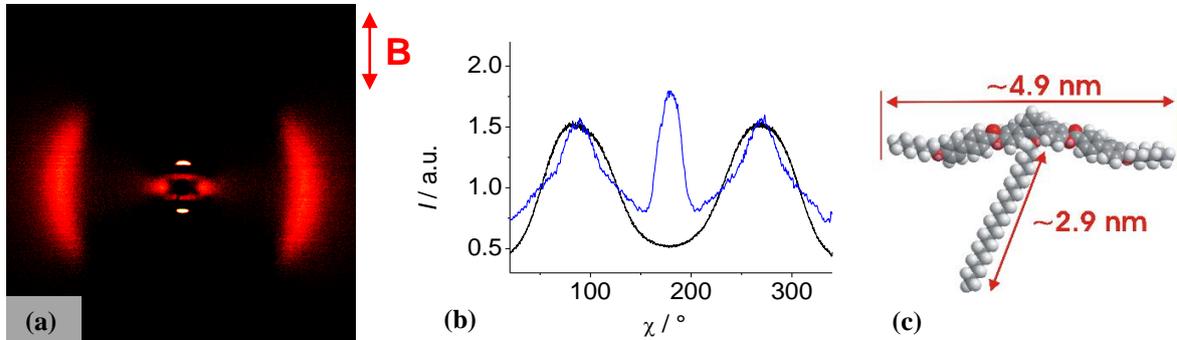
Drei Verbindungen, die keine äußeren Carboxylverknüpfung in den rigiden Einheiten haben, wurden synthetisiert. Verbindung **F.O22-BpO6** mit einer lateralen OC<sub>22</sub>H<sub>45</sub>-Kette und 4'-Hexyloxybiphenyl-segment als rigide Einheiten zeigt enantiotropes Mesophasenverhalten. Umwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in Tab. 4.5 aufgezeigt. Unterkühlung der isotropen Schmelze führt zur Ausbildung einer Fächertextur, wie sie typisch für smektische Phasen ist. Scheren der Probe führt zu einer doppelbrechenden Textur, was die Biaxialität der Phase anzeigt.



**Abb. 4.53:** Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren der SmA<sub>C</sub><sup>#</sup>-Phase von **F.O22-BpO6**: (a) Fächertextur bei 146 °C; (b) gescherte Probe bei 146 °C

Röntgenbeugungsexperimente an der orientierten Probe zeigen das in Abb. 4.54 dargestellte Streubild. Im Weitwinkelbereich ist auf dem Äquator die für Flüssigkristalle typische, diffuse Streuung mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm zu sehen. Im Kleinwinkelbereich befinden sich auf dem Meridian Schichtreflexe mit einem Abstand von  $d_l = 2.24$  nm. Wie aus dem  $\chi$ -Scan ersichtlich, liegen die Schichtreflexe und die diffuse Weitwinkelstreuung in einem Winkel von 90° zueinander, sodass die Moleküllängsachsen innerhalb der Schicht orthogonal zur Schichtrichtung stehen. Die unter dem Polarisationsmikroskop festgestellte Biaxialität ist somit nicht die Folge von geneigten

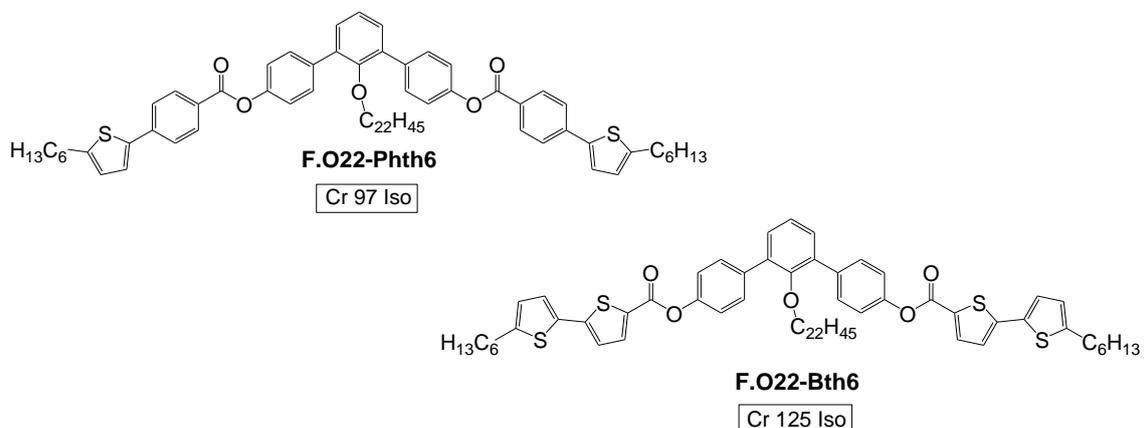
Molekülen. Die Länge des Moleküls wurde anhand eines Chem3D<sup>®</sup>-Kalottenmodells ermittelt und beträgt ungefähr 4.9 nm. Somit entspricht der Schichtabstand weniger als der Hälfte der Moleküllänge, was eine interkalierte Schichtstruktur anzeigt.



**Abb. 4.54:** Röntgenbeugungsexperiment an Verbindung **F.O22-BpO6** (a) Streubild der im Magnetfeld orientierten Probe bei 145 °C nach Abzug der Streuung im isotropen Zustand (b)  $\chi$ -Scan der Weitwinkelstreuung bei  $2\theta = 15 - 25^\circ$  (schwarze Linie) und Kleinwinkelstreuung bei  $2\theta = 2 - 5^\circ$  (blaue Linie); (c) Chem3D<sup>®</sup>-Kalottenmodell

Analog der zuvor betrachteten Verbindungen mit lateraler Alkoxykette innerhalb der Biegung sind auch hier diffuse Reflexe auf dem Äquator senkrecht zu den Schichtreflexen vorhanden. Das Maximum dieser Reflexe liegt bei  $d_2 = 2.77$  nm. Es sollte sich hierbei genau wie bei **F.O6-BzO8** um eine modulierte Schichtstruktur handeln, die keine Fernordnung hat und bedingt durch Segregationseffekte der lateralen Kette senkrecht zur Schichtnormalen eine weitere Elektronendichtemodulation mit Nahordnungscharakter aufweist. Es handelt sich also um eine  $\text{SmA}_C^\#$ -Phase.

Weiterhin wurden zwei Verbindungen synthetisiert und untersucht die Thiopheneinheiten in den rigiden Einheiten enthalten. Im Fall **F.O22-Phth6** wurden die äußeren Benzenringe durch Thiophen ersetzt und für **F.O22-Bth6** eine Bithiopheneinheit anstelle der Biphenyleinheit verwendet. Strukturformeln und Umwandlungstemperaturen sind in Abb. 4.55 aufgezeigt.



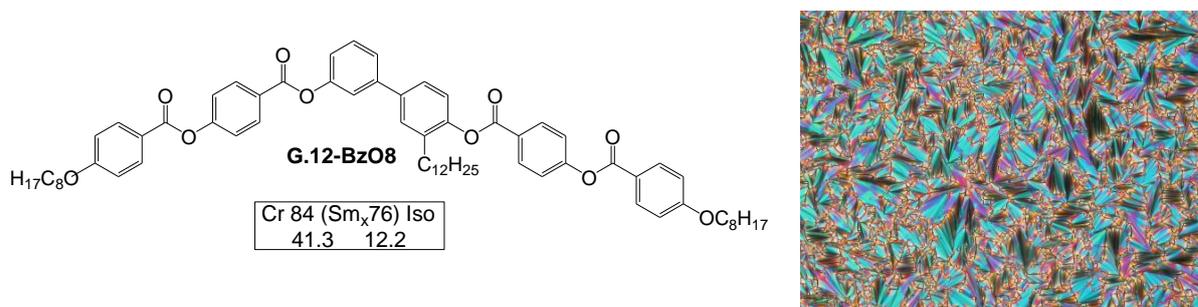
**Abb. 4.55:** Strukturformeln und Umwandlungstemperaturen der thiophenbasierten 2'-Alkoxy-*m*-terphenyle

Durch den Austausch der Benzenringe mit Thiophen gehen sowohl in Verbindung **F.O22-Phth6** als auch in **F.O22-Bth6** die mesogenen Eigenschaften verloren. Die Schmelzpunkte sind im Vergleich zur nicht thiophenhaltigen Verbindung **F.O22-BpO6** mit 97 °C und 125 °C wie zu erwarten weit herabgesetzt. Die isotropen Schmelzen beider Verbindungen sind um mindestens 10 K unterkühlbar, ohne dass sich eine flüssigkristalline Phase ausbildet.

#### 4.5 3,4'-substituiertes Biphenylderivat G.12

Die unsymmetrische Biphenylverbindung **G.12-BzO8** nimmt eine Sonderstellung in Bezug auf die zuvor diskutierten Verbindungen mit lateraler Alkylkette ein. Für diese Zielverbindung wurde das 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diol als zentrale Einheit verwendet, welches mit 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure verestert wurde. Durch die Verknüpfung der lateralen Alkylkette mit dem Benzenring, der nicht für die Biegung des Moleküls verantwortlich und somit frei drehbar ist, gibt es keine vorgegebene Richtung für die Ausrichtung der Alkylkette.

Diese Verbindung **G.12-BzO8** bildet eine monotrope Mesophase aus, die hier kurz betrachtet werden soll. Struktur und Umwandlungstemperaturen und –enthalpien sind in Abb. 4.56 dargestellt.

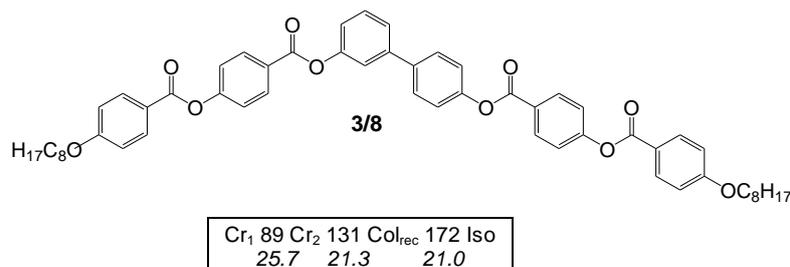


**Abb. 4.56:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) von **G.12-BzO8** und Textur der Mesophase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 76 °C

Bei Unterkühlung der isotropen Schmelze zwischen gekreuzten Polarisatoren kommt es zur Ausbildung einer Fächertextur. Die Textur und die Umwandlungsenthalpie von ungefähr 12 kJ/mol deuten auf eine smektische Phase hin. Allerdings kommt es zur schnellen Kristallisation, so dass weitere Untersuchungen nicht möglich waren.

Die analoge Verbindung **3/8** ohne lateralen Substituent, synthetisiert und untersucht von SHEN et al., ist in Abb. 4.57 dargestellt.<sup>[38]</sup> Sie zeigt enantiotropes Mesophasenverhalten

mit deutlich höheren Umwandlungstemperaturen. Als Art der Mesophase konnte eine rechtwinklig kolumnare Phase ( $B_1$ -Phase) bestimmt werden, wie für alle kurzkettigen Homologen dieser Biphenyl-Derivate. Durch die lange laterale Alkylkette in Verbindung **G.12-BzO8** kommt es vermutlich zu ungünstigen Wechselwirkungen zwischen aromatischen Segmenten und Alkylkette, so dass die Mesophase destabilisiert ist und sich lediglich eine monotrope Phase ausbildet.



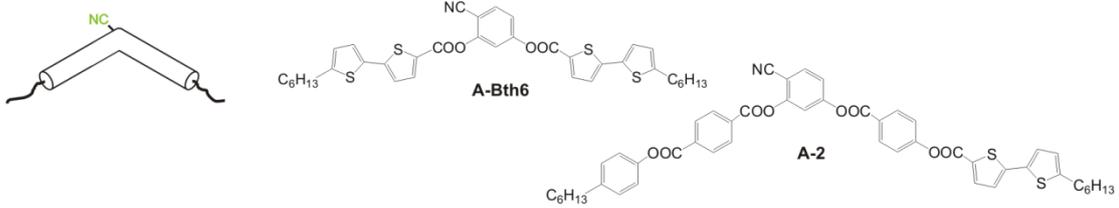
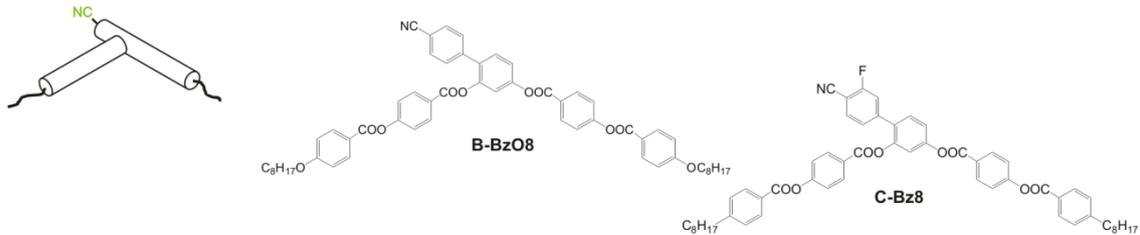
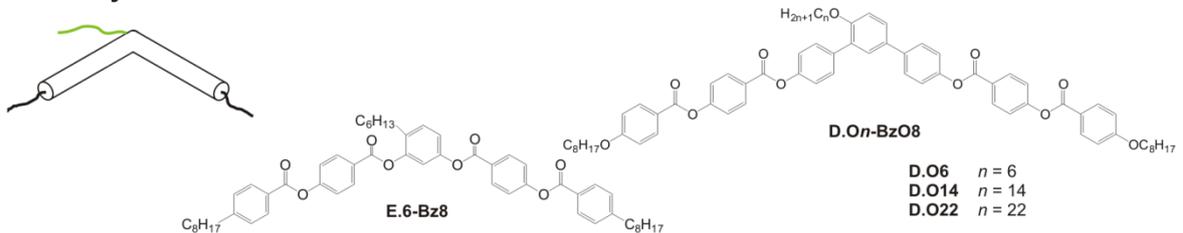
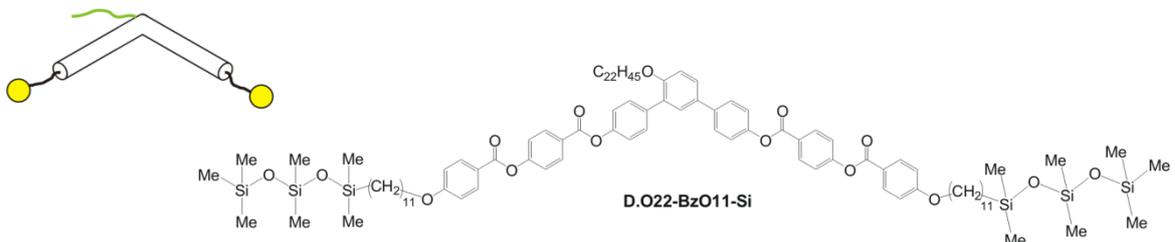
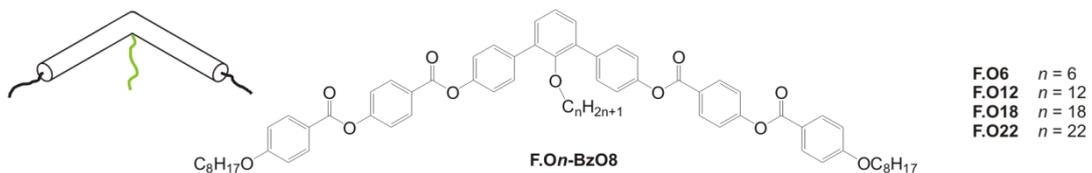
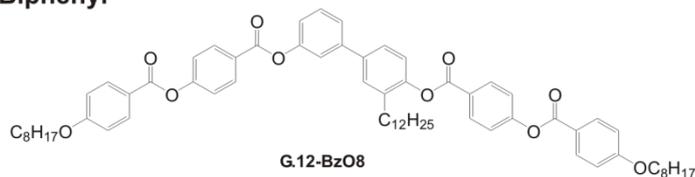
**Abb. 4.57:** Strukturformel und Phasenumwandlungstemperaturen  $T$  [°C], Enthalpien  $\Delta H$  [kJ·mol<sup>-1</sup>] (kursiv unter den Umwandlungstemperaturen) von Verbindung **3/8** <sup>[38]</sup>

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuartiger *bent-core* Moleküle, die aufgrund ihrer Molekülstruktur die Tendenz zur Ausbildung von smektischen Phasen unterdrücken und potenziell Kandidaten für die Ausbildung von nematischen Phasen darstellen.

Im Mittelpunkt stand hierbei die Verwendung von zentralen Einheiten, die verschiedene laterale Substituenten aufweisen. Hierfür wurden Benzen-, Biphenyl- oder *m*-Terphenyleinheiten verwendet. Die zentralen Benzenringe wurden entweder an der 4-Position, der konvexen Seite des gebogenen Moleküls, oder an der 2-Position, der konkaven Seite, substituiert. Als Substituenten wurden polare Cyanogruppen, 4-Cyanophenyleinheiten auf der konvexen Seite des gebogenen Moleküls und unpolare Alkyl(oxy)-ketten auf der konkaven oder konvexen Seite des gebogenen Moleküls verwendet. Ferner wurden an diesen zentral-substituierten *bent-core* Molekülen Strukturvariationen vorgenommen, die die Mesophase zusätzlich beeinflussen sollten. So wurden bei ausgewählten Verbindungen thiophenhaltige rigide Einheiten verwendet, um untersuchen zu können, ob sich Thiophene als temperatursenkendes Strukturmerkmal in nematische Mesogene integrieren lassen. Eine weitere zusätzliche Strukturvariation, neben den lateralen Substituenten, stellt ein terminal silylsubstituiertes *bent-core* Mesogen dar. Durch die Einführung von Oligosiloxaneinheiten wird eine mit aromatischen Segmenten und Alkylketten unverträgliche Komponente in das Molekül integriert. Eine Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten Zielverbindungen ist in Abb. 5.1 aufgezeigt.

Die 5-Ring Verbindung basierend auf 4-Cyanoresorcinol (**A**) als zentrale Einheit mit thiophenbasierten Flügelgruppen zeigt keine mesogenen Eigenschaften. Durch Vergrößerung des aromatischen *bent-cores* konnten flüssigkristallinen Eigenschaften zurück gewonnen werden. Für das unsymmetrische thiophenbasierte 4-Cyanoresorcinol-Derivat konnte eine nematische Phase mit cybotaktischen Gruppen des Typs A oberhalb einer smektischen A Phase nachgewiesen werden.

**A: Thiophenhaltige 4-Cyanoresorcinole****B / C: Cyanobiphenyl-Derivate****D / E: Alkylkette an der konvexen Seite****D: Alkylkette an der konvexen Seite und terminale Oligosiloxaneinheiten****F: Alkylkette an der konkaven Seite****G: Alkylsubstituiertes 3,4'-Biphenyl**

**Abb. 5.1:** Übersicht der Verbindungsklassen der in dieser Arbeit synthetisierten Zielverbindungen mit jeweils ausgewählten Beispielen

Für Verbindungen **B** wurden 4-Cyanobiphenyl-Einheiten bzw. für Verbindung **C** eine an Position 3 fluorsubstituierte 4-Cyanobiphenylgruppen als zentrale Einheiten verwendet. Verbindungen dieser Klasse, deren aromatischer *bent-core* aus fünf Benzenringen besteht und relativ kurze terminale Alkyl(oxy)ketten (Octyl- und Hexylketten) haben, zeigen größtenteils nematische Phasen. Es handelt sich hierbei um monotrope Mesophasen. Die Verlängerung der terminalen Alkylketten (Dodecylketten), sowie die Verwendung von Terephthalat-basierten rigiden Einheiten bewirkt eine Stabilisierung der smektischen Phase. Hier wird der Grenzgang zwischen Störung der Schichtanordnung und Stabilität der Mesophase deutlich. Der sterisch anspruchsvolle 4-Cyanophenyl-Substituent an Position 4 des zentralen Benzenringes scheint die bevorzugte Schichtanordnung hinreichend zu stören, so dass es zur Ausbildung von nematischen Phasen kommt. Allerdings treten diese nur monotrop auf. Eine Verlängerung der Alkylkette wirkt sich stabilisierend auf die Mesophase aus, es bildet sich eine enantiotrope Phase. Die längeren terminalen Ketten steigern die Segregationstendenz, der störende Einfluss des zentralen Substituenten wird zurückgedrängt und smektische Phasen treten wieder in den Vordergrund. Die Einführung von Bithiopheneinheiten anstelle der Biphenyleinheiten führt hier zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.

Durch Integration eines unpolaren lateralen Substituenten kann ebenso eine Störung der smektischen Anordnung nachgewiesen werden. Hierfür wurden die Verbindungsklassen **D**, **E** und **F** synthetisiert. Die 5-Ring Verbindungen (**E**) und (**D**) zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Durch Vergrößerung des aromatischen *bent-cores* konnten Moleküle erhalten werden, die mesogene Eigenschaften aufweisen. Offensichtlich ist ein großer aromatischer *bent-core*, von mindestens sechs Benzenringen, nötig, um trotz des großen lateralen unpolaren Substituenten flüssigkristalline Eigenschaften zu erhalten. Zusammenfassend kann man sagen, dass es durch zentrale Alkoxy substituenten sowohl an der konvexen als auch an der konkaven Seite eines *bent-core* Moleküls zur Störung der Schichtstruktur kommt. Befindet sich die laterale Kette außerhalb der Biegung, Verbindungen **D**, ist zu beobachten, dass die Störung der Schichtstruktur mit Vergrößerung der lateralen Kette zunimmt. Kurze laterale Alkylketten (Hexyl-) führen zu gestörten smektischen Phasen, mittellange (Tetradecyl-) zu unregelmäßig gebrochenen Schichtstrukturen mit einem zweidimensionalen Gitter mit Nahordnungscharakter und lange Alkylketten (Docosyl-) zu ferngeordneten 2D-Strukturen. Wobei es sich um  $Col_{rec}$  ( $c2mm$  und  $p2mg$ ) und  $Col_{ob}$  ( $p2$ )-Phasen handelt. Durch Verlängerung der terminalen

Alkylketten verringert sich leicht der störende Effekt der lateralen Ketten, was durch die größeren Bandsegmente dieser kolumnaren Phasen deutlich wird. Ursache hierfür ist ein besser ausgeglichenes Verhältnis des Platzbedarfs von aromatischen Segmenten zu aliphatischen Segmenten und die verstärkte Segregationstendenz der terminalen Ketten.

Die Integration von terminalen Oligosiloxaneinheiten führt zu einer gebrochenen Schichtstruktur mit wesentlich größeren Bandsegmenten, die aus Doppelschichtfragmenten bestehen. Daraus ist ersichtlich, dass die Störung der lateralen Alkylketten zurückgedrängt wird und die Ausbildung von Schichten attraktiver wird. Die Ursache ist hier in der starken Segregationstendenz der Oligosiloxaneinheiten zu suchen, die Unterschichten ausbilden, und in dem großen sterischen Anspruch der Oligosiloxaneinheiten, die den lateralen Abstand zwischen den Molekülen vergrößern und damit mehr Platz für die lateralen Alkylketten geben. Hier führt die Segregation der lateralen Alkylketten von den *bent-core* Einheiten zu einer Desymmetrisierung der Schichten, die sich dann paarweise zu Doppelschichten organisieren (vgl. Abb. 5.2 (b)).

Befindet sich die laterale Kette innerhalb der Biegung, Verbindungen **F**, sind ebenfalls Schichtmodulationen zu beobachten. In diesem Fall können interkalierte Schichtstrukturen, eine Anordnung, die dem  $c2mm$ -Gitter ähnlich ist, gefunden werden. Auch ferngeordnete 2D-Gitter mit der Ebenengruppe  $c2mm$  sind vorhanden. Alle Verbindungen mit lateraler konkaver Alkylkette, die röntgenographisch untersucht werden konnten, zeigen zusätzlich zu den Schichtreflexen bzw. den Reflexen des 2D-Gitters inkommensurate, diffuse Reflexe auf dem Äquator, die eine zusätzliche Elektronendichtemodulation in eine weitere Raumrichtung belegen.

