

Neue X-förmige Bolapolyphile: Synthese und Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Dipl.-Chem. Helgard Ebert
geboren am 14. Juli 1984 in Halle (Saale)

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Tschierske
2. Gutachter: Prof. Dr. Torsten Hegmann

Tag der Verteidigung: 8. Dezember 2014

Abstract

The complex mesophase morphologies formed by X-shaped bolapolyphiles with two chemical incompatible lateral substituents have been well investigated in recent studies. Such compounds exhibit different types of lamellar, cubic and columnar phases, depending on the chain lengths, the volume ratio of the two lateral substituents and the length of the rigid central core. The columnar mesophases represent honeycomb-like arrays of polygonal cylinders, the interior of the cylinder cells can be identical or different.

In this work novel X-shaped bolapolyphiles have been synthesized. One serie of *p*-terphenyl derived bolaamphiphiles and one serie of oligo(phenyleneethynylene) derived bolapolyphiles are reported, where the length of both lateral chains (alkyl/semiperfluorinated alkyl chain or alkyl/alkyl) and the size of the polar headgroup has been modified.

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

These mesogens form a huge variety of thermotropic liquid crystalline phases such as nematic and smectic phases, columnar phases with different symmetry and shape of the cylinder cross section, cubic phases und crystalline lamellar phases.

Furthermore the oligo(phenyleneethynylene) derived bolapolyphiles were investigated with respect to their interaction with phospholipid membrans.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Prinzipien der mesomorphen Selbstorganisation	1
1.2	Thermotrope Eigenschaften von Bolapolyphilen	4
1.3	Membranmodifizierende Eigenschaften von Polyphilen	6
1.4	Motivation und Zielstellung	7
2	Allgemeiner Teil	10
2.1	Quarternäre Bolapolyphile mit <i>p</i> -Terphenyl-Grundgerüst An/m und Bn/m	10
2.1.1	Synthese	10
2.1.2	Mesomorphe Selbstorganisation	13
2.2	Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinylen)-Grundgerüst und zwei unterschiedlichen lateralen Substituenten Cn/m	48
2.2.1	Synthese	48
2.2.2	Mesomorphe Selbstorganisation	50
2.3	Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinylen)-Grundgerüst und zwei gleichen lateralen Alkylketten Cn	71
2.3.1	Synthese	71
2.3.2	Mesomorphe Selbstorganisation	73
2.4	Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinylen)-Grundgerüst und modifizierten polaren Kopfgruppen Dn/y , En/y , Fn/m/y und Gn/y	77
2.4.1	Synthese	77
2.4.2	Mesomorphe Eigenschaften	84
2.4.3	Membranmodifizierende Eigenschaften der Verbindungen C12 , C18 , D12/7 , E12/3 und 21.1	87
3	Zusammenfassung	90
4	Experimenteller Teil	98
4.1	Untersuchungsmethoden	98
4.2	Synthesen	99
4.2.1	Verwendete Chemikalien	100
4.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	102
4.3.1	WILLIAMSON-Veretherung I	102
4.3.2	WILLIAMSON-Veretherung II	102
4.3.3	WILLIAMSON-Veretherung III	103

4.3.4	SUZUKI-Kupplung	103
4.3.5	SONOGASHIRA-Kupplung	103
4.3.6	Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe	104
4.3.7	Abspaltung der Triisopropylsilylschutzgruppe	104
4.3.8	Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe	105
4.3.9	Hydrolytische Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen	105
4.3.10	Tosylierung	106
4.3.11	Synthese der semiperfluorierten Alkohole	106
4.3.12	Synthese der semiperfluorierten Alkylbromide	107
4.4	Synthese von 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B4/6	108
4.4.1	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1	108
4.4.2	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)benzol 6.1	109
4.4.3	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.1	109
4.4.4	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B4/6	110
4.5	Synthese von 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol C12	111
4.5.1	1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzol 13.2	111
4.5.2	4-[4-(Trimethylsilylethynyl)phenoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 8	112
4.5.3	4-(4-Ethynylphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 9	112
4.5.4	4-{4-[(4-Trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenoxymethyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 10	113
4.5.5	4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxymethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11	114
4.5.6	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl}phenylethynyl)benzol 14.2	114
4.5.7	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol C12	115
4.6	Synthese von 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12-tetraoxatridecyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol D12/4	117
4.6.1	4-Triisopropylsilyloxybrombenzol 15	117
4.6.2	1-Triisopropylsilyloxy-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 16	117
4.6.3	4-Ethynylphenoxytriisopropylsilan 17	118
4.6.4	1-[4-(Triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 18	119
4.6.5	[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]triisopropylsilan 19	119
4.6.6	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol 20.1	120