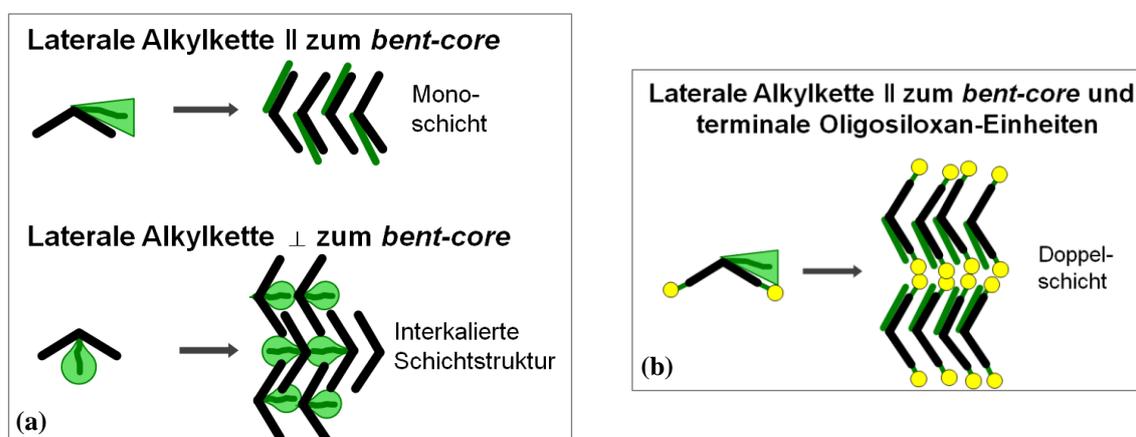


Abb. 5.2: Modell Zusammenhang von Molekülgestalt und Mesophasen

In Abb. 5.2 wird der Zusammenhang zwischen Molekülgestalt und den entsprechenden Mesophasen dargestellt. Ist die laterale Alkylkette an Position 4 des zentralen Benzenringes angeknüpft, ist eine Ausrichtung der Kette parallel zu einer der Flügelgruppen möglich. Wegen des großen sterischen Anspruchs der lateralen Alkylketten richten sich die Ketten benachbarter Moleküle antiparallel aus. Zunehmender sterischer Anspruch durch längere laterale Alkylketten führt zur Ausbildung von kolumnaren Phasen. Im Gegensatz dazu befindet sich bei den Mesogenen, welche auf der konkaven Seite alkylsubstituiert sind, die laterale Alkylkette zwischen den beiden Flügelgruppen und richtet sich bevorzugt orthogonal zur aromatischen *bent-core*-Einheit aus. Dadurch kommt es bei diesen Molekülen zur stärkeren Störung der Schichtstrukturen und eine Interkalation der Schichten ist schon bei kurzen lateralen Ketten zu beobachten. Die diffuse Streuung auf dem Äquator weist auf eine Elektronendichtemodulation in eine weitere Raumrichtung senkrecht zur Schichtnormalen bzw. dem 2D-Gitter hin. Der Abstand dieser Reflexe ( $d_2$ ) ist von der Länge der lateralen Alkylkette abhängig. Deswegen ist davon auszugehen, dass die Elektronendichtemodulation in dieser Richtung Resultat von Bereichen ist, in denen eine erhöhte Konzentration von Alkylketten vorzufinden ist. Die Bildung von segregierten Bereichen in dieser Richtung (dritte Dimension) ist schon bei geringer Volumenfraktion der lateralen Ketten röntgenographisch nachweisbar. Schon das Mesogen mit der kürzesten lateralen Alkylkette (Hexyl-) weist diese zusätzliche Elektronendichtemodulation auf.

In der Fachliteratur sind wenige Beispiele von *bent-core* Molekülen mit großen lateralen Substituenten zu finden. Ein *bent-core* Molekül mit lateraler Alkylkette am Apex wurde kürzlich von OBADOVIČ et al. publiziert.<sup>[72]</sup> Dieses Molekül, welches fünf Benzenringe enthält, zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften, analog zu den in dieser Arbeit synthetisierten Fünf-Ring-Verbindungen. Weiterhin wurde ein *bent-core* Molekül von VAUPOTIČ et al. veröffentlicht, welches eine laterale Hexylkette auf der konvexen Seite besitzt.<sup>[28]</sup> Diese Verbindung zeigt einen Phasenübergang von Cr-SmA-N-Iso. Für dieses Molekül wird ein Biegungswinkel von  $115^\circ$  angenommen. Dieser Biegungswinkel ist kleiner als in typischen *bent-core* Molekülen und begünstigt hier die Ausbildung der nematischen Phase.

Auch an kalamitischen Mesogenen wurde der Einfluss zusätzlicher lateraler Alkylketten untersucht. Kalamitische Moleküle besitzen ein rigides aromatisches System, welches im Gegensatz zu den *bent-core* Molekülen eine lineare Geometrie hat, und terminale Alkylketten. Diese Moleküle bilden bevorzugt smektische Phasen aus, da eine Segregation

von aromatischen Segmenten und aliphatischen Segmenten erfolgt. Zudem ist die Querschnittsfläche der aromatischen Segmente und aliphatischen Segmente ähnlich, so dass es nicht zu einer sterischen Frustration kommt. Werden Volumenfragmente der Alkylketten erhöht, kommt es zur Ausbildung von Bänderphasen, Schichten brechen zu zweidimensionalen Gittern oder auch zu dreidimensionalen Gittern auf.<sup>[6]</sup> Zusätzliche laterale Ketten können an das Molekül angebracht werden, wobei die Position der Ketten ausschlaggebend für die Art der Mesophase ist. Werden laterale Ketten am äußeren Benzenring in Nachbarschaft zu den terminalen Ketten angebracht, erhält man so genannte polycatenare Mesogene. In dieser Position mischen sich die lateralen Ketten mit den terminalen Ketten. Dadurch wird die Volumenfraktion der aliphatischen Bereiche im Vergleich zu den aromatischen Segmenten größer und es bilden sich kolumnare und kubische Mesophasen aus.<sup>[73]</sup> Ist eine laterale Alkylkette in einer zentraleren Position angebracht, wird die Schichtstruktur so weit gestört, dass sie vollständig zusammenbricht und sich nematische Mesophasen ausbilden.<sup>[74]</sup>

Diese Störung mit folgendem Aufbruch der Schichten ist im Prinzip auch bei den lateral substituierten *bent-core* Molekülen zu beobachten. Doch ist die Ausbildung von Schichtstrukturen bei *bent-core* Molekülen so stark begünstigt, dass diese nur unvollständig separiert werden können und sich keine nematischen Phasen bilden, sondern nur Bänderphasen. Die Störung reicht offensichtlich nicht aus, um die Moleküle zu vereinzeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene neuartige lateral substituierte *bent-core* Mesogene synthetisiert werden. Obwohl für die cyanosubstituierten und 4-cyanophenyl-substituierten Verbindungen nematische Phasen gefunden wurden, konnte das ursprüngliche Ziel, biaxiale nematische Phasen mit *bent-core* Mesogenen zu erzeugen, nicht erreicht werden, wie auch seit etwa 30 Jahren alle anderen Versuche, biaxiale nematische Phasen mit niedermolekularen Mesogenen zu erzeugen, bisher immer gescheitert sind. Allerdings weisen die lateral alkylysubstituierten Verbindungen eine unerwartet große Mesophasenvielfalt auf. An diesen alkylysubstituierten Mesogenen konnten smektische, gestörte smektische und kolumnare Phasen nachgewiesen werden. Hervorzuheben sind dabei *bent-core* Mesogene mit lateraler Kette auf konkaver Molekülseite. Diese zeigen neuartige kolumnare Mesophasen mit einer zusätzlichen Elektronendichtemodulation in die dritte Raumrichtung, entlang der Säulen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Abgaben

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.<sup>[75]</sup> Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (Korngröße 63-200  $\mu\text{m}$ , Fa. Merck) durchgeführt. Für die Flash-Chromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63  $\mu\text{m}$ , Fa. Merck) oder neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck) verwendet. Für die fliehkraftvermittelte präparative Dünnschichtchromatographie wurde ein Chromatotron der Firma Harrison Research Europe und gipshaltiges Kieselgel 60 (PF<sub>254</sub>, Fa. Merck) eingesetzt. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Fa. Merck) verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $354 \text{ nm}$ ) oder durch Einwirken von Ioddämpfen. Hydrierungsreaktionen unter Wasserstoffüberdruck wurden in einer Apparatur der Firma Parr Instruments durchgeführt. Die angegebenden Ausbeuten der reinen Produkte wurden nach Destillation, Chromatographie oder Umkristallisieren ermittelt und sind nicht optimiert.

Die Identität der synthetisierten Verbindungen wurde durch  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an den Geräten Unity 500, VRX 400 und Gemini 200 (Fa. Varian) und Elementaranalyse (CHNS-932, Fa. Leco Co.) nachgewiesen. Die Signalmultiplizitäten wurden durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), dd (Duplett von Duplett), t (Triplet) und m (Multiplet). Schmelzpunkte wurden an einem BOËTIUS-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert. DSC-Messungen erfolgten an einem DSC-7 der Firma Perkin-Elmer und wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen und in Grad Celsius angegeben. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Optiphot Polarisationsmikroskop (Fa. Nikon) in Verbindung mit einem Heiztisch Fp 82 HAT (Fa. Mettler) und wurden mit einer Nikon Coolpix 4500-Digitalkamera dokumentiert. Am Institut für physikalische Chemie wurden Röntgenbeugungsexperimente an einem Guinier-Diffraktometer (Huber, Cu-K $\alpha$  – Strahlung,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) durchgeführt und mit einem Flächendetektor (Hi-Star, Fa. Siemens) aufgenommen.

## 6.2 Untersuchung der Schaltbarkeit im elektrischen Feld

Ausgewählte Mesogene dieser Arbeit wurden elektrooptisch untersucht. Für keine der untersuchten Verbindungen **D.O22-BzO8**, **D.O22-BzO11-Si**, **F.O6-BzO8** und **F.O22-BzFO8** konnte Schaltverhalten nachgewiesen werden. Daten des Versuchablaufes sind in Tab. 6.1 aufgezeigt.

**Tab. 6.1:** Elektrooptische Untersuchungen<sup>a</sup>

Verb.	$T$ [°C]	$d$ [μm]	$f$ [Hz]	$R$ [kΩ]	$U$ [V <sub>pp</sub> ]
<b>D.O22-BzO8</b>	129	10	10	5 kΩ	270
	117		10	5 kΩ	240
<b>D.O22-BzO11-Si</b>	124	6	10	5 kΩ	180
<b>F.O6-BzO8</b>	150	bes. 6	10	5 kΩ	120
<b>F.O22-BzFO8</b>	109	10	10	5 kΩ	350
	120		10	5 kΩ	320

<sup>a</sup>Abkürzungen:  $T$  = Messtemperatur in °C,  $d$  = Messzellendicke in μm, bes. = mit Polyimidbeschichtung,  $f$  = Frequenz in Hz,  $U$  = Spannung in Volt (Peak zu Peak),  $R$  elektrischer Widerstand in kΩ

## 6.3 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Benzylbromid (*Aldrich*)

[1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlor-palladium(II) (PdCl<sub>2</sub>(dppf)) (*Aldrich*)

[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid (NiCl<sub>2</sub>(dppp)) (*Aldrich*)

Borsäuretrimethylester (*Merck*)

Bortribromid (*Aldrich*)

4-Brombenzoesäureethylester

1-Bromdodecan (*Arcos*)

1-Bromdocosan (*Aldrich*)

4-Brom-2-fluorbenzonnitril (*Aldrich*)

1-Bromoctan (*Acros*)

1-Bromoctadecan (*Arcos*)

4-Bromphenol (*Aldrich*)

4-Bromresorcinol (*Aldrich*)

*N*-Brom-succinimid (*Merck*)

1-Bromtetradecan (*Aldrich*)

2-Bromthiophen (*Arcos*)

*n*-Butyllithium 1.6M Lösung in Hexan (*Aldrich*)

2-Chloranisol (*Aldrich*)

4-Cyanobenzboronsäure (*Aldrich*)

*N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-*p*-toluolsulfonat (*Aldrich*)  
2,4-Dibromphenol (*Aldrich*)  
*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (*Merck*)  
4-(*N,N'*-Dimethylamino)pyridin (*Acros*)  
Essigsäureanhydrid (*Acros*)  
1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (*ABCR*)  
4-Hydroxybenzaldehyd (*Acros*)  
Iodmethan (*Acros*)  
Karstedt's Katalysator (*ABCR*)  
Palladium-(0) auf Kohle (*Aldrich*)  
Pinacol (*Fluka*)  
Pinacolboran (*Aldrich*)  
Pyridin (*Acros*)  
Resorcin (*Lancaster Synthesis*)  
Thionylchlorid (*Aldrich*)  
Thiophen (*Janssen Chimica*)  
Triethylamin (*Aldrich*)  
Triisopropylborat (*Aldrich*)

Folgende Substanzen wurden im Rahmen anderer Projekte synthetisiert oder waren in der Arbeitsgruppe vorhanden:

1-Bromhexan  
4-Cyanoresorcinol  
2,6-Dibromphenol  
2-[4-(4-Hexylphenoxy)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonnitril  
3-Methoxybenzenboronsäure  
4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure  
4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonsäure

## 6.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 6.4.1 Veresterung

Variante A – Veresterung mittels DCC / CMC

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden das Phenol (1 Äqu.) und die Carbonsäure (1.1 Äqu.) in trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wird eine katalytische Menge von 4-(*N,N'*-Dimethylamino)pyridin zugefügt und die Reaktionsmischung für 10 min gerührt. Zur Reaktionsmischung wird anschließend *N,N'*-Dicyclocarbodiimid (DCC) oder

*N*-Cyclohexyl-*N*-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-*p*-toluolsulfat (CMC) (2.6 Äqu.) hinzugefügt und bei Raumtemperatur für weitere 24 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch fliehkraftvermittelte Chromatographie und Umkristallisation gereinigt.

#### Variante B – Veresterung über Bildung des Carbonsäurechlorids

In einer Destillationsapparatur wird die Carbonsäure (1.2 Äqu.) in einem großen Überschuss an Thionylchlorid bis zum vollständigen Auflösen der Carbonsäure erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid zunächst unter Normaldruck und darauffolgend unter vermindertem Druck abdestilliert. Das entstandene Carbonsäurechlorid wird unter Argonatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst und das entsprechend substituierte Phenol (1 Äqu.) zugefügt. Zu der klaren Lösung wird weiterhin eine katalytische Menge 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridin (DMAP) bzw. eine katalytischen Menge Pyridin und Triethylamin (1.3 Äqu.) zugefügt und anschließend für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird mit 1M HCl-Lösung und danach mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch fliehkraftvermittelte Chromatographie und mehrmaligem Umkristallisieren wird das Rohprodukt gereinigt.

#### 6.4.2 WILLIAMSON - Ethersynthese

Die Suspension aus dem substituierten Phenol (1 Äqu.), dem entsprechenden Alkylbromid (1 Äqu.) und Kaliumcarbonat (3 Äqu.) in Acetonitril bzw. 2-Butanon wird unter Rühren am Rückfluss gehalten. Nach vollständigem Umsatz (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wird Wasser hinzugefügt und die Reaktionsmischung mit Diethylether dreimalig extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck verdampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Chromatographie bzw. Umkristallisation.

### 6.4.3 Einführen der Benzylschutzgruppe

Das entsprechende Phenol (1 Äqu.) und Benzylbromid (1.1 Äqu. pro OH-Gruppe) werden in 2-Butanon gelöst. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat (2 Äqu.) wird unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethyleter und Wasser aufgenommen. Nach Separation der Phasen wird die wässrige Phase mehrmals mit Diethyleter extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt chromatographisch bzw. durch Umkristallisieren gereinigt.

### 6.4.4 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

Die benzylgeschützte Verbindung wird im Druckgefäß in trockenem THF oder Dioxan gelöst. Unter Argonatmosphäre wird der Hydrierkatalysator (Pd/C, 10 % Pd; 10 mg je mmol) zugegeben. Das Gefäß wird dreimal mit Wasserstoff gespült und anschließend unter einer Wasserstoffatmosphäre (2.8 bar) bei 40 °C geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach Beendigung der Reaktion (24 – 48 h) wird über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisieren oder chromatographisch gereinigt.

### 6.4.5 Darstellung der Benzenboronsäuren

Die Halogenarenverbindung (1 Äqu.) wird in trockenem THF gelöst und mit einer Mischung aus flüssigem Stickstoff und Aceton auf ca. -80 °C abgekühlt. Unter Rühren wird über ein Septum eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1.3 Äqu.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -80 °C gehalten und Trimethylboran (3 Äqu.) zugetropft. Über Nacht wird die Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur erwärmt und nach Zugabe einer 1 M HCl-Lösung eine weitere Stunde gerührt. Mittels Rotationsverdampfers wird bis auf die Hälfte eingengt und der Rückstand dreimal mit Chloroform extrahiert. Vereinigte organische Phasen werden zunächst mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt chromatographisch und durch Umkristallisation gereinigt.

### 6.4.6 SUZUKI – Kupplung

#### Variante A

Unter einer Argonatmosphäre werden die Benzenboronsäure (1.2 Äqu.) und die Halogenarenverbindung (1 Äqu.) in 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Unter Argongegenstrom werden der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol-%) und gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (75 V-% in Bezug auf Glyme) zugefügt und die Reaktionsmischung wird 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis zu Hälfte eingeeengt und der Rückstand dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und über eine mit Flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt chromatographisch und durch Umkristallisieren gereinigt.

#### Variante B

Eine im Argonstrom entgaste 3 molare Lösung von Natriumcarbonat (3 Äqu.) wird zu einer klaren Lösung von Benzenboronsäure (1.1 Äqu.), Halogenarenverbindung (1 Äqu.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol-%) in trockenem THF hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird bis zur Schwarzfärbung bzw. Beendigung der Reaktion unter Rühren am Rückfluss gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt analog Variante A.

### 6.4.7 Oxidation der Aldehyde

In *t*-Butanol (10 ml pro 1 mmol Aldehyd) werden der zu oxidierende Aldehyd (1 Äqu.) und Resorcin (1.3 Äqu.) gelöst. Unter Rühren werden eine Lösung von NaClO<sub>2</sub> (80 %, 5.8 Äqu.) und NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> × 2 H<sub>2</sub>O (3 Äqu.) in H<sub>2</sub>O (1 ml pro 1 mmol NaClO<sub>2</sub>) zugetropft. Bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz gerührt, wobei der Umsatz dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand anschließend in Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird durch Hinzufügen einer 1 M HCl-Lösung angesäuert bis pH = 2. Die ausgefällte Carbonsäure wird abfiltriert und das Filtrat mit

Wasser und Hexan gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet oder falls notwendig in Eisessig umkristallisiert.

#### **6.4.8 Abspalten der Methylschutzgruppe mittels Bortribromid**

Das methylgeschützte Phenol (1 Äqu.) wird unter einer Argonatmosphäre in trockenem Methylenechlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Das Bortribromid (1.2 Äqu. je zu entschützender Hydroxylgruppe) wird zugetropft und die Reaktionsmischung 24 h gerührt. Unter Eiskühlung wird vorsichtig Wasser zugeführt und die dabei entstehenden HBr-Dämpfe in Wasser geleitet. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation gereinigt.

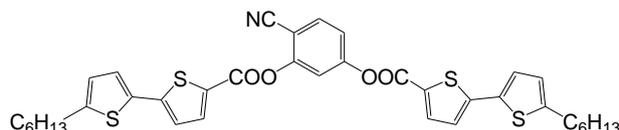
#### **6.4.9 Hydrosilylierung**

Das Olefin (1 Äqu.) und 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (5-10 Äqu.) werden in einer Argonatmosphäre in absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird mit einer katalytischen Menge des Karstedt's Katalysator Platindivinyltetramethyldisiloxan-Komplex (2.2-2.4% Platin) in Xylol versetzt und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie wird der Reaktionsverlauf verfolgt und nach beendeter Reaktion wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt und anschließend umkristallisiert.