4.6.7	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis[4-(4-hydroxyphenylethynyl)phenylethynyl]benzol 21.1	121
4.6.8	3,6,9,12-Tetraoxatridecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat 22.1	121
4.6.9	3,6,9,12-Tetraoxatridecylbromid 23	122
4.6.10	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12-tetraoxatridecyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol D12/4	123
Literaturverzeichnis		124
Anhang		128

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
θ	Bragg-Winkel
a, b, c	Gitterparameter
I	Intensität
Ar-	Aryl-
bs	breites Singulett
calc.	kalkuliert
Col _{hex}	hexagonal kolumnare Phase
Col _{squ}	quadratisch kolumnare Phase
Col _{rec}	rechtwinklig kolumnare Phase
Cr _{Lam}	kristalline lamellare Phase
Cub	kubische Phase
Cr	kristalline Phase
d	Dublett
dd	Dublett eines Dublett
DSC	Differential scanning calorimetry
EE	Essigester
eq	Äquivalent
Et ₂ O	Diethylether
h, k	MILLERsche Indizes
h_{Zelle}	Höhe der Elementarzelle
Iso	isotrope Flüssigkeit
J	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
L_{Mol}	Moleküllänge
L_{Hex}	Kantenlänge Hexagon
L_{Rhox}	Kantenlänge Rhombus
M	Molmasse
M_x	Mesophase mit unbekannter Struktur
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol

N	nematische Phase
n_{Wand}	Anzahl der Moleküle pro Wand
n_{Zelle}	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle
$n_{\text{Zelle,flü}}$	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle (Flüssigkeit)
$n_{\text{Zelle,krist}}$	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle (Kristall)
POM	optische Polarisationsmikroskopie
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluensulfonat
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle (10% wt Pd)
R _H	Alkyl-
R _F	Semiperfluoralkyl-
SAXS	Small angle x-ray scattering
SmA	smektische Phase
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
THF	Tetrahydrofuran
V_{Mol}	Molekülvolumen
V_{Zelle}	Volumen der Elementarzelle
Verb.	Verbindung
WAXS	Wide angle x-ray scattering
XRD	X-ray diffraction
An/m, Bn/m, Cn/m, Cn, D12/y, E12/y, F12/6/y, G12/y	im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Zielverbindungen
1, 2, 3,...	im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Zwischenverbindungen
an/m, bn/m, cn/m	im Rahmen der Diplomarbeit und der Arbeiten von R. KIEFFER dargestellte Zielverbindungen