## 6.5 Synthese und analytische Daten von 4-Cyanoresorcinol-bisbenzoate A

### 6.5.1 4-Cyano-1,3-phenylen-bis-[5-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – A-Bth6

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	70 mg (0.51 mmol)	4-Cyanoresorcinol
	304 mg (1.03 mmol)	5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.18 ml (1.3 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /PE, 2.) CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	90 mg (25.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>37</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	M = 687.95 g/mol
	Cr 72 Iso	

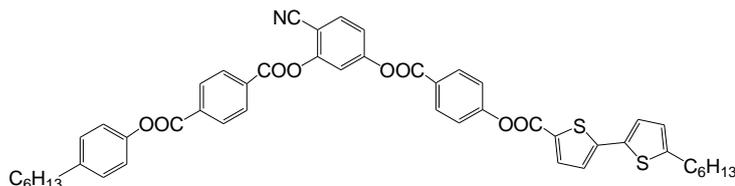
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 7.92 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.0, 1H, Th-H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.0, 1H, Th-H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 7.51 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.29 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 2H, Th-H), 7.13 (m, 2H, Th-H), 6.73 (m, 2H, Th-H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.68 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.2 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 6H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 159.13, 158.70, 154.45, 153.13, 148.37, 147.74, 147.32, 136.91, 136.44, 133.85, 133.21, 133.19, 128.06, 127.57, 125.82, 125.72, 125.36, 125.36, 123.55, 123.44, 119.77, 117.14, 114.71, 104.03, 31.50, 31.46, 30.22, 28.70, 22.52, 14.03

**EA:** ber.: C: 64.60 %, H: 5.42 %, N: 2.04 %, S: 18.64 %; gef.: C: 64.00 %, H: 5.21 %, N: 1.85 %, S: 19.36 %

### 6.5.2 4-Cyano-3-[4-(4-hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-phenylen-[4-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-carboxyloxy)benzoat] – A-2

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.22 mmol)	2-[4-(4-Hexylphenoxy-carbonyl)benzoyloxy]-4-hydroxybenzonitril
	102 mg (0.24 mmol)	4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carboxyloxy)benzoessäure
	30 ml	Thionylchlorid

	0.04 ml (0.29 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	100 mg (54 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>49</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	M = 840.01 g/mol
	Cr 121 SmA 146 N <sub>cybA</sub> 150 Iso	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.31 (m, 4H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.82 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 7.50 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.09 (m, 4H, Ar/Th-H), 6.68 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Th-H), 2.76 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-), 2.57 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 2.3, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.63 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

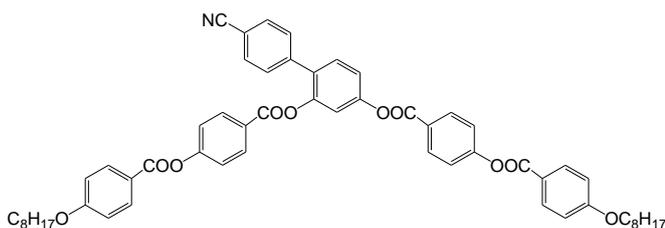
<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.27, 163.22, 162.85, 159.72, 155.43, 154.85, 153.25, 148.62, 148.30, 146.99, 140.96, 136.19, 134.87, 134.07, 133.32, 132.26, 132.07, 130.67, 130.50, 129.45, 128.67, 125.88, 125.65, 125.39, 123.45, 122.21, 121.16, 120.29, 117.37, 114.67, 104.29, 35.42, 31.73, 31.54, 31.52, 31.44, 30.27, 28.97, 28.74, 22.61, 22.57, 14.11, 14.07

EA: ber.: C: 70.06 %, H: 5.40 %, N: 1.67 %, S: 7.63 %; gef.: C: 68.72 %, H: 5.27 %, N: 1.50 %, S: 8.39 %

## 6.6 Synthese und analytische Daten der 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bisbenzoate B

### 6.6.1 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – B-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz:	100 mg (0.47 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	385 mg (1.04 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	260 mg (1.23 mmol)	DCC
	25 mg (0.21 mmol)	DMAP
	40 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1); Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	150 mg (34.8 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>57</sub> H <sub>57</sub> NO <sub>10</sub>	M = 916.08 g/mol
	Cr 145 (N 129) Iso	

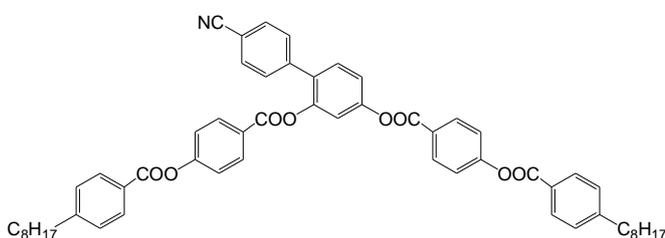
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.15 (m, 4H, Ar-H), 8.07 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.59 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.50 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 9.0, 1H, Ar-H), 7.39 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 4.05 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.26, 164.20, 164.00, 163.85, 163.76, 155.65, 151.43, 148.18, 141.59, 132.41, 132.21, 131.89, 131.69, 131.08, 130.87, 129.65, 126.32, 125.86, 122.21, 120.88, 120.82, 120.11, 118.58, 117.21, 114.42, 111.54, 68.39, 31.77, 29.29, 29.18, 29.05, 25.95, 22.62, 14.06

**EA:** ber.: C: 74.73 %, H: 6.27 %, N: 1.53 %; gef.: C: 74.53 %, H: 6.04 %, N: 1.48 %

### 6.6.2 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoat] – B-Bz8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.71 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	539 mg (1.45 mmol)	4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.2 ml (1.89 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	50 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (3:2), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	90 mg (35.4 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>57</sub> H <sub>57</sub> NO <sub>8</sub>	M = 884.08 g/mol
	Cr 132 (N <sub>cybA</sub> 106) Iso	

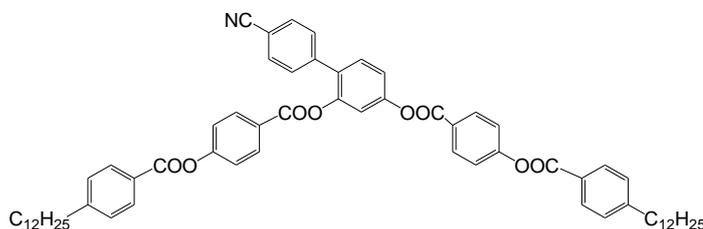
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 500MHz): δ = 8.30 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.10 (m, 6H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.59 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 7.51 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 9.0, 1H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 8H, Ar-H), 2.71 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.66 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.33 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.60, 164.54, 164.00, 163.75, 155.59, 151.44, 149.93, 149.91, 148.19, 141.60, 132.23, 131.94, 131.74, 131.11, 130.90, 130.37, 129.67, 128.79, 126.45, 126.37, 126.32, 125.99, 122.21, 122.20, 120.13, 118.61, 117.22, 111.57, 36.12, 31.85, 31.10, 29.41, 29.25, 29.21, 22.64, 14.08

**EA:** ber.: C: 77.44 %, H: 6.50 %, N: 1.58 %; gef.: C: 77.14 %, H: 6.30 %, N: 1.63 %

### 6.6.3 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-dodecylbenzoyloxy)benzoat] – B-Bz12

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.71 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	595 mg (1.45 mmol)	4-(4-Dodecylbenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.2 ml (1.89 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	50 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	240 mg (33.9 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>64</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>8</sub>	M = 996.29 g/mol
	Cr 110 SmA 117 Iso	

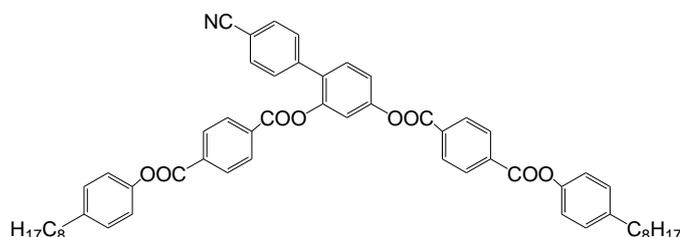
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 8.09 (m, 6H, Ar-H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.9, 1H, Ar-H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 7H, Ar-H), 2.69 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.64 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.60, 164.54, 164.00, 163.75, 155.59, 151.44, 149.92, 148.19, 141.60, 132.23, 131.94, 131.74, 131.11, 130.90, 130.37, 129.67, 128.79, 126.45, 126.37, 126.32, 125.99, 122.20, 120.13, 118.61, 117.22, 111.58, 36.12, 31.91, 31.10, 29.65, 29.62, 29.55, 29.45, 29.34, 29.24, 22.68, 14.10

EA: ber.: C: 78.36 %, H: 7.39 %; N: 1.41 %; gef.: C: 78.10 %, H: 7.18 %, N: 1.34

### 6.6.4 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylphenoxy)carbonyl]benzoat] – B-Ter8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.47 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	310 mg (0.94 mmol)	4-(4-Octylphenoxy)carbonyl)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.13 ml (0.95 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP

30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (3:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/PE  
 Ausbeute: 105 mg (30.4 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>57</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>8</sub> M = 884.08 g/mol  
 Cr 169 (SmA 136) Iso

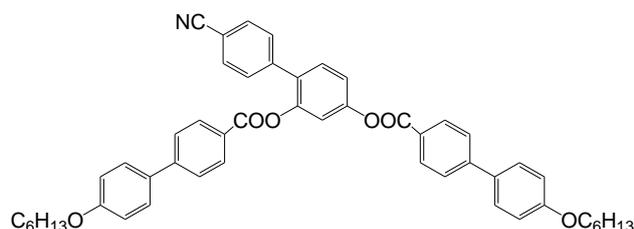
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.33 (s, 4H, Ar-H), 8.26 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.1, 1H, Ar-H), 7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 4H, Ar-H), 2.62 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-) 0.87 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.31, 164.18, 163.85, 163.62, 151.26, 148.57, 148.54, 148.03, 141.33, 140.94, 134.53, 134.45, 133.16, 132.65, 132.23, 131.24, 131.07, 130.37, 130.35, 130.33, 130.10, 129.65, 129.42, 129.41, 121.10, 121.08, 120.19, 118.50, 117.01, 111.72, 35.37, 31.86, 31.44, 29.44, 29.27, 29.23, 22.64, 14.07

**EA:** ber.: C: 77.44 %, H: 6.50 %; N: 1.58 %; gef.: C: 77.06 %, H: 6.22 %, N: 1.54

### 6.6.5 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-hexyloxyphenyl)benzoat] – B-BpO6

Darstellung erfolgte nach AAV 3.3.1.; Variante B



Ansatz: 100 mg (0.47 mmol) 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril  
 260 mg (0.94 mmol) 4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonsäure  
 30 ml Thionylchlorid  
 0.13 ml (0.95 mmol) Et<sub>3</sub>N  
 30 mg (0.24 mmol) DMAP  
 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl<sub>3</sub>/PE, 2.) CHCl<sub>3</sub>/MeOH  
 Ausbeute: 90 mg (29.8 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>6</sub> M = 771.94 g/mol  
 Cr 161 (N 136) Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 8.06 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, 2H, Ar-H), 7.74 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.65 (m, 8H, Ar-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 4.04 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.53 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.39 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

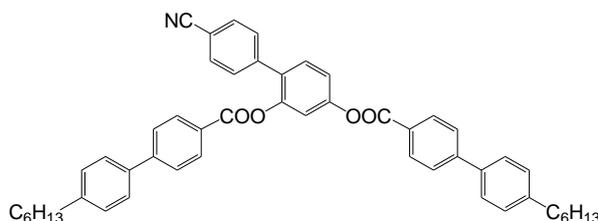
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.74, 164.49, 159.71, 151.61, 148.36, 146.45, 146.35, 141.78, 132.20, 131.86, 131.75, 131.03, 130.83, 130.78, 130.63, 129.74, 128.42, 126.96,

126.72, 126.70, 126.50, 120.09, 118.72, 117.34, 115.05, 115.03, 111.44, 68.21, 68.19, 31.60, 29.23, 25.74, 22.62, 14.04

EA: ber.: C: 79.35 %, H: 6.40 %; N: 1.81 %; gef.: C: 78.86 %, H: 6.13 %, N: 1.70

### 6.6.6 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4'-hexylbiphenyl)carboxylat] – B-Bp6

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	115 mg (0.50 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	308 mg (1.09 mmol)	4'-Hexylbiphenyl-4-carbonsäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.13 ml (0.95 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 2.) CHCl <sub>3</sub> /PE	
Ausbeute:	120 mg (32 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>51</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>4</sub>	M = 739.94 g/mol
	Cr 152 (N 100) Iso	

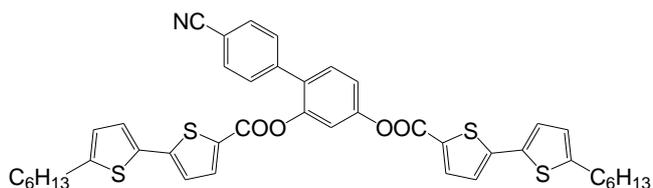
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.24 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 8.02 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.65 (m, 4H Ar-H), 7.65-7.55 (m, 7H, Ar-H), 7.35-7.25 (m, 6H, Ar-H), 2.65 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.64 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.31 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.60, 164.35, 151.54, 148.25, 146.71, 146.61, 143.49, 141.71, 136.98, 136.86, 132.15, 130.98, 130.75, 129.70, 129.06, 129.04, 127.38, 127.13, 127.08, 127.06, 126.92, 120.06, 118.66, 117.30, 111.48, 35.80, 31.86, 31.53, 29.16, 22.77, 14.25

EA: ber.: C: 82.78 %, H: 6.67 %, N: 1.89 %; gef.: C: 82.66 %, H: 6.52 %, N: 1.86 %

### 6.6.7 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[5-(5'-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – B-Bth6

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.47 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	278 mg (0.94 mmol)	5'-Hexyl-2,2'-bithiophene-5-carbonsäure
	30 ml	Thionylchlorid

	0.14 ml (0.95 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (3:4), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 2.) CHCl <sub>3</sub> /PE	
Ausbeute:	130 mg (34.3 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>43</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	M = 763.19 g/mol
	Cr 126 Iso	

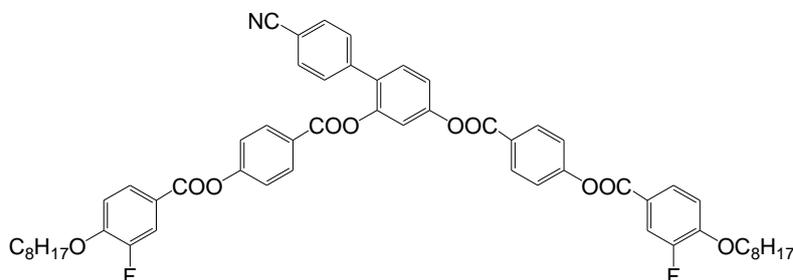
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 7.80 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H / 1H, Th-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.07 (m, 3H, Th-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.3, 1H, Th-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.3, 1H, Th-H), 6.66 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 2.74 (m, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 159.97, 159.61, 151.08, 148.22, 148.12, 147.78, 146.82, 146.72, 141.47, 136.06, 136.01, 133.37, 133.19, 132.20, 130.96, 130.64, 129.75, 128.83, 128.19, 125.60, 125.53, 125.33, 123.38, 123.37, 120.05, 118.73, 117.13, 111.41, 31.51, 30.23, 28.71, 28.70, 22.54, 14.06

**EA:** ber.: C: 67.60 %, H: 5.41 %; N: 1.83 %, S: 16.79 %; gef.: C: 66.62 %, H: 5.24 %, N: 1.74, S: 16.90 %

### 6.6.8 4'-Cyanobiphenyl-2,4-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)-benzoat] – B-BzFO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.47 mmol)	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	365 mg (0.94 mmol)	4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.13 ml (0.95 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /PE, 2.) CHCl <sub>3</sub> /MeOH	
Ausbeute:	105 mg (23.4 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>57</sub> H <sub>55</sub> NF <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	M = 952.04 g/mol
	Cr 127 (N 100) Iso	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.23 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 8.01 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (m, 2H, Ar-H), 7.59 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 7.44 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 1H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (m, 2H, Ar-H), 4.06 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-)

), 1.08 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.43 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.23 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>)

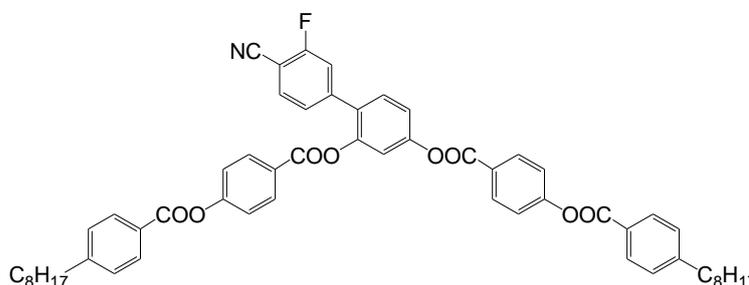
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 163.98, 163.74, 163.46, 163.40, 155.40, 152.94, 152.38, 152.30, 151.44, 150.97, 148.19, 141.60, 132.25, 131.99, 131.78, 131.15, 130.94, 129.69, 127.60, 127.58, 126.58, 126.12, 122.14, 121.21, 121.16, 121.10, 120.16, 118.63, 117.97, 117.81, 117.22, 113.53, 111.60, 69.54, 31.80, 29.29, 29.20, 28.99, 25.88, 22.65, 14.09

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 376MHz): δ = -133.69 (t, <sup>3</sup>J (F,H) = 9.9)

EA: ber.: C: 71.91 %, H: 5.82 %; N: 1.47 %; gef.: C: 71.47 %, H: 5.61 %, N: 1.31

### 6.6.9 4'-Cyano-3'-fluor-biphenyl-2,4-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)-benzoat] – C-Bz8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.65 mmol)	3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril
	510 mg (1.43 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.11 ml (0.84 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	460 mg (78.4 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>57</sub> H <sub>56</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>8</sub>	M = 902.05 g/mol
	Cr 117 (N 88) Iso	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 8.10 (m, 6H, Ar-H), 7.60 (m, 1H, Ar-H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 7.31 (m, 12H, Ar-H), 2.69 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.7, 6H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.57, 164.50, 163.93, 163.90, 153.66, 161.87, 155.69, 155.61, 151.83, 149.92, 149.91, 148.16, 144.32, 144.25, 133.36, 131.94, 131.73, 130.95, 130.35, 129.77, 128.78, 126.34, 126.32, 126.28, 125.78, 125.38, 125.35, 122.29, 122.21, 120.26, 117.40, 117.01, 116.91, 113.72, 100.62, 100.50, 36.10, 31.83, 31.09, 29.39, 29.23, 29.19, 22.63, 14.06

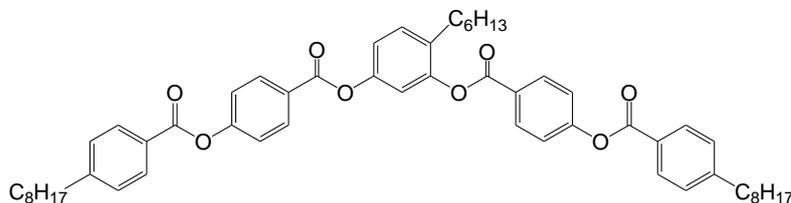
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 376MHz): δ = -105.97

EA: ber: C: 75.89 %, H: 6.26 %, N: 1.55 %; gef.: 75.67 %, H: 5.99 %, N: 1.50 %

## 6.7 4-Hexylresorcinbisbenzoat

### 6.7.1 4-Hexyl-1,3-phenylen-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoat] – E.6-Bz8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	137 mg (0.38 mmol)	4-Hexylresorcin
	150 mg (0.77 mmol)	4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.05 ml (0.51 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	100 mg (32.4 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>52</sub> H <sub>58</sub> O <sub>8</sub>	M = 811.01 g/mol
	Cr 47 Iso	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.26 (m, 4H, Ar-H), 8.10 (m, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 9H, Ar-H), 7.12 (m, 2H, Ar-H), 2.69 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.58 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.63 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

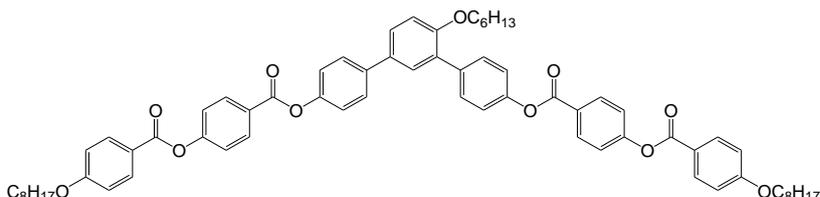
<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.63, 164.60, 164.19, 164.02, 155.38, 155.31, 149.85, 149.81, 149.17, 149.11, 132.48, 131.82, 130.52, 130.35, 130.34, 128.76, 128.75, 126.87, 126.73, 126.43, 126.40, 122.13, 122.04, 119.30, 116.11, 36.10, 31.83, 31.60, 31.09, 30.00, 29.91, 29.39, 29.23, 29.19, 29.02, 22.62, 22.51, 14.06, 14.01

EA: ber.: C: 77.57 %, H: 7.67 %; gef.: C: 77.48 %, H: 7.43 %

## 6.8 Synthese und analytische Daten der 4'-Alkyloxy-*m*-Terphenyle D.On

### 6.8.1 4'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O6-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.38 mmol)	4'-Hexyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	282 mg (0.76 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid

	0.1 ml (0.99 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	100 mg (24.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>68</sub> H <sub>74</sub> O <sub>11</sub>	M = 1067.31 g/mol
	Cr 143 (Sm <sub>biax</sub> 136) Iso	

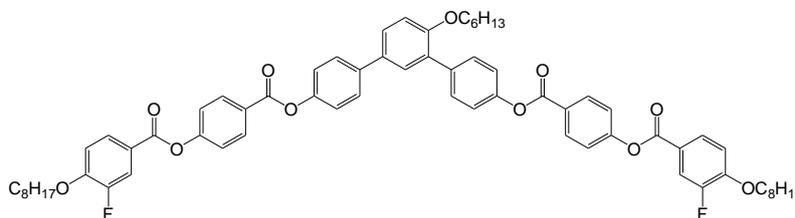
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.29 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.58, (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.5-1.25 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.0, 9H, -CH<sub>3</sub>),

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.55, 164.49, 164.33, 164.32, 163.81, 155.68, 155.38, 155.34, 149.93, 149.9, 138.58, 136.19, 132.95, 132.40, 131.80, 130.70, 130.30, 129.61, 127.79, 127.19, 127.02, 126.91, 122.07, 121.93, 121.03, 120.96, 114.41, 112.77, 68.64, 68.38, 31.77, 31.41, 29.30, 29.19, 29.10, 29.06, 25.95, 25.73, 22.62, 22.56, 14.06, 13.97

**EA:** ber.: C: 76.52 %, H: 6.99 %; gef.: C: 76.35 %, H: 6.98 %

### 6.8.2 4'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O6-BzFO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	70 mg (0.19 mmol)	4'-Hexyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	150 mg (0.38 mmol)	4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.03 ml (0.25 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (3:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	130 mg (62 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>68</sub> H <sub>72</sub> F <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	M = 1103.29 g/mol
	Cr 127 (Sm <sub>biax</sub> 119) Iso	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.58 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (m, 3H, Ar-H), 4.12 (t, <sup>3</sup>J

(H,H) = 6.5, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 4.01 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.5-1.2 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

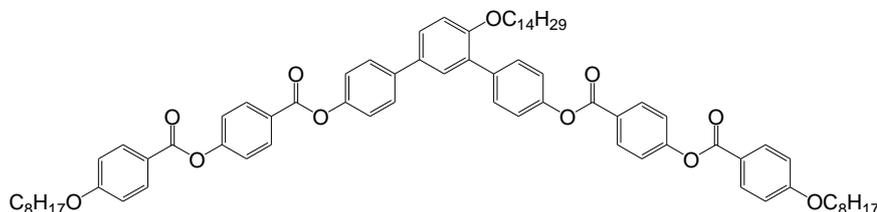
<sup>13</sup>C-NMR (CHCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.40, 164.35, 163.42, 155.62, 155.03, 155.00, 153.09, 152.23, 152.13, 150.62, 149.84, 149.81, 138.55, 136.16, 132.87, 131.79, 130.64, 130.23, 129.54, 127.73, 127.47, 127.44, 127.18, 127.14, 127.07, 121.89, 121.85, 121.21, 121.16, 120.95, 117.89, 117.69, 113.44, 113.41, 112.71, 69.41, 68.58, 31.69, 31.35, 29.18, 29.09, 29.04, 28.90, 25.78, 25.67, 22.55, 22.50, 18.35, 13.99, 13.90

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 376MHz): δ = -133.36 (t, <sup>3</sup>J (F,H) = 9.5)

EA: ber.: C: 74.03 %, H: 6.58 %; gef.: C: 73.84 %, H: 6.45 %

### 6.8.3 4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O14-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.31 mmol)	4'-Tetradecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	257 mg (0.69 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.05 ml (0.41 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	230 mg (63.0 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>76</sub> H <sub>90</sub> O <sub>11</sub>	M = 1179.52 g/mol
	Cr 115 Sm $\tilde{A}_{dis}$ 123 Iso	

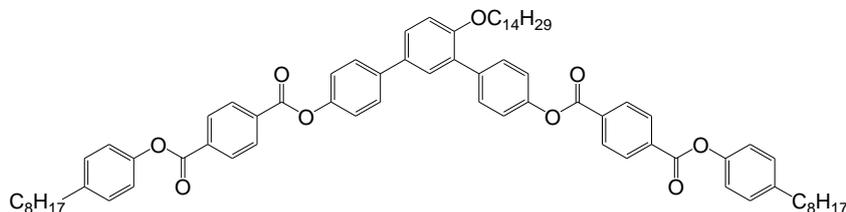
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 42H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.59, 164.52, 164.35, 163.86, 155.72, 155.42, 155.39, 149.97, 149.95, 138.63, 136.23, 132.99, 1342.44, 131.85, 130.75, 130.34, 129.66, 127.83, 127.23, 127.06, 126.96, 122.12, 122.10, 121.97, 121.09, 121.02, 114.45, 112.83, 68.69, 68.42, 31.94, 31.82, 29.72, 29.71, 29.68, 29.62, 29.38, 29.34, 29.30, 29.24, 29.18, 29.11, 26.11, 26.01, 22.70, 22.67, 14.13, 14.11

EA: ber.: C: 77.39 %, H: 7.69 %; gef.: C: 77.18 %, H: 7.47 %

### 6.8.4 4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-phenoxy-carbonyl)benzoat] – D.O14-Ter8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 150 mg (0.32 mmol) 4'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
246 mg (0.69 mmol) 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure  
20 ml Thionylchlorid  
0.05 ml (0.44 mmol) Et<sub>3</sub>N  
0.1 ml (1.3 mmol) Pyridin  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 160 mg (43.6 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>90</sub>O<sub>9</sub> M = 1147.57 g/mol  
Cr 128 (Sm $\tilde{A}$ (p2mg)<sub>dis</sub> 122) Iso

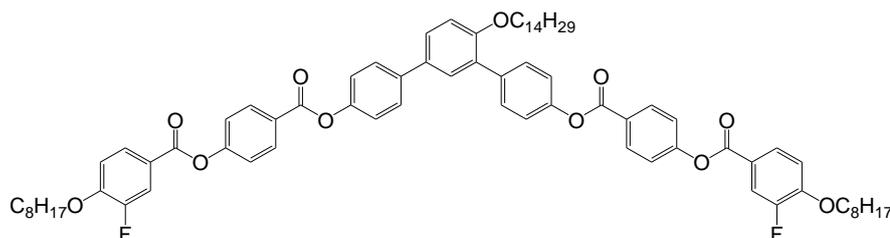
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> (Chloroformpeak bei 7.188), J/Hz, 400MHz):  $\delta$  = 8.28 (m, 8H, Ar-H), 7.61 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.54 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.48 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.24 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 4H, Ar-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 4H, Ar-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 3.97 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.57 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.70 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.19 (m, 42H, -CH<sub>2</sub>-), 0.82 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta$  = 164.48, 164.43, 164.36, 155.77, 149.81, 149.79, 148.66, 140.93, 138.85, 136.47, 134.15, 134.11, 133.96, 133.86, 132.89, 130.82, 130.29, 129.65, 129.45, 127.90, 127.31, 121.86, 121.18, 120.97, 112.84, 68.70, 35.42, 31.93, 31.90, 31.48, 29.72, 29.71, 29.68, 29.61, 29.49, 29.38, 29.32, 29.28, 29.18, 26.11, 22.69, 14.12

EA: ber.: C: 79.55 %, H: 7.91 %; gef.: C: 79.46 %, H: 7.76 %

### 6.8.5 4'-Tetradecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O14-BzFO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 150 mg (0.32 mmol) 4'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
270 mg (0.69 mmol) 4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure  
20 ml Thionylchlorid

	0.03 ml (0.26 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	220 mg (56.1 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>76</sub> H <sub>88</sub> F <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	M = 1215.50 g/mol
	Cr 98 Sm $\tilde{A}$ (p2mg) <sub>dis</sub> 119 Iso	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz):  $\delta$  = 8.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.03 (m, 3H, Ar-H), 4.12 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 4.01 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.5-1.2 (m, 42H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

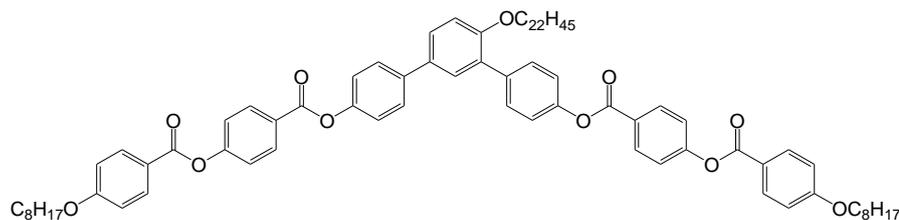
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta$  = 164.49, 164.42, 163.49, 164.47, 155.70, 155.11, 155.08, 152.92, 152.30, 152.21, 150.95, 149.92, 149.88, 138.62, 136.23, 132.94, 131.86, 131.85, 130.72, 130.30, 129.62, 127.81, 127.55, 127.52, 127.25, 127.20, 127.14, 121.97, 121.96, 121.93, 121.29, 121.28, 121.22, 121.04, 117.94, 117.78, 113.50, 113.49, 112.79, 69.50, 68.66, 31.90, 31.77, 29.70, 29.67, 29.64, 29.58, 29.35, 29.26, 29.17, 29.15, 28.97, 26.08, 25.86, 22.67, 22.62, 14.10, 14.07

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 376MHz):  $\delta$  = -133.36 (t, <sup>3</sup>J (F,H) = 8.8)

**EA:** ber.: C: 75.10 %, H: 7.30 %; gef.: C: 74.88 %, H: 7.00 %

### 6.8.6 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O22-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	130 mg (0.20 mmol)	4'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	167 mg (0.45 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	20 ml	Thionylchlorid
	0.03 ml (0.26 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /PE, 2.) CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	170 mg (65.8 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>84</sub> H <sub>106</sub> O <sub>11</sub>	M = 1291.73 g/mol

Cr 122 (Col<sub>rec</sub>/p2mg 119) Sm $\tilde{A}$ (p2mg)<sub>dis</sub> 132 Iso

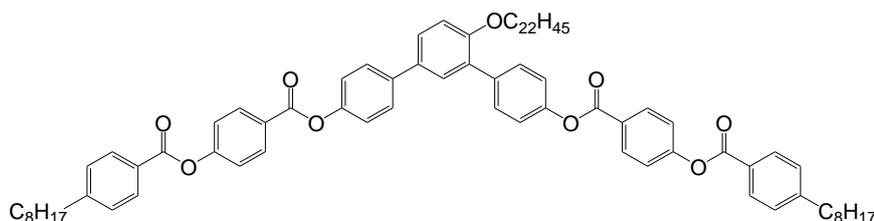
**<sup>1</sup>H-NMR** (CHCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz):  $\delta$  = 8,29 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-) 1.4-1.2 (m, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.0, 9H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CHCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta$  = 164.55, 164.49, 164.32, 163.82, 155.70, 55.40, 155.36, 149.95, 149.92, 138.60, 136.21, 132.96, 132.41, 131.82, 130.72, 130.32, 129.63, 127.80, 127.20, 127.03, 126.93, 122.09, 122.07, 121.95, 121.06, 121.00, 114.42, 112.80, 68.67, 68.39, 31.91, 31.79, 29.70, 29.65, 29.59, 29.35, 29.31, 29.28, 29.21, 29.16, 29.08, 26.08, 25.98, 22.67, 22.64, 14.10, 14.08

**EA:** ber.: C: 78.10 %, H: 8.27 %; gef.: C: 77.97 %, H: 8.29 %

### 6.8.7 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octylbenzoyloxy)benzoat] – D.O22-Bz8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.25 mmol)	4'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	200 mg (0.56 mmol)	4-(4-Octylbenzoyloxy)benzoesäure
	20 ml	Thionylchlorid
	0.08 ml (0.66 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /PE, 2.) CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	200 mg (63.5 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>84</sub> H <sub>106</sub> O <sub>9</sub>	M = 1259.74 g/mol

Cr 131 (Col 120) Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): 8.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 8.12(d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 2H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.89 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 4H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 4.01 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.70 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.41 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.2 (m, H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

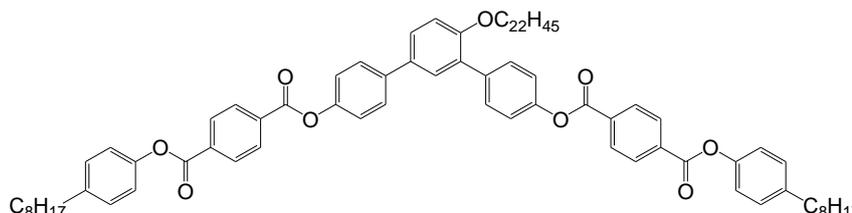
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta$  = 164.64, 164.53, 164.46, 155.70, 155.31, 155.28, 149.94, 149.91, 149.82, 138.61, 136.22, 132.96, 131.85, 131.84, 130.72, 130.36, 130.32, 129.63, 128.77, 127.81, 127.20, 127.15, 127.04, 126.46, 122.06, 122.04, 121.94, 121.05, 112.80,

68.67, 36.12, 31.92, 31.85, 31.11, 29.69, 29.65, 29.60, 29.59, 29.41, 29.35, 29.27, 29.25, 29.21, 29.16, 26.08, 25.60, 22.68, 22.64, 14.10, 14.08

EA: ber.: C: 80.09 %, H: 8.48 %; gef.: C: 80.03 %, H: 8.49 %

### 6.8.8 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxyphenoxy)benzoat] – D.O22-Ter8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 130 mg (0.20 mmol) 4'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
158 mg (0.45 mmol) 4-(4-Octylphenoxy)benzoesäure  
20 ml Thionylchlorid  
0.03 ml (0.26 mmol) Et<sub>3</sub>N  
0.1 ml (1.3 mmol) Pyridin  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 130 mg (71.4 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>106</sub>O<sub>9</sub> M = 1259.74 g/mol  
Cr 115 Col<sub>ob</sub>/p2 136 Iso

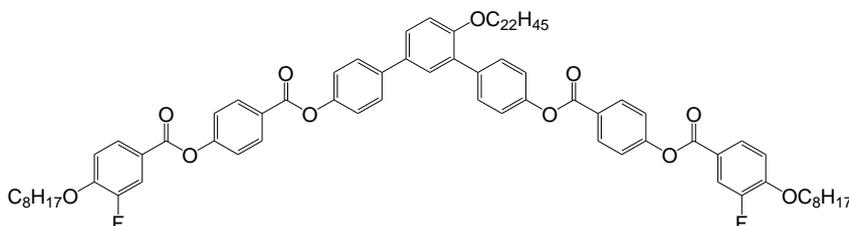
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.33 (m, 8H, Ar-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.59 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.5, 1H, Ar-H), 7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.22 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 4.02 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.62 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.22 (m, 58H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.45, 164.40, 164.34, 155.75, 149.79, 149.76, 148.63, 140.90, 138.83, 136.45, 134.12, 134.09, 133.94, 133.84, 132.87, 130.80, 130.27, 129.64, 129.42, 127.87, 127.29, 121.83, 121.15, 120.94, 112.82, 68.68, 35.40, 31.92, 31.89, 31.47, 29.69, 29.65, 29.59, 29.47, 29.35, 29.30, 29.26, 29.16, 26.08, 22.68, 22.67, 14.10

EA: ber.: C: 80.09 %, H: 8.48 %; gef.: C: 80.04 %, H: 8.47 %

### 6.8.9 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O22-BzFO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	130 mg (0.20 mmol)	4'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	174 mg (0.45 mmol)	4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure
	20 ml	Thionylchlorid
	0.03 ml (0.26 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	180 mg (81.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>68</sub> H <sub>72</sub> F <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	M = 1103.29 g/mol
	Cr 94 Col <sub>rec</sub> /c2mm 133 Iso	

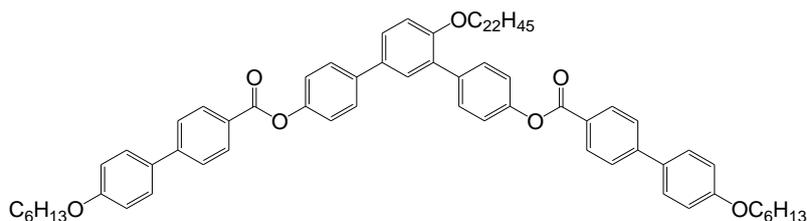
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (m, 4H, Ar-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.58 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.03 (m, 3H, Ar-H), 4.12 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 4.01 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.5-1.2 (m, 64H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.48, 164.42, 163.49, 163.46, 155.71, 155.11, 155.08, 153.17, 152.31, 152.21, 150.71, 149.92, 149.89, 138.63, 136.23, 132.95, 131.87, 131.85, 130.72, 130.31, 129.63, 127.81, 127.55, 127.52, 127.26, 127.21, 127.15, 121.97, 121.96, 121.93, 121.29, 121.23, 121.04, 117.96, 117.76, 113.51, 113.49, 112.80, 69.51, 68.67, 31.91, 31.78, 29.69, 29.65, 29.60, 29.59, 29.35, 29.27, 29.18, 28.98, 26.08, 25.86, 22.68, 22.63, 14.10, 14.07

EA: ber.: C: 75.99 %, H: 7.90 %; gef.: C: 75.77 %, H: 7.71 %

### 6.8.10 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4'-hexyloxybiphenyl)carboxylat] – D.O22-Bo08

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.25 mmol)	4'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	168 mg (0.56 mmol)	4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonsäure
	20 ml	Thionylchlorid
	0.08 ml (0.66 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl <sub>3</sub> /PE, 2.) CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	160 mg (55.7 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>78</sub> H <sub>98</sub> O <sub>7</sub>	M = 1147.61 g/mol
	Cr 151 Iso	

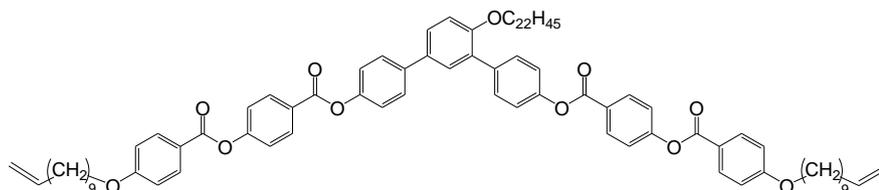
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): (chloroformpeak bei 7.19 ppm)  $\delta = 8.20$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 8.19 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.63 (d,  $^3J$  (H,H) = 7.8, 4H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J$  (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.52 (m, 5H, Ar-H), 7.47 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.2,  $^4J$  (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.22 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 6.99 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J$  (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 3.95 (m, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.75 (m, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.5-1.1 (m, 50H, -CH<sub>2</sub>-), 0.85 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta = 165.22, 165.16, 159.60, 155.69, 150.08, 150.05, 146.00, 145.95, 138.50, 136.11, 133.01, 132.02, 130.74, 130.70, 130.37, 129.63, 128.38, 127.78, 127.63, 127.52, 127.17, 126.59, 122.00, 121.11, 115.00, 112.81, 109.97, 68.68, 68.18, 31.92, 31.59, 29.70, 29.65, 29.59, 29.35, 29.28, 29.22, 29.17, 26.09, 25.72, 22.68, 22.61, 14.10, 14.03$

**EA:** ber.: C: 81.63 %, H: 8.61 %; gef.: C: 81.53 %, H: 8.49 %

### 6.8.11 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-undec-10-enyl-oxybenzoyloxy)benzoat] – D.O22-Bz11

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	100 mg (0.17 mmol)	4'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	140 mg (0.34 mmol)	4-(4-Undec-10-enyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	20 ml	Thionylchlorid
	0.03 ml (0.22 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /EtOH	
Ausbeute:	160 mg (68.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>90</sub> H <sub>114</sub> O <sub>11</sub>	M = 1371.86 g/mol
	Cr 116 Col <sub>rec</sub> /c2mm 118 Iso	

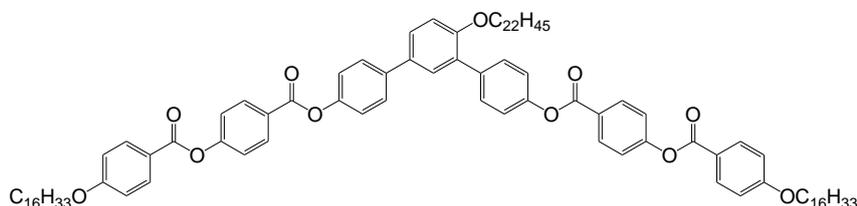
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz):  $\delta = 8.24$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 8.23 (d,  $^3J$  (H,H) = 9, 2H, Ar-H), 8.09 (d,  $^3J$  (H,H) = 9, 4H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.58 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.53 (d,  $^4J$  (H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.22 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.21 (d,  $^3J$  (H,H) = 9, 2H, Ar-H), 6.99 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.92 (d,  $^3J$  (H,H) = 9, 4H, Ar-H), 5.75 (m, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.90 (m, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.99 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.17 (m, 62H, -CH<sub>2</sub>-), 0.80 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz):  $\delta = 164.56, 164.50, 164.33, 163.82, 155.70, 155.40, 155.36, 149.95, 149.92, 139.19, 138.61, 136.21, 132.97, 132.42, 131.83, 130.72, 130.33, 129.64, 127.81, 127.21, 127.04, 126.94, 122.09, 122.08, 121.95, 121.06, 121.01, 114.42, 114.14, 112.81, 68.67, 68.39, 33.79, 31.92, 29.70, 29.65, 29.59, 29.60, 29.48, 29.400, 29.35, 29.33, 29.28, 29.16, 29.10, 29.08, 28.91, 26.09, 25.97, 22.68, 14.11$

EA: ber.: C: 78.79 %, H: 8.37 %; gef.: C: 78.70 %, H: 8.30 %

### 6.8.12 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-hexadecyloxybenzoyloxy)benzoat] – D.O22-Bz11

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 150 mg (0.25 mmol) 4'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
271 mg (0.56 mmol) 4-(4-Hexadecyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
20 ml Thionylchlorid  
0.08 ml (0.66 mmol) Et<sub>3</sub>N  
0.1 ml (1.3 mmol) Pyridin  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 280 mg (73.9 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>100</sub>H<sub>138</sub>O<sub>11</sub> M = 1516.16 g/mol  
Cr 106 Col<sub>ob</sub>/p2 118 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.4, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 96H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

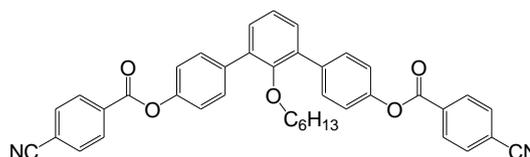
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.57, 164.50, 164.33, 163.83, 155.70, 155.39, 155.36, 149.94, 149.92, 138.61, 136.21, 132.97, 132.42, 131.82, 131.81, 130.72, 130.32, 129.63, 127.81, 127.20, 127.03, 126.93, 122.09, 122.08, 121.95, 121.06, 121.00, 120.98, 114.42, 112.80, 68.67, 68.40, 31.92, 29.69, 29.67, 29.65, 29.58, 29.55, 29.34, 29.27, 29.16, 29.09, 26.08, 25.97, 22.68, 18.43, 14.10

EA: ber.: C: 79.22 %, H: 9.17 %; gef.: C: 79.34 %, H: 8.93 %

## 6.9 Synthese und Analytische Daten der 2'-Alkyloxy-*m*-Terphenyle F.O*n*

### 6.9.1 2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-cyanobenzoat) – F.O6-PhCN

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 200 mg (0.55 mmol) 2'-Hexyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
178 mg (1.21 mmol) 4-Cyanobenzoessäure  
296 mg (1.43 mmol) DCC  
30 mg (0.24 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>; Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 168 mg (50 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> M = 620,23 g/mol  
Cr 164 Iso

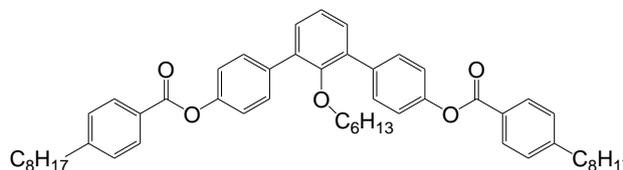
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.31 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.1, 4H, Ar-H), 7.82 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.1, 4H, Ar-H), 7.69 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.9, 2H, Ar-H), 7.3 - 7.2 (m, 3H, Ar-H), 3.23 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.3, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.12 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0.97 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.78 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.3, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 163.51, 154.19, 149.71, 136.85, 135.15, 133.46, 132.40, 130.72, 130.61, 130.39, 124.30, 120.96, 117.81, 117.04, 73.38, 31.30, 29.77, 25.43, 22.46, 13.95

EA: ber.: C: 77.40 %, H: 5.20 %, N: 4.51 %; gef.: C: 77.24 %, H: 4.93 %, N: 4.43 %

### 6.9.2 2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-octylbenzoat) – F.O6-Ph8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 200 mg (0.55 mmol) 2'-Hexyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
284 mg (1.21 mmol) 4-Octylbenzoessäure  
296 mg (1.43 mmol) DCC  
30 mg (0.24 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 260 mg (59 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub> M = 794.49 g/mol  
 Cr 78 Iso

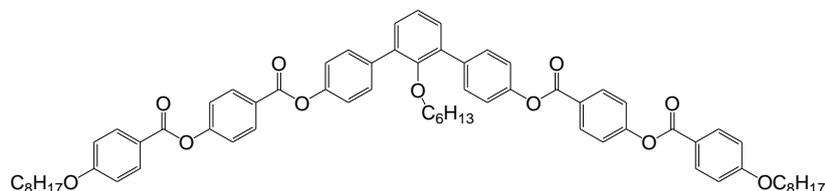
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 4H, Ar-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 4H, Ar-H), 7.4 - 7.2 (m, 11H, Ar-H), 3.24 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.70 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.0 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 0.97 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.79 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 165.20, 154.24, 150.21, 149.36, 136.30, 135.36, 130.55, 130.28, 130.23, 128.65, 127.04, 124.18, 121.26, 73.31, 36.08, 31.84, 31.34, 31.13, 29.80, 29.41, 29.24, 29.20, 25.45, 22.63, 22.49, 14.07, 13.96

EA: ber.: C: 81.57 %, H: 8.37 %; gef: C: 81.39 %, H: 8.30 %

### 6.9.3 2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O6-BzO8

Darstellung erfolgte  
 nach AAV 3.3.1.;  
 Variante A



Ansatz: 200 mg (0.55 mmol) 2'-Hexyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
 448 mg (1.21 mmol) 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
 296 mg (1.43 mmol) DCC  
 30 mg (0.24 mmol) DMAP  
 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 120 mg (20 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>O<sub>11</sub> M = 1066,52 g/mol  
 Cr 149 SmAc<sup>#</sup> 155 Iso

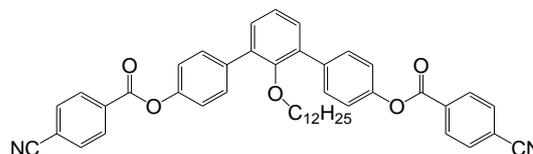
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.31 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 4H, Ar-H), 7.70 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.4 (m, 6H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 4H, Ar-H), 4.06 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.26 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.3 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.23 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.15 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.00 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.9, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.3, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.43, 164.33, 163.82, 155.37, 154.24, 150.07, 136.46, 135.32, 132.40, 131.78, 130.61, 130.31, 126.97, 124.20, 122.09, 121.20, 120.98, 114.41, 73.34, 68.38, 31.77, 31.33, 29.80, 29.29, 29.19, 29.06, 25.96, 25.45, 22.62, 22.49, 14.06, 13.96

EA: ber: C: 76.52 % , H: 6.99 % , gef.: C: 76.45 % , H: 6.85 %

### 6.9.4 2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-cyanobenzoat) – F.O6-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 210 mg (0.47 mmol) 2'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
138 mg (0.94 mmol) 4-Cyanobenzoessäure  
30 ml Thionylchlorid  
0.17 ml (1.3 mmol) Et<sub>3</sub>N  
30 mg (0.24 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 250 mg (75 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> M = 704.85 g/mol  
Cr 147 Iso

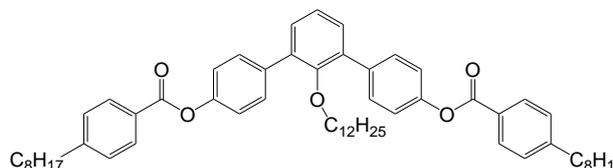
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.31 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 4H, Ar-H), 7.81 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 4H, Ar-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 3.23 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.0, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.3 -1.0 ?, 0.8, (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 163.51, 154.21, 149.72, 136.86, 135.16, 133.47, 132.40, 130.73, 130.63, 130.40, 124.31, 120.98, 117.81, 117.06, 73.42, 31.89, 29.82, 29.72, 29.66, 29.59, 29.50, 29.36, 29.16, 25.79, 22.66, 14.08

EA: ber.: C: 78.38 %, H: 6.29 %; N: 3.97 %; gef.: C: 77.16 %, H: 6.23 %, N: 3.80

### 6.9.5 2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis(4-octylbenzoat) – F.O12-Ph8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 230 mg (0.51 mmol) 2'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
241 mg (1.03 mmol) 4-Octylbenzoessäure  
30 ml Thionylchlorid  
0.11 ml (1.34 mmol) Et<sub>3</sub>N  
30 mg (0.24 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 260 mg (64.2 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub> M = 794.49 g/mol