1 Einleitung und Motivation

1.1 Prinzipien der mesomorphen Selbstorganisation

Der flüssigkristalline Zustand (LC Phase) stellt eine Besonderheit im Phasenverhalten organischer Moleküle dar. Neben der breiten Anwendung in Displays (*LCDs*) moderner elektronischer Geräte (z.B. Smartphones, Tabletcomputer) stellen Flüssigkristalle auch ein ausgezeichnetes System zur Untersuchung der grundlegenden Mechanismen von Selbstorganisation und Selbstaggregation dar und sind damit fester Bestandteil der supramolekularen Chemie. Die Selbstaggregation bezeichnet dabei den Prozess der reversiblen und spontanen Ausbildung von Überstrukturen mittels nicht-kovalenter Bindungen. Die Überstrukturen, definierte Assoziate mehrerer Moleküle, werden dabei von eher schwachen Wechselwirkungskräften wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, koordinativen Bindungen, π -Stacking und Van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten. Dies ermöglicht den Zugang zu Strukturen, deren Größe und Komplexität weit über die von synthetisch zugänglichen organischen Molekülen hinausgeht. Komplexere und größere, aber ebenfalls auf Selbstaggregation beruhende Systeme finden sich zahlreich in der Natur (z. B. Sekundär- und Tertiärstruktur der DNA, Proteinfaltung). Die detaillierte Untersuchung von Flüssigkristallen kann somit in Form eines vereinfachten Modellsystems zum besseren Verständnis der Organisation in biologischen Systemen beitragen [1]. Aktuelle Forschungsschwerpunkte auf dem Gebiet der Flüssigkristalle sind z. B. die Anwendung von scheibenförmigen LCs als organische Halbleiter in Feld-Effekt Transistoren und in der Photovoltaik [2], die Organisation von Nanopartikeln in dreidimensionalen Strukturen für die Anwendung als photonische Materialien und Metamaterialien [3, 4], ionische LCs [5] und Chiralität und Symmetriebruch bei bent-core Mesogenen [6].

Die flüssigkristallinen Phasen werden im Falle der thermotropen LC Phasen (Ausbildung in der reinen Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur) zwischen der kristallinen und fluiden Phase beobachtet und vereinen Eigenschaften beider Phasen. Neben den thermotropen LC Phasen gibt es mit den lyotropen Mesophasen eine weitere Klasse von flüssigkristallinen Systemen. Hier wird die LC Phase durch Zusatz einer zweiten Komponente, meistens eines Lösungsmittels, zur reinen Substanz induziert. Während in einer Flüssigkeit keinerlei Fernordnung zwischen den einzelnen Molekülen besteht, weisen diese im flüssigkristallinen Zustand immer eine Orientierungsfernordnung und/ oder Positionsfernordnung auf [7]. Es wird z.B. bei nematischen Phasen (N) ausschließlich eine Orientierungsfernordnung beobachtet, bei smektischen Phasen (Sm) eine Positionsfernordnung in

einer Raumrichtung und bei kolumnaren Phasen (Col) in zwei Raumrichtungen (2D-Struktur) (Abb. 1).

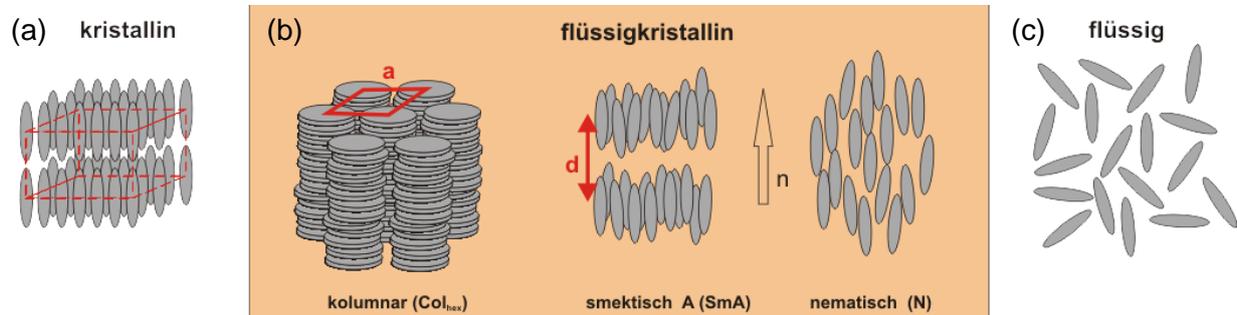


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Anordnung der Moleküle (a) im Kristallgitter, (b) in einer hexagonalen kolumnaren Phase von Diskoten, smektischen und nematischen Phase von Kalamiten, (c) in der Flüssigkeit.