Cr 66 Iso

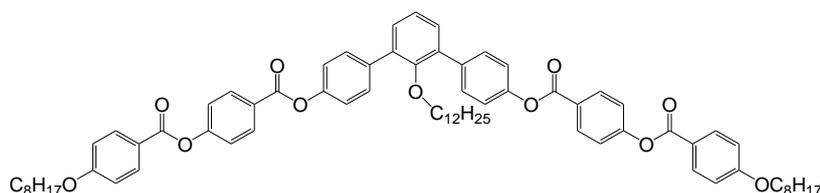
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 8.11 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.1, 4H, Ar-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H) 7.4 - 7.2 (m, 11H, Ar-H), 3.23 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.69 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.5, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.0 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.96 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 - 0.8 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>),

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 165.20, 154.24, 150.20, 149.36, 136.30, 135.36, 130.55, 130.28, 130.23, 128.63, 127.03, 124.17, 121.26, 73.32, 36.08, 31.89, 31.83, 31.12, 29.84, 29.72, 29.66, 29.61, 29.52, 29.40, 29.36, 29.24, 29.20, 25.79, 22.66, 22.63, 14.06

**EA:** ber.: C: 81.96 %, H: 8.94 %; gef.: C: 81.83 %, H: 8.95 %

### 6.9.6 2'-Dodecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O12-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz:	210 mg (0.47 mmol)	2'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	383 mg (1.03 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	252 mg (1.22 mmol)	DCC
	25 mg (0.21 mmol)	DMAP
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**Reinigung:** Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

**Ausbeute:** 100 mg (18.5 %), weißer Feststoff

**Analytik:** C<sub>74</sub>H<sub>86</sub>O<sub>11</sub> M = 1151.47 g/mol  
Cr 137(M 120)Iso

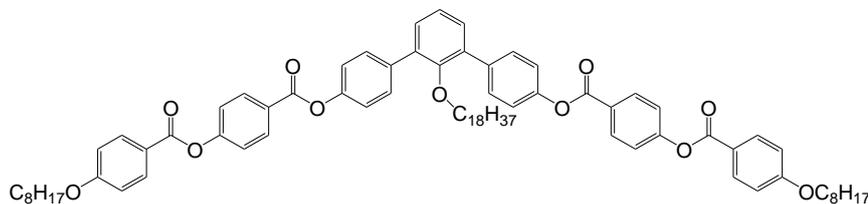
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 9.1, 4H, Ar-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.4, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.25 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.82 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.52 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.1-1.4 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0.98 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.83 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>),

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.27, 164.15, 163.73, 155.31, 154.19, 150.04, 136.44, 135.27, 132.32, 131.70, 130.53, 130.25, 126.97, 124.11, 122.00, 121.15, 121.01, 114.42, 76.68, 73.44, 68.47, 32.00, 31.88, 29.97, 29.80, 29.77, 29.70, 29.60, 29.46, 29.40, 29.29, 29.20, 26.09, 25.92, 22.77, 22.74, 14.17

**EA:** ber.: C: 77.19 %, H: 7.53 %; gef.: C: 76.91 %, H: 7.45 %

### 6.9.7 2'-Octadecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O18-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 210 mg (0.39 mmol) 2'-Octadecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
323 mg (0.87 mmol) 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
211 mg (1.03 mmol) DCC  
21 mg (0.17 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 330 mg (72.7 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>98</sub>O<sub>11</sub> M = 1234.71 g/mol  
Cr 132 (SmC̄(*c2mm*)<sub>dis</sub><sup>#</sup> 127) Iso

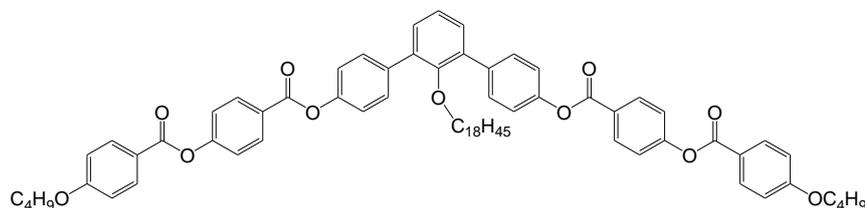
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.4, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.5, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.25 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.82 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.47 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.47 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 -1.2 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0.98 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.42, 164.30, 163.82, 155.38, 154.24, 150.07, 136.47, 135.32, 132.40, 131.78, 130.61, 130.32, 126.96, 124.20, 122.07, 121.21, 120.97, 114.41, 73.37, 68.38, 31.89, 31.78, 29.84, 29.73, 29.71, 29.69, 29.63, 29.62, 29.52, 29.33, 29.30, 29.19, 29.07, 25.96, 25.80, 22.65, 22.63, 14.08, 14.07

EA: ber: C: 77.76 %, H: 7.99 %; gef.: C: 77.55 %, H: 7.87 %

### 6.9.8 2'-Octadecyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-butyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O18-BzO4

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 200 mg (0.38 mmol) 2'-Octadecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
260 mg (0.83 mmol) 4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
399 mg (0.94 mmol) CMC  
20 mg (0.16 mmol) DMAP  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 70 mg (16.3 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>90</sub>O<sub>11</sub> M = 1131.48 g/mol  
 Cr 152 (Sm 129) Iso

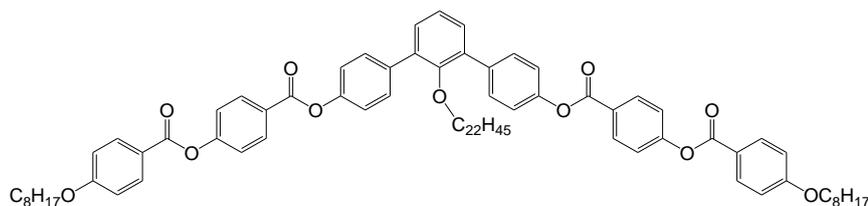
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.33 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8, 4H, Ar-H), 8.19 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.42 (m, 6H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.9, 4H, Ar-H), 4.10 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.5, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.29 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.56 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.04 (m, 10H, -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) 0.89 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.9, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.47, 164.34, 163.86, 155.41, 154.28, 150.11, 136.51, 135.36, 132.44, 131.82, 130.65, 130.36, 127.00, 124.24, 122.11, 121.25, 121.01, 114.44, 73.41, 68.09, 31.93, 31.14, 29.88, 29.76, 29.74, 29.73, 29.67, 29.55, 29.37, 29.23, 25.84, 22.69, 19.21, 14.12, 13.82

EA: ber.: C: 76.43 %, H: 8.02 %; gef.: C: 76.33 %, H: 6.92 %

### 6.9.9 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O22-BzO8

Darstellung erfolgte  
 nach AAV 3.3.1.;  
 Variante B



Ansatz:	200 mg (0.34 mmol)	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	254 mg (0.68 mmol)	4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.12 ml (0.88 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (2:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 130 mg (29.5 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>106</sub>O<sub>11</sub> M = 1291.73 g/mol  
 Cr 132 (Sm<sup>#</sup> 123) Iso

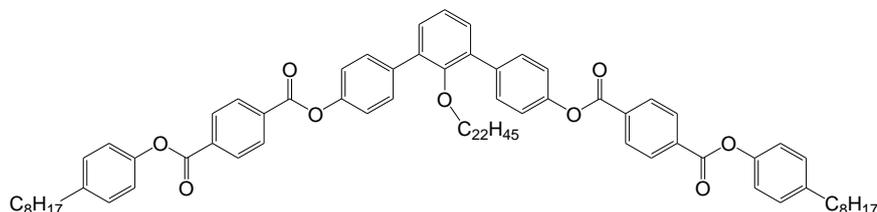
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 10.0, 4H, Ar-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.24 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.3, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.1 (m, 52H, -CH<sub>2</sub>-), 0.98 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.45, 164.33, 163.84, 155.40, 154.26, 150.09, 136.49, 135.34, 132.42, 131.80, 130.63, 130.34, 126.98, 124.22, 122.09, 121.24, 120.99, 114.43, 73.38, 68.41, 31.92, 31.80, 29.86, 29.75, 29.73, 29.71, 29.70, 29.65, 29.63, 29.54, 29.35, 29.32, 29.21, 29.09, 25.98, 25.81, 22.68, 22.65, 14.10, 14.08

EA: ber.: C: 78.10 %, H: 8.27 %; C: 77.82 %, H: 8.11 %

### 6.9.10 2'-Hexyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-octylphenoxy-carbonyl)benzoat] – F.O6-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	200 mg (0.34 mmol)	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	243 mg (0.68 mmol)	4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.12 ml (0.88 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /PE	
Ausbeute:	200 mg (46.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>84</sub> H <sub>106</sub> O <sub>9</sub>	M = 1259.74 g/mol
	Cr 133 (Col 121) Iso	

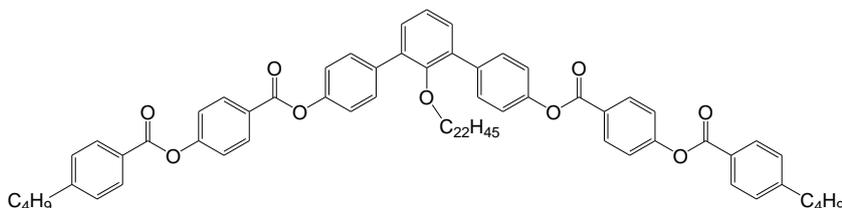
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.33 (m, 8H, Ar-H), 7.70 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.7, 2H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.23 (m, 5H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 3.25 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.62 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.0, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.26-1.22 (m, 65H, -CH<sub>2</sub>-), 0.98 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.41, 164.25, 154.23, 149.91, 148.61, 140.89, 136.69, 135.24, 134.10, 133.87, 130.68, 130.37, 130.24, 129.40, 124.26, 121.12, 121.10, 35.38, 31.89, 31.86, 31.44, 29.84, 29.73, 29.69, 29.67, 29.63, 29.61, 29.51, 29.44, 29.33, 29.28, 29.23, 29.18, 25.80, 22.64

EA: ber.: C: 80.09 %, H: 8,48 %; gef.: C: 79.83 %, H: 8.45 %

### 6.9.11 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-butylbenzoyl-oxy)benzoat] – F.O22-Bz4

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.25 mmol)	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	150 mg (0.50 mmol)	4-(4-Butylbenzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.06 ml (0.65 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP

30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{PE}$  (1:1), Umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$   
 Ausbeute: 85 mg (29.6 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{O}_9$   $M = 1147.52$  g/mol  
 Cr 110 Iso

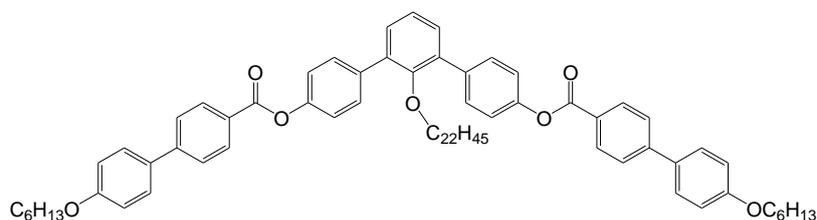
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400MHz):  $\delta = 8.24$  (d,  $^3J$  (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 8.06 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.2, 4H, Ar-H), 7.63 (d,  $^3J$  (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 7.31 (m, 6H, Ar-H), 7.27 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.23 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 3.19 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.2, 2H, -O- $\text{CH}_2$ -), 2.65 (t,  $^3J$  (H,H) = 7.6, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ -), 1.61 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.33 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.14 (m, 36H, - $\text{CH}_2$ -), 0.92 (m, 4H, -O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 0.88 (t,  $^3J$  (H,H) = 7.25, 6H, - $\text{CH}_3$ ), 0.80 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.8, 3H, - $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz):  $\delta = 164.66, 164.45, 155.33, 154.28, 150.10, 149.83, 136.52, 135.36, 131.85, 130.65, 130.38, 128.80, 127.12, 126.48, 124.25, 122.09, 121.28, 73.41, 35.83, 33.25, 31.93, 29.88, 29.78, 29.75, 29.73, 29.71, 29.67, 29.56, 29.37, 29.23, 25.84, 22.70, 22.34, 14.12, 13.91$

EA: ber.: C: 79.55 %, H: 7.91 %; gef.: C: 79.01 %, H: 7.77 %,

### 6.9.12 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4'-hexyloxybiphenyl)carboxylat] – F.O22-BpO6

Darstellung erfolgte  
 nach AAV 3.3.1.1;  
 Variante B



Ansatz: 150 mg (0.25 mmol) 2'-Docosyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
 150 mg (0.50 mmol) 4'-Hexylobiphenyl-4-carbonsäure  
 30 ml Thionylchlorid  
 0.06 ml (0.65 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$   
 30 mg (0.24 mmol) DMAP  
 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{PE}$  (1:1), Umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$   
 Ausbeute: 90 mg (34.2 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{O}_7$   $M = 1167.73$  g/mol  
 Cr 145  $\text{SmAc}^\#$  147 Iso

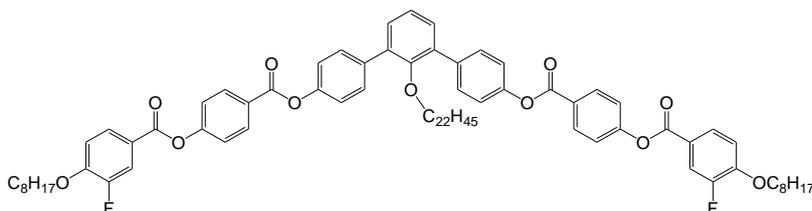
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 500MHz):  $\delta = 8.19$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.4, 4H, Ar-H), 7.63 (m, 8H, Ar-H), 7.53 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.31 (d,  $^3J$  (H,H) = 7.5, 2H, Ar-H), 7.24 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 3.95 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.5, 4H, O- $\text{CH}_2$ -), 3.20 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.2, 2H, O- $\text{CH}_2$ -), 1.75 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -) 1.42 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.4-1.1 (m, 46H, - $\text{CH}_2$ -), 0.92 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 0.85 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.2, 6H, - $\text{CH}_3$ ), 0.80 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.9, 3H, - $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz):  $\delta = 165.09, 159.58, 154.25, 150.19, 145.97, 136.36, 135.36, 131.98, 130.70, 130.58, 130.30, 128.35, 127.55, 126.57, 124.19, 121.26, 114.98, 73.34, 68.15, 31.89, 31.57, 29.85, 29.75, 29.72, 29.68, 29.63, 29.33, 29.20, 25.80, 25.70, 22.65, 22.58, 14.08, 14.00$

**EA:** ber.: C: 81.63 %, H: 8.61 %; gef.: 81.56 %, H: 8.61 %

### 6.9.13 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(3-fluor-4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O22-BzFO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.25 mmol)	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	200 mg (0.50 mmol)	4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.05 ml (0.51 mmol)	$\text{Et}_3\text{N}$
	30 mg (0.24 mmol)	DMAP
	30 ml	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{PE}$ (3:1), Umkristallisiert aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$	
Ausbeute:	120 mg (35.4 %), weißer Feststoff	
Analytik:	$\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{F}_2\text{O}_{11}$	$M = 1327.71 \text{ g/mol}$
	Cr 122 ( $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm^{\#} 111$ ) $\text{Sm}\check{\text{C}}(c2mm)_{\text{dis}}^{\#} 126 \text{ Iso}$	

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , J/Hz, 400MHz):  $\delta = 8.29$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.96 (m, 2H, Ar-H), 7.90 (dd,  $^3J$  (H,F) = 11.3,  $^4J$  (H,H) = 2.4, 2H, Ar-H), 7.68 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 6H, Ar-H), 7.28 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.03 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.4,  $^4J$  (H,F) = 8.4, 2H, Ar-H), 4.12 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.6, 4H, O- $\text{CH}_2$ -), 3.24 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.2, 2H, O- $\text{CH}_2$ -), 1.86 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.48 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.4-1.1 (m, 52H, - $\text{CH}_2$ -), 0.97 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 0.86 (m, 9H, - $\text{CH}_3$ )

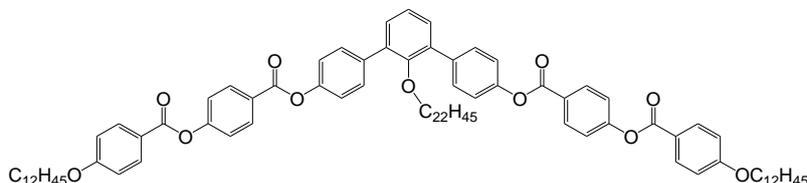
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz):  $\delta = 164.35, 163.46, 163.44, 155.09, 154.23, 152.91, 152.29, 152.21, 150.94, 150.04, 136.49, 135.30, 131.83, 130.61, 130.32, 127.53, 127.50, 127.19, 124.21, 121.96, 121.27, 121.19, 117.93, 117.77, 113.49, 113.48, 73.37, 69.50, 31.89, 31.76, 29.83, 29.73, 29.71, 29.68, 29.67, 29.62, 29.61, 29.51, 29.32, 29.25, 29.19, 29.16, 28.96, 25.84, 25.79, 22.65, 22.61, 14.07, 14.05$

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , J/Hz, 200MHz):  $\delta = -133.73$  (t,  $^3J$  (F,H) = 9.2)

**EA:** ber.: C: 75.95 %, H: 7.90 %; gef.: C: 75.83 %, H: 7.73 %

### 6.9.14 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(4-docosyloxybenzoyloxy)benzoat] – F.O22-BzO12

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 150 mg (0.25 mmol) 2'-Docosyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
240 mg (0.56 mmol) 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
30 ml Thionylchlorid  
0.04 ml (0.33 mmol) Et<sub>3</sub>N  
0.1 ml (1.3 mmol) Pyridin  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:2), Umkristallisiert aus 1.) CHCl<sub>3</sub> / EtOH, 2.) CHCl<sub>3</sub>/PE

Ausbeute: 200 mg (55.4 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>162</sub>O<sub>11</sub> M = 1444.26 g/mol  
Cr 117 (Col 113) Iso

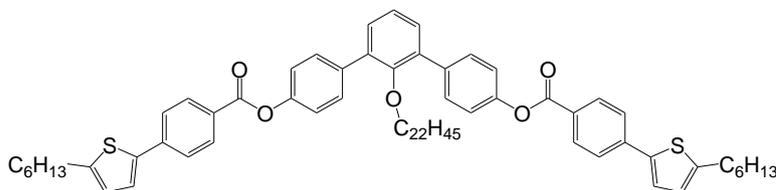
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.23 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.30 (m, 6H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.19 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.76 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.20 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>-), 0.92 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.82 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.45, 164.32, 163.84, 155.40, 154.26, 150.09, 136.49, 135.34, 132.42, 131.80, 130.63, 130.34, 126.98, 124.22, 122.09, 121.23, 120.98, 114.43, 73.39, 68.40, 31.91, 29.86, 29.70, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.35, 29.21, 29.09, 25.98, 25.82, 22.68, 14.10

EA: ber.: C: 78.71 %, H: 8.76 %; gef.: C: 78.56 %, H: 8.73 %

### 6.9.15 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(5-hexylthiophen-2-yl)-benzoat] – F.O22-Bth6

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 150 mg (0.25 mmol) 2'-Docosyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol  
144 mg (0.50 mmol) 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-benzoesäure  
30 ml Thionylchlorid  
0.07 ml (0.65 mmol) Et<sub>3</sub>N  
0.1 ml (1.3 mmol) Pyridin  
30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 60 mg (28.0 %), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>94</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> M = 1127.67 g/mol  
Cr 97 Iso

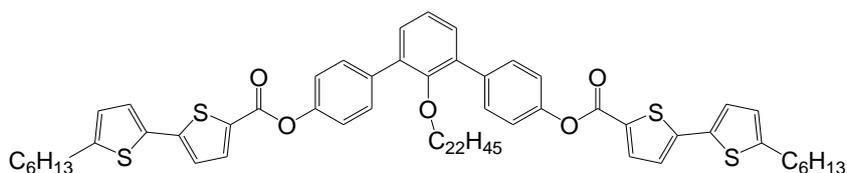
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.62 (m, 8H, Ar-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 4H, Ar-H / 2H, Th-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 2H, Th-H), 3.19 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.25, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.7, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.65 (m, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.3-1.1 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0.92 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.84 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 164.85, 154.25, 150.17, 147.88, 140.10, 139.70, 136.38, 135.36, 130.83, 130.59, 130.30, 127.56, 125.48, 125.08, 124.53, 124.20, 121.25, 73.35, 31.91, 31.55, 30.34, 29.86, 29.78, 29.75, 29.71, 29.70, 29.65, 29.56, 29.35, 29.21, 28.76, 25.81, 22.67, 22.56, 14.10, 14.05

EA: ber.: C: 78.82 %, H: 8.40 %; S: 5.69 %; gef.: C: 77.15 %, H: 8.40 %, S: 6.09

### 6.9.16 2'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis[4-(5-hexyl-2,2'-bithiophen)carboxylat] – F.O22-Bth6

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	150 mg (0.25 mmol)	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol
	148 mg (0.50 mmol)	5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure
	30 ml	Thionylchlorid
	0.07 ml (0.51 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus 1.) CHCl<sub>3</sub>/PE, 2.) CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 90 mg (40.5 %), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>90</sub>O<sub>5</sub>S<sub>4</sub> M = 1139.72 g/mol  
Cr 125 Iso

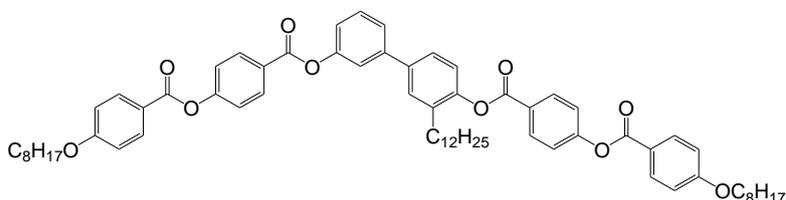
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 7.85 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 2H, Th-H), 7.66 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.7, 2H, Th-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.0, 2H, Th-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 2H, Th-H), 3.22 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.3, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.08 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.68 (m, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.38 (m, 4H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.19 (m, 44H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 160.45, 154.24, 149.84, 147.86, 146.15, 136.46, 135.52, 135.32, 133.56, 130.57, 130.31, 129.71, 125.34, 25.26, 124.20, 123.30, 121.17, 73.35, 31.92, 31.53, 31.51, 30.24, 29.84, 29.79, 29.76, 29.71, 29.66, 29.64, 29.54, 29.36, 29.20, 28.74, 25.79, 22.68, 22.55, 14.10, 14.05

EA: ber.: C: 73.85 %, H: 8.12 %; S: 11.11 %; gef.: C: 73.29 %, H: 7.98 %, S: 11.93 %

### 6.9.17 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diyl-bis[4-(4-octyloxybenzoyloxy)benzoat] – G.12-BzO8

Darstellung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante A



Ansatz: 300 mg (0.85 mmol) 3'-Dodecyl-3,4'-dihydroxybiphenyl  
689 mg (1.86 mmol) 4-(4-Octyloxybenzoyloxy)benzoesäure  
454 mg (2.2 mmol) DCC  
45 mg (0.37 mmol) DMAP  
40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1); Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH

Ausbeute: 390 mg (43 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>82</sub>O<sub>10</sub> M = 1059.39 g/mol  
Cr 84 (Sm<sub>x</sub> 76) Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 500MHz): δ = 8.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.44 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.2 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 4.06 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.62 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.7, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.82 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.63 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.4 - 1.1 (m, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>)

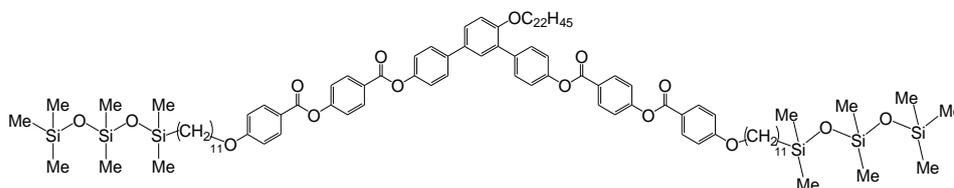
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.50, 164.41, 164.33, 164.31, 163.84, 163.83, 155.43, 151.29, 148.87, 142.42, 138.16, 135.24, 132.42, 131.83, 131.79, 129.78, 129.18, 126.89, 126.83, 125.77, 124.75, 122.73, 122.15, 122.11, 120.97, 120.96, 120.48, 120.44, 114.42, 68.40, 31.90, 31.79, 30.50, 30.24, 29.65, 29.63, 29.54, 29.46, 29.45, 29.34, 29.31, 29.20, 29.08, 25.97, 22.66, 22.64, 14.09, 14.08

EA: ber.: C: 77.10 %, H: 7.80 %; gef.: C: 77.04 %, H: 7.54 %

## 6.10 Silylierte Verbindung

### 6.10.1 4'-Docosyloxy-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diyl-bis-(4-{4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxan-1-yloxy)undec-1-yloxy]benzoyloxy}-benzoat) – D.O22-BzO11-Si

Darstellung erfolgte nach  
AAV 5.3.9



Ansatz: 200 mg (0.14 mmol) **D.O22-BzO11**  
324 mg (1.46 mmol) 1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan  
1 Tropfen Karstedt's Katalysator  
5 ml Toluol (abs.)  
Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1); Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH  
Ausbeute: 150 mg (59.0 %), weißer Feststoff  
Analytik: C<sub>104</sub>H<sub>158</sub>O<sub>15</sub>Si<sub>6</sub> M = 1816.87 g/mol  
Cr 119 Col<sub>06</sub>/p2 126 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 8.28 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.2, 4H, Ar-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 2H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 4H, Ar-H), 7.27 (d <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.26 (d <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 4H, Ar-H), 4.04 (m, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.48 (m, 4H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.3-1.2 (m, 66H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>), 0.51 (m, 4H, Si-CH<sub>2</sub>-), 0.07 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.04 (s, 12H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.00 (s, 12H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz): δ = 164.36, 164.30, 164.12, 163.63, 155.50, 155.19, 149.72, 138.40, 136.01, 132.77, 132.21, 131.62, 130.52, 130.12, 129.43, 127.61, 127.00, 126.83, 126.73, 121.89, 121.75, 120.86, 120.80, 114.22, 112.60, 68.47, 68.20, 33.23, 31.71, 29.49, 29.49, 29.45, 29.42, 29.37, 29.36, 29.18, 29.15, 29.07, 28.96, 28.89, 25.88, 25.78, 23.02, 22.47, 18.09, 13.90, 1.60, 1.06, 0.00

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz): δ = 7.75, 7.00, -21.08

EA: ber.: C: 68.75 %, H: 8.76 %; gef.: 68.40 %, H: 8.80 %

## Literaturverzeichnis

- [1] Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162.
- [2] Koltover, I.; Salditt, T.; Rädler, J. O.; Safinya, C. R. *Science* **1998**, *281*, 78–81.
- [3] Livolant, F.; Leforestier, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1992**, *215*, 47–56.
- [4] Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- [5] Sage, I. C. In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H.-W., Vill, V., Eds.; Weinheim: Wiley VCH, 1998, Vol. 1.
- [6] Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671.
- [7] Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907–961.
- [8] Sekine, T.; Niori, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; W. Choi, S.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1307–1309.
- [9] Vorländer, D. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2831.
- [10] Vorländer, D.; Apel, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1101.
- [11] Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231–1233.
- [12] Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Körblova, E.; Walba, D. M. *Science* **1997**, *278*, 1924–1927.
- [13] Baron, M. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845–895.
- [14] Szydłowska, J.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Bruce, D. W.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Guillon, D. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 031702.
- [15] Pelz, K.; Weissflog, W.; Baumeister, U.; Diele, S. *Liquid Crystals* **2003**, *30*, 1151–1158.
- [16] Gorecka, E.; Vaupotic, N.; Pocięcha, D.; Cepic, M.; Mieczkowski, J. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1087–1093.
- [17] Freiser, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1041.
- [18] Yu, L.; Saupe, A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000.
- [19] Berardi, R.; Muccioli, L.; Orlandi, S.; Ricci, M.; Zannoni, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 463101 (16pp).
- [20] Novikova, N. S.; Gorecka, E.; Kondratyeva, R. V.; Kilimenchuk, E. D. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 743–750.
- [21] Shen, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 661–672.
- [22] Reddy, R. A.; Sadashiva, B. K.; Dhara, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1972–1973.
- [23] Dingemans, T. J.; Samulski, E. T. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 131–136.
- [24] Weissflog, W.; Sokolowski, S.; Dehne, H.; Das, B.; Grande, S.; Schroeder, M.; Eremin, A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 923–933.
- [25] Kovalenko, L.; Schröder, M. W.; Reddy, R. A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 857–865.

- [26] Reddy, R. A.; Sadashiva, B. K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 310–319.
- [27] Tschierske, C.; Photinos, D. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4263–4294.
- [28] Vaupotic, N.; Szydłowska, J.; Salamonczyk, M.; Kovarova, A.; Svoboda, J.; Osipov, M.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 030701.
- [29] Geese, K.; Prehm, M.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9658–9665.
- [30] Takanishi, Y.; Ohtsuka, Y.; Takahashi, Y.; Iida, A. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 011701.
- [31] Cady, A.; Pindak, R.; Caliebe, W.; Barois, P.; Weissflog, W.; Nguyen, H. T.; Huang, C. C. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1101–1104.
- [32] Gleeson, H. F.; Hirst, L. S. *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* **2006**, *7*, 321–328.
- [33] Mach, P.; Pindak, R.; Levelut, A.-M.; Barois, P.; Nguyen, H. T.; Baltes, H.; Hird, M.; Toyne, K.; Seed, A.; Goodby, J. W.; Huang, C. C.; Furenlid, L. *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 6793–6802.
- [34] Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522–524.
- [35] Tschierske, C.; Zäschke, H. *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 365–366.
- [36] Sheehan, J. C.; Hlavka, J. J. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 439–441.
- [37] Tschierske, C.; Zäschke, H. *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 1–14.
- [38] Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1593–1601.
- [39] Adam, W.; Reinhardt, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1453–1464.
- [40] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synthetic Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [41] Murata, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458–6459.
- [42] Wu, C.-J. J.; Xue, C.; Kuo, Y.-M.; Luo, F.-T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4735–4741.
- [43] Hird, M.; Gray, G. W.; Toyne, K. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *206*, 187–204.
- [44] Heathcock, C. H.; Ratcliffe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1746–1757.
- [45] Benniston, A. C.; Copley, G.; Elliott, K. J.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2705–2713.
- [46] Kölbel, M.; Beyersdorff, T.; Cheng, X. H.; Tschierske, C.; Kain, J.; Diele, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809–6818.
- [47] McOmie, J. F. W.; West, D. E. *Org. Synth.* **1973**, *49*, 50.
- [48] Lee, G. S.; Lee, Y.-J.; Choi, S. Y.; Park, Y. S.; Yoon, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12151–12157.
- [49] Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 197–202.
- [50] Bäuerle, P.; Würthner, F.; Götz, G.; Franz Effenberger, F. *Synthesis* **1993**, *11*, 1099–1103.
- [51] Cremer, J.; Mena-Osteritz, E.; Pschierer, N. G.; Mullen, K.; Bäuerle, P. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 985–995.
- [52] Koßmehl, G.; Budwill, D. *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1983**, *38*, 1669–1677.

- [53] Lewis, L. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998–6004.
- [54] Mehl, G. H.; Goodby, J. W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1996**, *129*, 521–525.
- [55] Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [56] Immirzi, A.; Perini, B. *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 216–218.
- [57] Griebach, J. Erarbeiten eines Computerprogramms zur Darstellung von Elektronendichte-Maps für die 17 Ebenengruppen aus Röntgenbeugungsintensitäten als Beitrag zur Strukturbestimmung von kolumnaren Flüssigkristallen. M.Sc. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010.
- [58] Keith, C. Flüssigkristalldesign mit Organosiliziumeinheiten - Synthese und Charakterisierung neuartiger *bent-core* Mesogene. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [59] Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Soft Mater.* **2010**, *6*, 1704–1721.
- [60] Weissflog, W.; Kovalenko, L.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Schmalfluss, H.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 677.
- [61] Wirth, I.; Diele, S.; Eremin, A.; Pelzl, G.; Grande, S.; Kovalenko, L.; Pancenko, N.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1642–1650.
- [62] Weissflog, W.; Naumann, G.; Kosata, B.; Schroder, M. W.; Eremin, A.; Diele, S.; Vakhovskaya, Z.; Kresse, H.; Friedemann, R.; Krishnan, S. A. R.; Pelzl, G. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4328–4337.
- [63] Tschierske, C.; Pelzl, G.; Diele, S. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340–6368.
- [64] Reddy, R. A.; Raghunathan, V. A.; Sadashiva, B. K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 274–283.
- [65] Reddy, R. A.; Sadashiva, B. K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2627–2632.
- [66] Coles, H. J.; Owen, H.; Newton, J.; Hodge, P. *Liquid Crystals* **1993**, *15*, 739–744.
- [67] Hardouin, F.; Richard, H.; Achard, M. F. *Liquid Crystals* **1993**, *14*, 971–979.
- [68] Ibn-Elhaj, M.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Newton, J.; Hodge, P.; Coles, H. J. *Liquid Crystals* **1995**, *19*, 373–378.
- [69] Dantlgraber, G.; Eremin, A.; Diele, S.; Hauser, A.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2408–2412.
- [70] Keith, C.; Amaranatha Reddy, R.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Kresse, H.; Chao, J.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2556–2577.
- [71] Amaranatha Reddy, R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2007**, *3*, 558–570.
- [72] Obadovic, D.; Vajda, A.; Jakli, A.; Menyhard, A.; Kohout, M.; Svoboda, J.; Stojanovic, M.; Eber, N.; Galli, G.; Fodor-Csorba, K. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 527–536.
- [73] Nguyen, H.-T.; Destrade, C.; Malthete, J. In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H.-W., Vill, V., Eds.; Weinheim: Wiley VCH, 1998, Vol. 2 B, p.865.

- 
- [74] Weissflog, W. In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H.-W., Vill, V., Eds.; Weinheim: Wiley VCH, 1998, Vol. 2 B, p.835.
- [75] Autorenkollektiv, *Organikum*, 23. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009.

# Anhang

## Inhaltsverzeichnis Anhang

1.1	Synthese der <i>m</i> -Terphenyl-4,4''-diol D.On und F.On.....	I
1.1.1	1-Benzyl-4-brombenzen .....	I
1.1.2	4-(Benzyl)benzenboronsäure .....	I
1.1.3	4-Brom-1-( <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)benzen.....	I
1.1.4	4-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)benzenboronsäure .....	II
1.1.5	1,3-Dibrom-2-hexyloxybenzen .....	II
1.1.6	2'-Hexyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol.....	III
1.1.7	1,3-Dibrom-2-dodecyloxybenzen.....	III
1.1.8	2'-Dodecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol.....	III
1.1.9	1,3-Dibrom-2-octadecyloxybenzen .....	IV
1.1.10	4,4''-Dibenzyl-2'-oktadecyloxy- <i>m</i> -terphenyl .....	IV
1.1.11	2'-Octadecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol .....	V
1.1.12	1,3-Dibrom-2-docosyloxybenzen.....	V
1.1.13	4,4''-Dibenzyl-2'-docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl .....	VI
1.1.14	2'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol .....	VI
1.1.15	1,3-Dibrom-4-hexyloxybenzen .....	VI
1.1.16	4,4''-Dibenzyl-4'-hexyloxy- <i>m</i> -terphenyl.....	VII
1.1.17	4'-Hexyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol.....	VII
1.1.18	1,3-Dibrom-4-tetradecyloxybenzen.....	VIII
1.1.19	4,4''-Dibenzyl-4'-tetradecyloxy- <i>m</i> -terphenyl.....	VIII
1.1.20	4'-Tetradecyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol.....	VIII
1.1.21	1,3-Dibrom-4-docosyloxybenzen.....	IX
1.1.22	4,4''-Dibenzyl-4'-docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl .....	IX
1.1.23	4'-Docosyloxy- <i>m</i> -terphenyl-4,4''-diol .....	X
1.2	3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diols <i>G.12</i> .....	X
1.2.1	2-Dodecylanisol (Kumada).....	X
1.2.2	4-Brom-2-dodecylanisol (Bromierung) .....	XI
1.2.3	3-Dodecyl-3',4'-dimethoxybiphenyl .....	XI

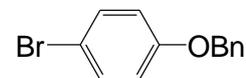
1.2.4	3-Dodecyl-3',4-dihydroxybiphenyl.....	XII
1.3	Synthese des 4-Hexylresorcins <i>E.6</i> .....	XII
1.3.1	1-Brom-2,4-dimethoxybenzen .....	XII
1.3.2	1-Hexyl-2,4-dimethoxybenzen.....	XIII
1.3.3	4-Hexylresorcinol.....	XIII
1.4	Synthese der 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril-Derivate .....	XIV
1.4.1	2,4-Diacetoxymbrombenzen .....	XIV
1.4.2	2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril.....	XIV
1.4.3	1,3-Dibenzyloxy-4-brombenzen .....	XV
1.4.4	2,4-Dibenzyloxybenzenboronsäure.....	XV
1.4.5	3-Flour-2',4'-dibenzyloxybiphenyl-4-carbonitril.....	XV
1.4.6	3-Flour-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril.....	XVI
1.5	Synthese der 4-[4-Alkyl(oxy)-benzoyloxy]benzoesäuren .....	XVI
1.5.1	4-(3-Flour-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzaldehyd.....	XVI
1.5.2	4-(3-Flour-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure .....	XVII
1.5.3	4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzaldehyd .....	XVII
1.5.4	4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoesäure.....	XVIII
1.5.5	4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure .....	XVIII
1.5.6	4-(4-Octylphenoxycarbonyl)benzaldehyd .....	XVIII
1.5.7	4-(4-Octylphenoxycarbonyl)benzoesäure.....	XIX
1.6	Synthese der Thiophenbasierten Carbonsäure-Derivate.....	XIX
1.6.1	2-Hexylthiophen.....	XIX
1.6.2	2-Brom-5-hexylthiophen .....	XX
1.6.3	4,4,5,5-Tetramethyl 2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan .....	XX
1.6.4	5-Hexyl-2,2'-bithiophen.....	XXI
1.6.5	5-Hexyl-2,2'-bithiophen-5'-carbonsäure .....	XXI
1.6.6	4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzaldehyd .....	XXII
1.6.7	4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoesäure.....	XXII
1.6.8	2-(5-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.....	XXIII

1.6.9	4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-phenylcarbonsäureethylester.....	XXIII
1.6.10	4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-benzoesäure .....	XXIV
1.6.11	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) .....	XXIV
1.7	Liste der verwendeten Volumeninkremente nach IMMIRZI <sup>[56]</sup> .....	XXIV

## 1.1 Synthese der *m*-Terphenyl-4,4''-diole D.On und F.On

### 1.1.1 1-Benzyloxy-4-brombenzen

Benzylierung erfolgte  
nach AAV 3.3.3



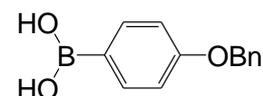
Ansatz: 20 g (0.11 mol) 4-Bromphenol  
20.76 g (0.12 mol) Benzylbromid  
32 g (0.23 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
150 ml Butanon

Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH  
Ausbeute: 21.7 g (71.8 %), weißer Feststoff  
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO M = 263.13 g/mol  
Smp.: 53 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.4-7.3 (m, 7H, Ar-H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.9, 2H, Ar-H), 5.02 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph)

### 1.1.2 4-(Benzyloxy)benzenboronsäure

Synthese erfolgte nach  
AAV 3.3.5



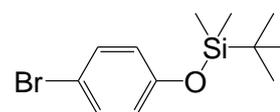
Ansatz: 28.4 g (108 mmol) 1-Benzyloxy-4-brombenzen  
74.2 ml (118 mmol) BuLi (1.6 M in Hexan)  
33.6 g (0.32 mol) Borsäuretrimethylester  
150 ml THF

Reinigung: Umkristallisiert aus EE/Hexan  
Ausbeute: 8.9 g (36.2 %), weißer Feststoff  
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BO<sub>3</sub> M = 228.05 g/mol  
Smp.: 210 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 8.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.5-7.2 (m, 5H, Ar-H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph); Zusätzlich Signale des Dimeren Anhydrids zu sehen.

### 1.1.3 4-Brom-1-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzen

p-Bromphenol (20 g, 0.11 mol) und Imidazol (23.6 g, 0.35 mol) werden in 100 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (20.9 g, 0.14 mol) versetzt. Bei Raum-



temperatur wird die Reaktionsmischung 2 h bis zur Vollendung der Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) gerührt, anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und mit CHCl<sub>3</sub> dreimalig extrahiert. Unter vermindertem Druck wird das

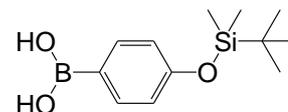
Lösungsmittel abdestilliert. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch eine fraktionierte Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne.

Ausbeute: 29.8 g (89.7 %), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BrOSi M = 287.27 g/mol  
 Sdp.: 100 °C (1,5·10<sup>-1</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.30 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.69 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 0.96 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.17 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>)

#### 1.1.4 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)benzenboronsäure

Darstellung der  
 Benzenboronsäure  
 erfolgte mit AAV 3.3.5



Ansatz: 16.2 g (62 mmol) (4-Bromphenoxy)(*t*-butyl)dimethylsilane  
 42 ml (68 mmol) BuLi (1,6 M in Hexan)  
 19.3 g (0.19 mol) Trimethylborat  
 200 ml THF

Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>

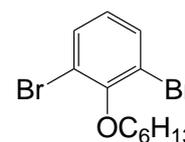
Ausbeute: 6.36 g (43.4 %), weiße Nadeln

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>3</sub>Si M = 252.19 g/mol  
 Smp.: 208 – 210 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 8.08 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 6.93 (<sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 0.99 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.23 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>)

#### 1.1.5 1,3-Dibrom-2-hexyloxybenzen

Williamson-  
 Ethersynthese erfolgte  
 nach AAV 3.3.2



Ansatz: 1 g (3.97 mmol) 2,6-Dibromphenol  
 0.69 g (4.17 mmol) 1-Bromhexan  
 1.09 g (7.94 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml Acetonitril

Reinigung: Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverwendet

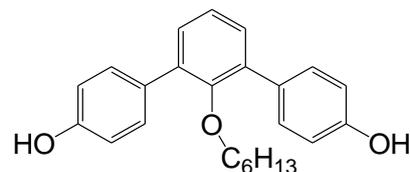
Ausbeute: 1.44 g (94.4 %), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O M = 336.06 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 6.82 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.9, 1H, Ar-H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.36 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.6 2'-Hexyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante A



Ansatz: 2.12 g (8.99 mmol) 2-Hexyloxy-1,3-dibrombenzen  
1.44 g (3.75 mmol) 4-(*t*-Butyldimethylsilyloxy)benzenboronsäure  
43 mg (0.03 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
60 ml Glyme  
40 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Rohprodukt 3h mit methanolischer KOH-Lösung zum Rückfluss erhitzen, um vollständig zu entschützen; Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH (100:2), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/Pentan

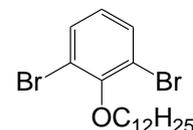
Ausbeute: 0.71 g (52.2 %), gelbliche Kristalle

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> M = 362.47 g/mol  
Smp.: 151 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.9, 4H, Ar-H), unter CHCl<sub>3</sub>-Peak 2H, 7.17 (m, 1H, Ar-H), 6.86 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.9, 4H, Ar-H), 4.67 (s, 2H, -OH), 3.17 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.3, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.12 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.94 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.4, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.7 1,3-Dibrom-2-dodecyloxybenzen

Williamson-  
Ethersynthese erfolgte  
nach AAV 3.3.2



Ansatz: 1 g (3.97 mmol) 2,6-Dibromphenol  
1.04 g (4.17 mmol) 1-Bromdodecan  
1.09 g (7.94 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
50 ml Acetonitril

Reinigung: Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverwendet

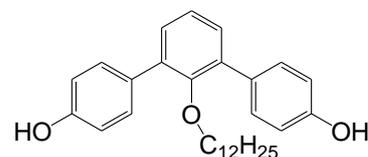
Ausbeute: 1.66 g (quantitativ), farbloses Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>O M = 420.23 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 6.82 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.9, 1H, Ar-H), 3.98 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.6, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.8 2'-Dodecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante A

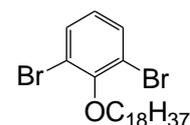


Ansatz:	1.77 g (4.21 mmol)	2-Dodecyloxy-1,3-dibrombenzen
	2.39 g (10.1 mmol)	4-(t-Butyldimethylsilyloxy)benzenboronsäure
	50 mg (0.04 mmol)	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	60 ml	Glyme
	40 ml	NaHCO <sub>3</sub> -Lösung
Reinigung:	Rohprodukt 3h mit methanolischer KOH-Lösung zum Rückfluss erhitzen, um vollständig zu Entschütten; Säulenchromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /MeOH (100:2), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /Pentan	
Ausbeute:	1.09 g (58.7 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	M = 446.63 g/mol
	Smp.: 153 – 155 °C	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), unter CHCl<sub>3</sub>-Peak 2H, 7.17 (m, 1H, Ar-H), 6.86 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 4H, Ar-H), 4.66 (s, 2H, -OH), 3.17 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.3, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.94 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.9 1,3-Dibrom-2-octadecyloxybenzen

Williamson-Ethersynthese erfolgte nach AAV 3.3.2

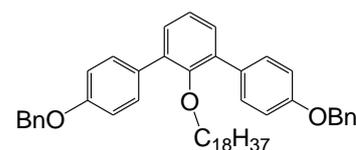


Ansatz:	1 g (3.97 mmol)	2,6-Dibromphenol
	1.39 g (4.17 mmol)	1-Bromooctadecan
	1.10 g (7.94 mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	50 ml	Acetonitril
Reinigung:	Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung verwendet	
Ausbeute:	1.72 g (85.9 %), weiße Kristalle	
Analytik:	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>2</sub> O	M = 504.39 g/mol
	Smp.: 38-42 °C	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.48 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, 2H, Ar-H), 6.83 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.9, 1H, Ar-H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.10 4,4''-Dibenzoyloxy-2'-oktadecyloxy-*m*-terphenyl

Suzuki Kupplung erfolgte nach AAV 3.3.6 – Variante A



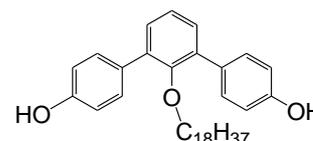
Ansatz:	1.72 g (3.41 mmol)	2-Octadecyloxy-1,3-dibrombenzen
	1.87 g (8.18 mmol)	4-(Benzoyloxy)benzenboronsäure
	39 mg (0.03 mmol)	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	60 ml	Glyme
	40 ml	NaHCO <sub>3</sub> -Lösung
Reinigung:	Säulenchromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /MeOH	

Ausbeute: 1.21 g (49.9 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>62</sub>O<sub>3</sub> M = 711.04 g/mol  
 Smp.: 71 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.53 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.5, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.3, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 5.09 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.18 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.23 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.93 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.11 2'-Octadecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Hydrogenolyse erfolgte  
 nach AAV 3.3.4

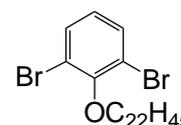


Ansatz: 1.21 g (1.7 mmol) 4,4''-Dibenzyloxy-2'-docosyloxy-*m*-terphenyl  
 40 mg Pd/C  
 30 ml THF  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH (2%); Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/PE  
 Ausbeute: 0.68 g (75.3 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub> M = 586.90 g/mol  
 Smp.: 115 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 7.17 (m, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 3.17 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.94 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.5, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.12 1,3-Dibrom-2-docosyloxybenzen

Williamson-  
 Ethersynthese erfolgte  
 nach AAV 3.3.2

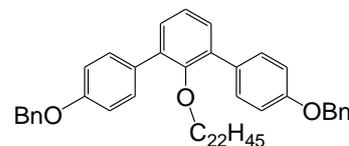


Ansatz: 1 g (3.97 mmol) 2,6-Dibromphenol  
 1.6 g (4.17 mmol) 1-Bromdocosan  
 1.10 g (7.94 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 50 ml Acetonitril  
 Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH  
 Ausbeute: 1.91 g (85.8 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>O M = 560.49 g/mol  
 Smp.: 54 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.1, Ar-H), 6.82 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 38H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.13 4,4''-Dibenzyloxy-2'-docosyloxy-*m*-terphenyl

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante A



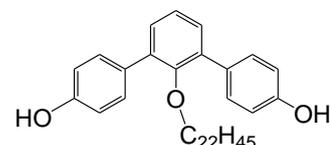
Ansatz: 1.13 g (2.01 mmol) 2-Docosyloxy-1,3-dibrombenzen  
1.10 g (4.83 mmol) 4-(Benzyloxy)benzenboronsäure  
23 mg (0.02 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
50 ml Glyme  
40 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH  
Ausbeute: 1.17 g (75.8 %), weißer Feststoff  
Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>O<sub>3</sub> M = 767.13 g/mol  
Smp.: 64 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.53 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, Ar-H), 7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.4, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.3, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 5.09 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.18 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.2, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.93 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.7, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.14 2'-Docosyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Hydrogenolyse erfolgte  
nach AAV 3.3.4



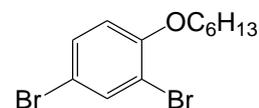
Ansatz: 1.2 g (2.04 mmol) 4,4''-Dibenzyloxy-2'-docosyloxy-*m*-terphenyl  
20 mg Pd/C  
30 ml THF

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/PE  
Ausbeute: 0.75 g (62.8 %), weißer Feststoff  
Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub> M = 586.90 g/mol  
Smp.: 115 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), unter CHCl<sub>3</sub>-Peak 2H, 7.17 (m, 1H, Ar-H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 4H, Ar-H), 4.67 (s, 2H, -OH), 3.17 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.23 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.93 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.15 1,3-Dibrom-4-hexyloxybenzen

Williamson-  
Ethersynthese erfolgte  
nach AAV 3.3.2



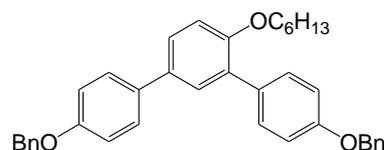
Ansatz: 7 g (27.8 mmol) 2,4-Dibromphenol  
4.8 g (29.2 mmol) 1-Bromhexan

7.7 g (55.6 mmol)  $K_2CO_3$   
 100 ml Acetonitril  
 Reinigung: ohne weitere Reinigung weiterverwendet  
 Ausbeute: 9.37 g (100 %), gelbliches Öl  
 Analytik:  $C_{12}H_{16}Br_2O$   $M = 336.06$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.63$  (d,  $^4J$  (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.32 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.7,  $^4J$  (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.73 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 3.96 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.4, 2H, O- $CH_2$ -), 1.80 (m, 2H, O- $CH_2$ - $CH_2$ -), 1.47 (m, 2H, O- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ -), 1.33 (m, 4H, - $CH_2$ -), 0.89 (m, 3H, - $CH_3$ )

### 1.1.16 4,4''-Dibenzyloxy-4'-hexyloxy-*m*-terphenyl

Suzuki Kupplung  
 erfolgte nach AAV  
 3.3.6 – Variante A

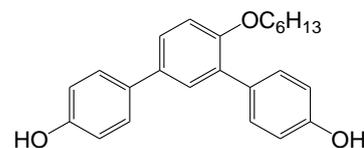


Ansatz: 0.95 g (2.83 mmol) 4-Hexyloxy-1,3-dibrombenzen  
 1.42 g (6.23 mmol) 4-(Benzyloxy)benzenboronsäure  
 30 mg (0.02 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$   
 50 ml Glyme  
 40 ml  $NaHCO_3$ -Lösung  
 Reinigung: Flash-Chromatographie, Eluent:  $CHCl_3/PE$  (1:1), Umkristallisiert aus  $CHCl_3/MeOH$   
 Ausbeute: 1.01 g (66.2 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $C_{38}H_{38}O_3$   $M = 542.71$  g/mol  
 Smp.: 96 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.6$ -7.3 (m, 16H, Ar-H), 7.00 (m, 5H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, O- $CH_2$ -Ph), 5.08 (s, 2H, O- $CH_2$ -Ph), 3.97 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.4, 2H, O- $CH_2$ -), 1.72 (m, 2H, O- $CH_2$ - $CH_2$ -), 1.39 (m, 2H, - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ -), 1.28 (m, 4H, - $CH_2$ -), 0.87 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.6, 3H, - $CH_3$ )

### 1.1.17 4'-Hexyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Hydrogenolyse erfolgte  
 nach AAV 3.3.4



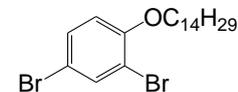
Ansatz: 1.01 g (1.86 mmol) 4,4''-Dibenzyloxy-4'-hexyloxy-*m*-terphenyl  
 20 mg Pd/C  
 30 ml THF  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$ , Umkristallisiert aus  $CHCl_3/PE$   
 Ausbeute: 0.14 g (29.9 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $C_{40}H_{58}O_3$   $M = 586.90$  g/mol  
 Smp.: 136 – 137 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J$ /Hz, 400 MHz):  $\delta = 7.45$  (m, 5H, Ar-H), 7.40 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.5,  $^4J$  (H,H) = 2.5, 1H, Ar-H), 6.98 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.5, 1H, Ar-H), 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.71 (s,

2H, -OH), 3.96 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.5, O-CH<sub>2</sub>-), 1.71 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.9, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.18 1,3-Dibrom-4-tetradecyloxybenzen

Williamson-  
Ethersynthese erfolgte  
nach AAV 3.3.2



Ansatz: 5 g (19.8 mmol) 2,4-Dibromphenol  
5.8 g (20.8 mmol) 1-Bromtetradecan  
5.5 g (55.6 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
150 ml Acetonitril

Reinigung: Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

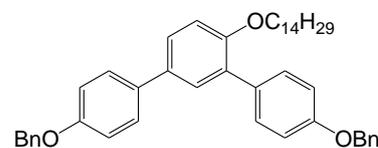
Ausbeute: 7.80 g (87.9 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O M = 448.28 g/mol  
Smp.: 36 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.63 (d,  $^4J$  (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 7.32 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.8,  $^4J$  (H,H) = 2.6, 1H, Ar-H), 6.73 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 3.96 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.5, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.46 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.19 4,4''-Dibenzyloxy-4'-tetradecyloxy-*m*-terphenyl

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante B



Ansatz: 1.63 g (3.65 mmol) 4-Tetradecyloxy-1,3-dibrombenzen  
1.83 g (8.02 mmol) 4-(Benzyloxy)benzenboronsäure  
126 mg (0.11 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
70 ml THF  
50 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (2M)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

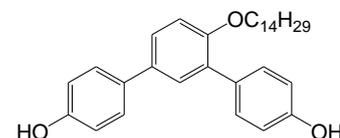
Ausbeute: 1.78 g (74.5 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> M = 654.92 g/mol  
Smp.: 97 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.5-7.25 (m, 16H, Ar-H), 7.96 (m, 5H, Ar-H), 5.04 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 5.03 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.91 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.66 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.33 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.19 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.80 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.20 4'-Tetradecyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Hydrogenolyse erfolgte  
nach AAV 3.3.4

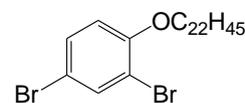


Ansatz:	1.78 g (2.72 mmol)	4,4''-Dibenzylloxy-4'-tetradecyloxy- <i>m</i> -terphenyl
	20 mg	Pd/C
	30 ml	THF
Reinigung:	Flash-Chomatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> , Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /PE	
Ausbeute:	0.14 g (29.9 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	M = 474.67 g/mol
	Smp.: 92 °C	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.40 (m, 5H, Ar-H), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.81 (m, 4H, Ar-H), 4.60 (s, 1H, -OH), 4.59 (s, 1H, -OH), 3.91 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.5, O-CH<sub>2</sub>-), 1.66 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.32 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.19 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.81 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.21 1,3-Dibrom-4-docosyloxybenzen

Williamson-  
Ethersynthese erfolgte  
nach AAV 3.3.2

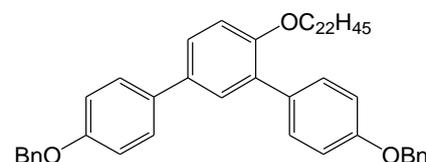


Ansatz:	5 g (19.8 mmol)	2,4-Dibromphenol
	8.09 g (20.8 mmol)	1-Bromdocosan
	5.5 g (39.7 mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	150 ml	Acetonitril
Reinigung:	Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub>	
Ausbeute:	6.37 g (57.4 %)	
Analytik:	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> O	M = 560.49 g/mol
	Smp.: 54 -55 °C	

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.63 (d, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.5, 1H, Ar-H), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, <sup>4</sup>J (H,H) = 2.3, 1H, Ar-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 3.96 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.46 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.22 4,4''-Dibenzylloxy-4'-docosyloxy-*m*-terphenyl

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante B

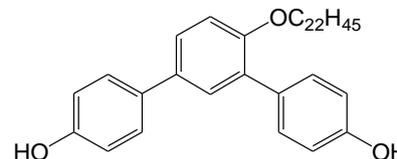


Ansatz:	1.90 g (3.39 mmol)	4-Docosyloxy-1,3-dibrombenzen
	1.70 g (7.45 mmol)	4-(Benzyloxy)benzenboronsäure
	117 mg (0.10 mmol)	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	70 ml	THF
	60 ml	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung (2 M)
Reinigung:	Säulenchromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /MeOH	
Ausbeute:	1.90 g (74.6 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>54</sub> H <sub>70</sub> O <sub>3</sub>	M = 767.13 g/mol
	Smp.: 90 – 91 °C	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.6-7.3 (m, 16H, Ar-H), 7.00 (m, 5H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 5.08 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.96 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.72 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.23 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.1.23 4'-Docosyloxy-*m*-terphenyl-4,4''-diol

Hydrogenolyse  
erfolgte nach AAV  
3.3.4



Ansatz: 0.9 g (1.10 mmol) 4,4''-Dibenzoyloxy-4'-docosyloxy-*m*-terphenyl  
10 mg Pd/C  
20 ml THF

Reinigung: Flash-Chromatographie Eluent: CHCl<sub>3</sub>; Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/PE

Ausbeute: 0.61 g (86.7 %), weißer Feststoff

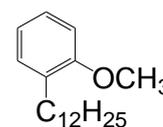
Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub> M = 586.90 g/mol  
Smp.: 107 – 108 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.45 (m, 5H, Ar-H), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.6, 1H, Ar-H), 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.66 (s, 2H, -OH), 3.96 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.4, O-CH<sub>2</sub>-), 1.71 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

## 1.2 3'-Dodecylbiphenyl-3,4'-diols G.12

### 1.2.1 2-Dodecylanisol

Unter einer Argonatmosphäre werden Mg-Späne (4.85 g, 0.2 mol) in 20 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zum Starten der Grignard-Reaktion wird 1/20 einer Lösung von Dodecylbromid (49.8 g, 0.2 mol) in 80 ml Diethylether schnell zugegeben und anschließend der Rest der Alkylbromid-Lösung langsam zugetropft und die Reaktionsmischung unter gelindem Sieden gehalten. Zur Vollendung der Reaktion wird über einem Wasserbad erhitzt bis die Mg-Späne gelöst sind. Unter Eiskühlung wird die Grignard-Lösung zu einer Lösung von 2-Chloranisol (28.5 g, 0.2 mol) und dem Katalysator Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (0.77 g, 1.4 mmol) in Diethylether innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 26 h unter Rückfluss gehalten und nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10 %iger HCl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sukzessiv mit Wasser, einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, wieder Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des



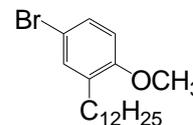
Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Ausbeute: 38.8 g (70.2 %), gelbliches Öl  
 Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O M = 276.46 g/mol  
 Sdp.: 92 °C (2.5 · 10<sup>-2</sup> mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.13 (m, 2H, Ar-H), 6.84 (m, 2H, Ar-H), 3.8 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.59 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.8, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.56 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 5.3, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.2.2 4-Brom-2-dodecylanisol

Das 2-Dodecylanisol (38.8 g, 0.14 mol) und *N*-Bromsuccinimid werden in 500 ml trockenem Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für 8 h unter Rühren gehalten. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Das nicht gelöste Succinimid wird abfiltriert und gewaschen mit Chloroform. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert.

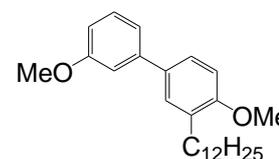


Ausbeute: 16.2 g (32.5 %), gelblicher Feststoff  
 Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>BrO M = 355.36 g/mol  
 Smp.: 32 – 35 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 7.24 (m, 2H, Ar-H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 3.77 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.53 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.7, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.52 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.8, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.2.3 3-Dodecyl-3',4'-dimethoxybiphenyl

Suzuki Kupplung  
 erfolgte nach AAV  
 3.3.6 – Variante A

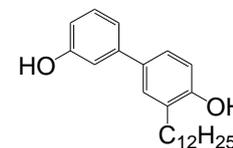


Ansatz: 13.6 g (38.3 mmol) 4-Brom-2-dodecylanisol  
 6.98 g (45.9 mmol) *m*-(Methoxy)benzenboronsäure  
 440 mg (0.38 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 100 ml Glyme  
 80 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH  
 Ausbeute: 6.94 g (47.4 %), weißer Feststoff  
 Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> M = 382.58 g/mol  
 Smp.: 32 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.36 (m, 3H, Ar-H), 7.10 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (m, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 6H, -O-CH<sub>3</sub>), 2.64 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.60 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.2.4 3-Dodecyl-3',4'-dihydroxybiphenyl

Abspaltung der  
Methylschutzgruppen  
erfolgte gemäß AAV  
3.3.8



Ansatz: 6.94 g (18.1 mmol) 1-Hexyl-2,4-dimethoxybenzen  
12.2 g (48.9 mmol) Bortribromid  
100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
50 ml H<sub>2</sub>O

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH (5 %)), Umkristallisiert aus MeOH

Ausbeute: 4.29 g (66.8 %), weißer Feststoff

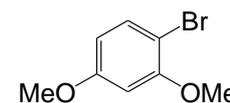
Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> M = 354.53 g/mol  
Smp.: 90 – 92 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.31 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.09 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.9, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.3, 1H, Ar-H), 6.74 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.0, 1H, Ar-H), 4.98 (s, 1H, -OH), 4.86 (s, 1H, -OH), 2.62 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 7.8, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.63 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.24 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 6.7, 3H, -CH<sub>3</sub>)

## 1.3 Synthese des 4-Hexylresorcins E.6

### 1.3.1 1-Brom-2,4-dimethoxybenzen

Williamson-  
Ethersynthese erfolgte  
nach AAV 3.3.2



(bei Raumtemperatur)

Ansatz: 5 g (26 mmol) *p*-Bromresorcinol  
7.5 g (53 mmol) Methyliodid  
3.95 g (78 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
100 ml Aceton

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1)

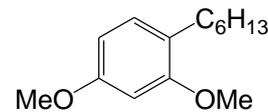
Ausbeute: 3.14 g (54.8 %), farbloses Öl

Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO M = 217.06 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, *J*/Hz, 400 MHz): δ = 7.38 (d, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, 1H, Ar-H), 6.46 (d, <sup>4</sup>*J* (H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 6.37 (dd, <sup>3</sup>*J* (H,H) = 8.7, <sup>4</sup>*J* (H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>)

### 1.3.2 1-Hexyl-2,4-dimethoxybenzen

Für die Darstellung des Grignard-Reagenzes werden Mg-Späne (0.70 g, 28 mmol) und 10 ml THF unter einer Argonatmosphäre in dem Reaktionsgefäß vorgelegt. Zunächst werden ca.  $\frac{1}{4}$  einer Lösung von *n*-Hexylbromid (4.8 g, 28 mmol) in 40 ml THF hinzugegeben, nach dem Anspringen der Grignard-Reaktion wird der Rest der Alkylbromid-Lösung zugetropft und anschließend 3 h bis zur Vollendung der Reaktion, vollständige Auflösung der Mg-Späne, unter Rückfluss gehalten. In einem zweiten Reaktionsgefäß werden 1-Brom-2,4-dimethoxybenzen (3.14 g, 15 mmol) und der Katalysator PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0.1 g, 0.15 mmol) in 20 ml THF unter einer Argonatmosphäre vorgelegt und das eisgekühlte Grignard-Reagenz über eine Kapillare in das Reaktionsgefäß innerhalb von 10 min überführt. Bei 60 °C wird die Reaktionsmischung ca. 20 h unter Rühren gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 30 ml einer 10 %igen HCl-Lösung angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser, einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abdestilliert. Mit Hilfe von Säulenchromatographie (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:2)) wird das Rohprodukt gereinigt.



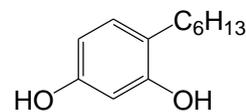
Ausbeute: 2.56 g (78.3 %), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> M = 222.32 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400 MHz): δ = 6.99 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.1, 1H, Ar-H), 6.41 (m, 2H, Ar-H), 3.77 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 2.50 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.51 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.6, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.3.3 4-Hexylresorcinol

Darstellung erfolgte gemäß AAV 3.3.8



Ansatz: 2.56 g (11 mmol) 1-Hexyl-2,4-dimethoxybenzen

3.75 g (26 mmol) Bortribromid

100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

50 ml H<sub>2</sub>O

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH (5 %); Umkristallisation aus PE/Toluol

Ausbeute: 0.60 g (28.1 %), weiße Kristalle

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> M = 194.27 g/mol

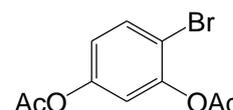
Smp.: 58 – 59 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 6.92$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ , 1H, Ar-H), 6.31 (m, 2H, Ar-H), 2.49 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ , 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -), 1.55 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 1.30 (m, 6H, - $\text{CH}_2$ -), 0.87 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ , 3H, - $\text{CH}_3$ )

## 1.4 Synthese der 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril-Derivate

### 1.4.1 2,4-Diacetoxymbenzen

In trockenem Methylenchlorid wird 4-Bromresorcinol (5.0 g, 26.4 mmol) gelöst. Es werden Essigsäureanhydrid (8.1 g, 79.5 mmol) und Triethylamin (8.5 g, 84.5 mmol) zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 50 ml Methylenchlorid versetzt und aufeinanderfolgend zweimal mit Wasser, einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und einer gesättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Aus einer Mischung aus Chloroform und Petrolether wird das Rohprodukt umkristallisiert.

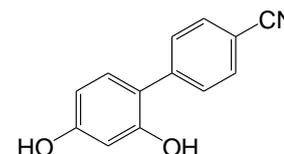


Ausbeute: 4.56 g (63.0 %), rötliche Kristalle  
 Analytik:  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_4$   $M = 273.08$  g/mol  
 Smp.: 40 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.56$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ , 1H, Ar-H), 6.96 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ , 1H, Ar-H), 6.90 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.5$ , 1H, Ar-H), 2.32 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ )

### 1.4.2 2',4'-Dihydroxybiphenyl-4-carbonitril

Suzuki Kupplung  
 erfolgte nach AAV  
 3.3.6 – Variante A

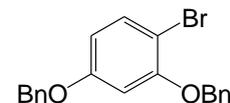


Ansatz: 12.75 g (52.9 mmol) 2,4-Diacetoxymbenzen  
 9.37 g (63.0 mmol) 4-Cyanobenzenboronsäure  
 0.6 g (0.5 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$   
 100 ml Glyme  
 80 ml  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (10:1), Umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3$   
 Ausbeute: 1.69 g (15.1 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$   $M = 211.22$  g/mol  
 Smp.: 185 - 186 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.71$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ , 2H, Ar-H), 7.65 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ , 2H, Ar-H), 7.13 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ , 1H, Ar-H), 6.39 (m, 2H, Ar-H)

### 1.4.3 1,3-Dibenzyloxy-4-brombenzen

Benzylierung erfolgte  
nach AAV 3.3.3



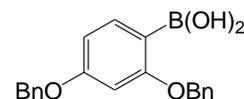
Ansatz: 3 g (15.9 mmol) Bromresorcinol  
6 g (34.8 mmol) Benzylbromid  
5.7 g (41.2 mmol)  $K_2CO_3$   
100 ml 2-Butanon

Reinigung: Flash-Chromatographie, Eluent:  $CHCl_3/PE$  (1:1)  
Ausbeute: Quantitativ, farbloses Öl  
Analytik:  $C_{20}H_{17}BrO_2$   $M = 369.25$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.4$ - $7.3$  (m, 11H, Ar-H), 6.59 (d,  $^4J$  (H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 6.46 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.7,  $^4J$  (H,H) = 2.7, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, -O- $CH_2$ -Ph), 4.99 (s, 2H, -O- $CH_2$ -Ph)

### 1.4.4 2,4-Dibenzyloxybenzenboronsäure

Darstellung der  
Benzenboronsäure  
erfolgte mit AAV  
3.3.5



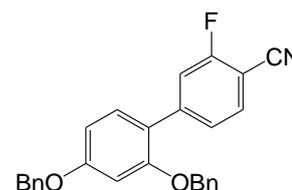
Ansatz: 3.45 g (9.3 mmol) (4-Bromphenoxy)(t-butyl)dimethylsilane  
6.4 ml (10.3 mmol) BuLi (1,6 M in Hexan)  
2.9 g (0.19 mol) Trimethylborat  
100 ml THF

Reinigung: Flash-Chromatographie, Eluent:  $CHCl_3$ , Umkristallisiert aus EE/Hexan  
Ausbeute: 1.61 g (28.3 %), weiße Nadeln  
Analytik:  $C_{20}H_{19}BO_4$   $M = 334.17$  g/mol  
Smp.: 115 – 120 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400 MHz):  $\delta = 7.77$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.2, 1H, Ar-H), 7.5-7.3 (m, 1H, Ar-H), 6.64 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.4,  $^4J$  (H,H) = 2.1, 1H, Ar-H), 6.60 (d,  $^4J$  (H,H) = 2.2, 1H, Ar-H), 5.07 (s, 4H, O- $CH_2$ -Ph)

### 1.4.5 3-Fluor-2',4'-dibenzyloxybiphenyl-4-carbonitril

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante B



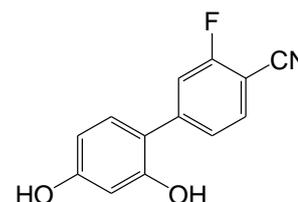
Ansatz: 0.88 g (4.38 mmol) 4-Brom-2-fluorbenzonitril  
1.61 g (4.81 mmol) 2,4-Dibenzyloxybenzenboronsäure  
150 mg (0.13 mmol)  $Pd(PPh_3)_4$   
70 ml THF

60 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (2 M)  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{PE}$  (1:1),  
 Ausbeute: 1.48 g (75.1 %), farblose Öl  
 Analytik:  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{FNO}_2$   $M = 409.45$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.56$  (m, 1H, Ar-H), 7.4-7.2 (m, 13H, Ar-H), 6.67 (m, 2H, Ar-H), 5.07 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ -Ph), 5.05 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ -Ph)

### 1.4.6 3-Fluor-2',4'-dihydroxybiphenyl-4-carbonitril

Hydrogenolyse erfolgte  
 nach AAV 3.3.4



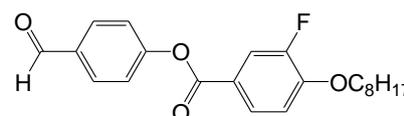
Ansatz: 1.48 g (3.6 mmol) 4,4''-Dibenzoyloxy-4'-docosyloxy-*m*-terphenyl  
 40 mg Pd/C (10% Pd)  
 20 ml THF  
 Reinigung: Flash-Chromatographie Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ; Umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3/\text{PE}$   
 Ausbeute: 0.61 g (86.7 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{FNO}_3$   $M = 229.21$  g/mol  
 Smp.: 188 °C (unter Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 400 MHz):  $\delta = 7.57$  (m, 1H, Ar-H), 7.49 (d,  $^3J(\text{H},\text{F}) = 11.7$ , Ar-H), 7.46 (m, 1H, Ar-H), 7.11 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.4$ , 1H, Ar-H), 6.31 (m, 2H, Ar-H)

## 1.5 Synthese der 4-[4-Alkyl(oxy)-benzoyloxy]benzoesäuren

### 1.5.1 4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzaldehyd

Veresterung erfolgte  
 nach AAV 3.3.1.;  
 Variante B



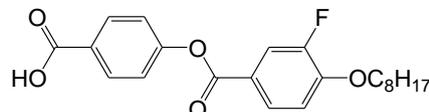
Ansatz: 5 g (18.9 mmol) 3-Fluor-4-octyloxybenzoesäure  
 3 g (24.5 mmol) *p*-Hydroxybenzaldehyd  
 50 ml Thionylchlorid  
 3.4 ml (24.5 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$   
 45 mg (0.37 mmol) DMAP  
 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 Reinigung: Säulenchromatographie Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ; Umkristallisiert aus  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$   
 Ausbeute: 3.52 g (50 %), weißer Feststoff  
 Analytik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{FO}_4$   $M = 372.43$  g/mol  
 Smp.: 57 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $J/\text{Hz}$ , 500MHz):  $\delta = 10.00$  (s, 1H, -CHO), 7.94 (m, 3H, Ar-H), 7.87 (dd,  $^3J(\text{H},\text{F}) = 11.4$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.1$ , 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.5$ , 2H, Ar-H), 7.02 (dd,  $^3J$

(H,H) = 8.3,  $^4J$  (H,F) = 8.3, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.6, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.87 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.48 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.2 4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzoesäure

Oxidation erfolgte  
nach AAV 3.3.7



Ansatz: 2.20 g (5.91 mmol) 4-(3-Fluor-4-(octyloxy)benzoyloxy)benzaldehyd  
0.84 g (7.68 mmol) Resorcin  
3.10 g (34.26 mmol) NaClO<sub>2</sub>  
2.13 g (17.72 mmol) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  
70 ml *t*-Butanol  
40 ml H<sub>2</sub>O

Reinigung: Umkristallisiert aus Eisessig

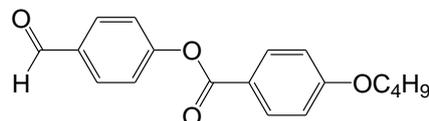
Ausbeute: 1.68 g (73.2 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>FO<sub>5</sub> M = 388.43 g/mol  
Cr 148 N 220 Iso

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.15 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.94 (d,  $^3J$  (H,H) = 9.1, 1H, Ar-H), 7.88 (dd,  $^3J$  (H,F) = 13.7,  $^4J$  (H,H) = 2.4, 1H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.02 (dd,  $^3J$  (H,H) = 8.4,  $^4J$  (H,F) = 8.4, 1H, Ar-H), 4.11 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.5, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.85 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.48 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.28 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.3 4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzaldehyd

Veresterung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz: 10 g (54.3 mmol) 4-Butyloxybenzoesäure  
3 g (70.6 mmol) *p*-Hydroxybenzaldehyd  
80 ml Thionylchlorid  
9.8 ml (70.6 mmol) Et<sub>3</sub>N  
45 mg (0.37 mmol) DMAP  
100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Reinigung: Säulenchromatographie Eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

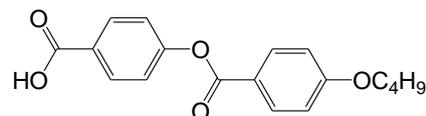
Ausbeute: 11.61 g (71.7 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> M = 298.33 g/mol  
Smp.: 86 – 88 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 10.00 (s, 1H, -CHO), 8.12 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.94 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 6.96 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.98 (t,  $^3J$  (H,H) = 7.2, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.4 4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzoesäure

Oxidation erfolgte  
nach AAV 3.3.7



Ansatz:	11.61 g (38.9 mmol)	4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzaldehyd
	5.57 g (50.6 mmol)	Resorcin
	20.41 g (0.22 mol)	NaClO <sub>2</sub>
	14.01 g (0.12 mol)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
	150 ml	<i>t</i> -Butanol
	220 ml	H <sub>2</sub> O

Reinigung: Umkristallisiert aus Ethanol

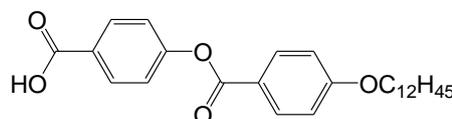
Ausbeute: 11.02 g (90.1 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> M = 314.33 g/mol  
Cr 194 N 253 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 200MHz): δ = 8.16 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.48 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.98 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.2, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.5 4-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure

Oxidation erfolgte  
nach AAV 3.3.7



Ansatz:	4.8 g (11.2 mmol)	4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzaldehyd
	1.6 g (14.6 mmol)	Resorcin
	5.9 g (65.2 mmol)	NaClO <sub>2</sub>
	4.1 g (33.7 mmol)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
	60 ml	<i>t</i> -Butanol
	70 ml	H <sub>2</sub> O

Reinigung: Umkristallisiert aus Ethanol

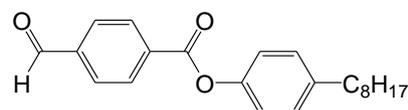
Ausbeute: 4.66 g (97.5 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> M = 426.55 g/mol  
Cr N 199 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.15 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.7, 2H, Ar-H), 4.03 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 1.81 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.6 4-(4-Octylphenoxy)benzaldehyd

Veresterung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B

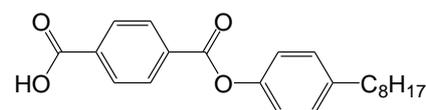


Ansatz:	5 g (33.0 mmol)	4-Formylbenzoesäure
	8.9 g (43.3 mmol)	4-Octylhydroxybenzen
	80 ml	Thionylchlorid
	6.0 ml (43.3 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	45 mg (0.37 mmol)	DMAP
	100 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Flash-Chromatographie, Eluent: CHCl <sub>3</sub> /PE (3:1); Umkristallisiert aus CHCl <sub>3</sub> /MeOH	
Ausbeute:	7.36 g (65.9 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	M = 338.44 g/mol
	Smp.: 127 °C	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 10.12 (s, 1H, -CHO), 8.33 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.99 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 2.61 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.61 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.26 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.5.7 4-(4-Octylphenoxy-carbonyl)benzoesäure

Oxidation erfolgte nach AAV 3.3.7

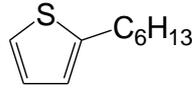


Ansatz:	7.36 g (21.7 mmol)	4-(4-Butyloxybenzoyloxy)benzaldehyd
	3.10 g (28.2 mmol)	Resorcin
	11.3 g (0.12 mol)	NaClO <sub>2</sub>
	7.81 g (65.1 mmol)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
	210 ml	<i>t</i> -Butanol
	125 ml	H <sub>2</sub> O
Reinigung:	Umkristallisiert aus Ethanol	
Ausbeute:	6.30 g (81.9 %), weißer Feststoff	
Analytik:	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	M = 354.44 g/mol
	Cr 155 N 230 Iso	

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 2.62 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.27 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

## 1.6 Synthese der Thiophenbasierten Carbonsäure-Derivate

### 1.6.1 2-Hexylthiophen

In einer Argonatmosphäre wird Thiophen (13.9 g, 0.16 mol) in 100 ml trockenem THF gelöst. Eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan  (93.7 ml, 0.15 mol) wird unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird Hexylbromid (17.2 g, 0.104 mol) zugegeben und 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird Eiswasser hinzugegeben und die

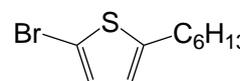
wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgt die fraktionierte Destillation unter Vakuum.

Ausbeute: 21.2 g (76.9 %), farblose Flüssigkeit  
Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S M = 168.30 g/mol  
Sdp.: 106 °C (1 Torr)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 7.08 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 5.2, <sup>4</sup>J (H,H) = 1.2, 1H, Ar-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J (H,H) = 5.2, <sup>3</sup>J (H,H) = 5.0, 1H, Ar-H), 6.76 (m, 1H, Ar-H), 2.81 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.67 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.2 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.2 2-Brom-5-hexylthiophen

Hexylthiophen (8.82 g, 0.52 mmol) wird in 150 ml einer Mischung aus Chloroform/Eisessig 1:1 (V:V) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (9.33 g, 0.52 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden unter Rühren gehalten, anschließend wird zweimal mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

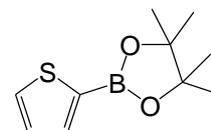


Ausbeute: 12.3 g (99.7 %), bräunliche, ölige Flüssigkeit  
Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>BrS M = 247.20 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.82 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 6.51 (m, 1H, Ar-H), 2.72 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.61 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.2 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.3 4,4,5,5-Tetramethyl 2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan

Zu einer Lösung von 2-Bromthiophen (5 g, 30 mmol) in THF wird bei -80 °C eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (20 ml, 32 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei -80 °C gerührt. Nach dem Zutropfen von Triisopropylborat (6.3 g, 33 mmol) wird auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt. Das Pinacol (4.3 g, 36 mmol) wird hinzugefügt und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand in PE aufgenommen. Der verbleibende weiße Niederschlag wird abfiltriert und die resultierende Lösung über neutralem Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert.



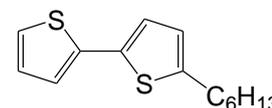
Ausbeute: 1.57 g (24.5 %), gelbliches Öl

Analytik:  $C_{10}H_{15}O_2SB$   $M = 210.10 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400MHz):  $\delta = 7.63$  (m, 2H, Ar-H), 7.17 (dd,  $^3J$  (H,H) = 3.5, 4.5, 1H, Ar-H), 1.33 (s, 12H,  $-CH_3$ )

### 1.6.4 5-Hexyl-2,2'-bithiophen

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante A



Ansatz:	1.57 g (7.47 mmol)	1.6.3 4,4,5,5-Tetramethyl 2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan
	1.85 g (7.47 mmol)	2-Brom-5-hexylthiophen
	345 mg (0.29 mmol)	$Pd(PPh_3)_4$
	50 ml	Glyme
	40 ml	$NaHCO_3$ -Lösung

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: PE, Resultat: Mischung aus Produkt und Homokupplungsprodukt 5,5'-Diethyl-2,2'-bithiophen (26 %)

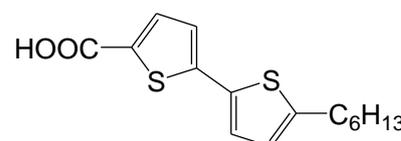
Ausbeute: 1.27 g (67.9 %), gelbliches Öl

Analytik:  $C_4H_{18}S_2$   $M = 250.42 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400MHz):  $\delta = 7.14$  (d,  $^3J$  (H,H) = 5.2, 1H, Ar-H), 7.07 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 6.97 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.7, 1H, Ar-H), 6.96 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.7, 1H, Ar-H), 6.65 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 2.77 (t,  $^3J$  (H,H) = 7.6, 2H, Ar- $CH_2$ -), 1.66 (m, 2H, Ar- $CH_2-CH_2$ -), 1.31 (m, 6H,  $-CH_2$ -), 0.88 (t,  $^3J$  (H,H) = 6.6, 3H,  $-CH_3$ )

### 1.6.5 5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure

In trockenem Diethylether wird unter Argonatmosphäre 5-Hexyl-2,2'-bithiophen (2.0 g, 7.98 mmol) gelöst und auf 0 °C (Eiskühlung) abgekühlt. Zu dieser Mischung wird eine



1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.9 ml, 7.98 mol) langsam zugetropft. Danach kann die Kühlung entfernt werden und die Mischung wird 1 Stunde unter Rückfluss gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ein großer Überschuss an Trockeneis (mind. 10 äq.) wird vorsichtig hinzugefügt. Zum Erreichen der Raumtemperatur und zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht gerührt. Das entstandene Lithiumsalz wird in Wasser gelöst. Durch Ansäuern der Mischung mit konzentrierter HCl unter Eiskühlung wird die Carbonsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und über eine Flash-Fritte mit Silika-Kieselgel (Eluent: Aceton) gereinigt. Die Umkristallisation erfolgt aus Eisessig.

Ausbeute: 1.55 g (66.0 %), gelb, grünliche Nadeln

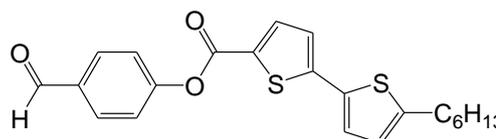
Analytik:  $C_{15}H_{18}O_2S_2$   $M = 294.43 \text{ g/mol}$

Cr 125 N 191Iso

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 7.65 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.7, 1H, Th-H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.7, 1H, Th-H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Th-H), 2.84 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.69 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.2 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.6 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzaldehyd

Veresterung erfolgte  
nach AAV 3.3.1.;  
Variante B



Ansatz:	0.47 mg (1.59 mmol)	5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonsäure
	0.19 mg (1.59 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
	20 ml	Thionylchlorid
	0.28 ml (2.07 mmol)	Et <sub>3</sub> N
	0.1 ml (1.3 mmol)	Pyridin
	30 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/PE (1:1), Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 0.44 mg (69.4 %), gelbliche Kristalle

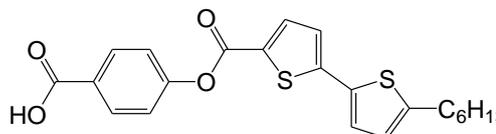
Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> M = 398.45 g/mol

Cr 76 N 100 Iso

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 10.00 (s, 1H, -CHO), 7.94 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 4.1, 1H, Th-H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.7, 1H, Th-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Th-H), 2.80 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.68 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.31 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.7 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)benzoesäure

Oxidation erfolgte  
nach AAV 3.3.7



Ansatz:	440 mg (1.10 mmol)	4-(5'-Hexyl-2,2'-bithiophen-5-carbonyloxy)-benzaldehyd
	157 mg (1.43 mmol)	Resorcin
	577 mg (6.38 mmol)	NaClO <sub>2</sub>
	396 mg (3.30 mmol)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
	100 ml	t-Butanol
	140 ml	H <sub>2</sub> O

Reinigung: Umkristallisiert aus Eisessig

Ausbeute: 210 mg (46.1 %), weißer Feststoff

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> M = 414.54 g/mol

Cr 190 N 260 Iso

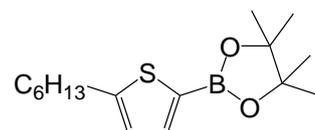
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 8.11 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.0, 2H, Ar-H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.9, 1H, Th-H), 6.77 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Th-H), 2.75 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-), 1.63 (m, 2H, Th-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.2 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.8 2-(5-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan

Zu einer Lösung von 2-Brom-5-hexylthiophen (10.9 g, 44 mmol)

in THF wird bei -80 °C eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (28.9 ml, 46 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung

wird 1 Stunde bei -80 °C gerührt. Nach dem Zutropfen von Triisopropylborat (9.1 g, 48 mmol) wird auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt. Das Pinacol (6.2 g, 53 mmol) wird hinzugefügt und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand in PE aufgenommen. Der verbleibende weiße Niederschlag wird abfiltriert und die resultierende Lösung über neutralem Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wird unter verminderetem Druck abdestilliert.



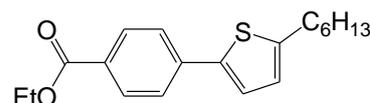
Ausbeute: 10.9 g (83.9 %), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>SB M = 294.26 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 7.44 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 2.83 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.66 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.31 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.7, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.9 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-phenylcarbonsäureethylester

Suzuki Kupplung  
erfolgte nach AAV  
3.3.6 – Variante A



Ansatz:	5 g (16.9 mmol)	2-(5-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	3.68 g (16.9 mmol)	<i>p</i> -Brombenzoesäureethylester
	0.78 g (0.67 mmol)	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	70 ml	Glyme
	50 ml	NaHCO <sub>3</sub> -Lösung

Reinigung: Flash-Chromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>, Umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH

Ausbeute: 4.6 g (86.0 %), gelbliche Kristalle

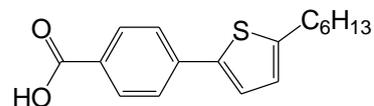
Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S M = 316.46 g/mol

Smp.: 64 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, J/Hz, 400MHz): δ = 7.99 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 6.76 (d, <sup>3</sup>J (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 4.35 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.81 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 7.6, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-), 1.68 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.4-1.3 (m, 9H, -CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.9, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 1.6.10 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-benzoesäure

In einer Mischung aus THF und Methanol wird 4-(5-Hexylthiophen-2-yl)-phenylcarbonsäureethylester (4.6 g,



14.5 mmol) gelöst und mit Kaliumhydroxid (0.82 g, 14.5 mmol) versetzt. Die Suspension wird bis zur Vollendung der Reaktion unter Rückfluss erhitzt (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Die Mischung wird mittels Rotationsverdampfers eingengt und mit Wasser versetzt. Unter Kühlung wird die Carbonsäure durch Ansäuern mit HCl ausgefällt.

Ausbeute: 2.31 g (55.1 %), weiße Nadeln

Analytik:  $C_{17}H_{20}O_2S$   $M = 288.40$  g/mol

Zersetzung ab 320 °C

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $J/Hz$ , 400MHz):  $\delta = 7.90$  (d,  $^3J$  (H,H) = 8.3, 2H, Ar-H), 7.52 (d,  $^3J$  (H,H) = 8.5, 2H, Ar-H), 7.20 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 6.75 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.5, 1H, Ar-H), 2.80 (t,  $^3J$  (H,H) = 7.6, 2H, Ar- $CH_2$ -), 1.67 (m, 2H, Ar- $CH_2-CH_2$ -), 1.33 (m, 6H, - $CH_2$ -), 0.90 (m, 3H, - $CH_3$ )

### 1.6.11 Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

Unter Argonatmosphäre werden Palladium(II)-chlorid (5 g, 28 mmol) und Triphenylphosphin (37 g, 141 mmol) in 350 ml DMSO vorgelegt und unter Erwärmen auf 140 °C vollständig gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird 15 min gerührt und anschließend schnell Hydrazin (5.5 ml, 175 mmol) unter Kühlung mittels Wasserbad dazugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit 2x200 ml abs. Ethanol und 2x200 ml abs. Dithylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

## 1.7 Liste der verwendeten Volumeninkremente nach IMMIRZI<sup>[56]</sup>

Element	Volumeninkrement [ $A^3$ ]
-H	6.9
>C<	11.0
>C=	13.7
=O	14
-O-	9.2
-F	12.8
Benzolring (nur C-Atome)	75.2

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. Tschierske für die Möglichkeit, dieses interessante Thema in seinem Arbeitskreis bearbeiten zu können, für die stets gewährte Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Für die Durchführung von Röntgenbeugungsuntersuchungen und die Diskussionen der Ergebnisse, sowie das Korrekturlesen des Manuskriptes danke ich ganz besonders Dr. M. Prehm. Ebenso danke ich Frau Dr. U. Baumeister für die Diskussion der Röntgenergebnisse.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Ungar und F. Liu, University of Sheffield, bedanke ich mich für die GISAXS Untersuchungen.

Für die Anfertigung der NMR-Spektren danke ich Dr. D. Ströhl und seinem Arbeitskreis. Mein Dank geht auch an Frau E. Neubauer für differentialkalorimetrische Untersuchungen sowie Frau R. Ziehn und Mitarbeiterinnen für ihre Bemühungen bei der Durchführung der Elementaranalyse.

Des Weiteren danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bei der Lösung von präparativen Problemen und natürlich auch für die schöne Zeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Schwester für die immerwährende Unterstützung und Martin für seine Geduld und hilfreichen, kritischen Anregungen.

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

---

Name, Vorname	Geese, Karina
Geburtsdatum	11. Oktober 1981
Geburtsort	Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### Schulausbildung

---

1988 – 1992	POS Bernard Koenen in Halle
1992 – 2000	Gymnasium Albert Schweitzer in Halle
07/2000	Abitur, „gut“

### Freiwilliges Soziales Jahr

---

09/2000 – 08/2001	Freiwilliges Soziales Jahr im Behinderten-Wohnheim der Stiftung „Samariterherberge“ Horburg
-------------------	---

### Studium

---

10/2001 – 9/2004	Grundstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/2004	Vordiplom, „gut“
10/2004 – 08/2005	Hauptstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
11/2006 – 10/2007	Diplomarbeit: „Synthese neuer Bent-Core Moleküle mit Thiophensegmenten“ Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske
10/2007	Diplom, „sehr gut“

### Auslandsaufenthalt

---

08/2005 – 07/2006	Studium im Rahmen des ERASMUS-Programmes an der Kungliga Tekniska Högskolan (KTH) in Stockholm (Schweden)
-------------------	---

### Promotion

---

seit 11/2007	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie, Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske
--------------	---

## Konferenzbeiträge

“Design of Nematogenic Bent-Core Mesogens”, K. Geese, M. Prehm, C. Tschierske, Poster P-15, 39. Arbeitstagung Flüssigkristalle 2011, Hamburg (Germany), **2011**, 30<sup>th</sup> March – 1<sup>st</sup> April

“Design of new lambda-shaped and umbrella-shaped molecules with nematic phases”, K. Geese, M. Prehm, C. Tschierske, Poster P-1.56, *23<sup>rd</sup> International Liquid Crystal Conference*, Krakow (Poland), **2010**, 11<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> July

“Bent-Core Mesogens with Thiophene Units”, K. Geese, M. Prehm, C. Tschierske, Poster P\_019, *12<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals*, Zaragoza (Spain), **2009**, 31<sup>st</sup> August – 4<sup>th</sup> September, **Winner of “Best Poster Award”** sponsored by the Journal of Material Chemistry of the Royal Society of Chemistry

“Design of New Bent-Core Molecules with Nematic Phases”, K. Geese, C. Keith, M. Prehm, A. Lehmann, C. Tschierske, Poster P20, 37. Arbeitstagung Flüssigkristalle, Stuttgart (Germany), **2009**, 1<sup>st</sup> – 3<sup>rd</sup> April

“Bent-Core Molecules with Lateral Chains“, Vortrag; 2<sup>nd</sup> Project Meeting, E. Majorana Centre, Erice, (Italy), **2008**, 25<sup>th</sup> – 27<sup>th</sup> October

## Publikation

“Bent-Core Mesogens with Thiophene Units”, K. Geese, M. Prehm, C. Tschierske, *J. Mater. Chem., The Royal Society of Chemistry*, **2010**, 20, 9658-9665

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle/Saale, den 12.04.2012

Karina Geese