Hervorgerufen durch die Orientierungs- und Positionsfernordnung beobachtet man analog zur kristallinen Phase eine Anisotropie (Richtungsabhängigkeit) verschiedener physikalischer Eigenschaften. Als besonders wichtig für die Beurteilung von LC Phasen soll hier die optische Anisotropie, die Doppelbrechung, erwähnt werden. Diese resultiert aus den unterschiedlichen Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Polarisierung und Ausbreitungsrichtung des eingestrahnten Lichtes und wird bei fast allen Flüssigkristallen beobachtet. Trotz des Vorhandenseins einer Orientierungs- und Positionsfernordnung in LC Phasen handelt es sich um hochmobile und fluide Systeme, da die Moleküle nicht auf festen Gitterplätzen verankert sind, sondern innerhalb der LC Phasen Rotations- und Translationsbewegungen ausführen können.

Das Bestreben der einzelnen Moleküle (Mesogene) zur Selbstorganisation und Ausbildung einer LC Phase kann verschiedene Ursachen haben. Die Formanisotropie führt bei stäbchen-(kalamitischen), scheiben-(diskotischen) und bananenförmigen Molekülen durch Minimierung des freien Volumens und Maximierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu einer Vorzugsorientierung parallel zueinander und damit zur Ausbildung unterschiedlicher LC Phasen. Auch der amphiphile Charakter eines Moleküls fördert die Ausbildung von LC Phasen, wobei der Begriff der Amphiphilie sich nicht im klassischen Sinne auf unterschiedliche Polaritäten beschränken muss (hydrophil-hydrophob) sondern sich allgemein auf die kovalente Verknüpfung zweier chemisch inkompatibler Segmente in einem Molekül erweitern lässt. Dieses Konzept schließt den amphiphilen Charakter von Molekülen mit rigiden und flexiblen Segmenten und Alkyl- und Perfluoralkylketten mit ein, da auch hier eine solche Anordnung der Moleküle angestrebt wird, die eine Segregation der unterschiedlichen Segmente in diskrete Mikrodomänen ermöglicht.

Durch gezielte Kombination der beiden Konzepte Formanisotropie und Amphiphilie können neue Polyphile entworfen werden. Polyphile umfassen hierbei Moleküle und Makromoleküle, welche aus mehr als nur zwei inkompatiblen Einheiten bestehen. Man kann zwischen niedermolekularen und polymeren Polyphilen unterscheiden. Niedermolekulare Polyphile (Blockmoleküle) mit nichtlinearer Topologie und kompetitiver Verknüpfung der inkompatiblen Segmente wurden im Arbeitskreis von C. TSCHIRSKE entwickelt und führten zu neuen Organisationsformen thermotroper flüssigkristalliner Phasen mit bis dahin unerreichter Komplexität [8, 9]. Besonders gut untersucht sind dabei T- und X-förmige Polyphile, welche im Kern aus einer rigiden und linearen Zentraleinheit bestehen und terminal und lateral mit flexiblen und zueinander inkompatiblen Gruppen funktionalisiert sind (Abb. 2). T-förmige Polyphile besitzen dabei lediglich einen lateralen Substituenten, während bei X-förmigen Polyphilen zwei laterale Substituenten auf entgegengesetzter Seite der rigiden Zentraleinheit angeknüpft sind. Durch die Art der Anknüpfung der polaren Gruppe unterscheidet man zusätzlich zwischen facialen Polyphilen (laterale Position der polaren Gruppe) und Bolaamphiphilen (terminale Position zweier polarer Gruppen). Im Falle der polymeren Polyphile (z. B. Triblockcopolymeren) führt dies, in Abhängigkeit von der Art ihrer Verknüpfung, ebenfalls zu neuen komplexen Morphologien [10, 11], wobei die Komplexität der selbstorganisierten Überstrukturen von niedermolekularen und polymeren Polyphilen aus der Konkurrenz der Selbstorganisation der einzelnen unverträglichen Segmente zueinander resultiert.

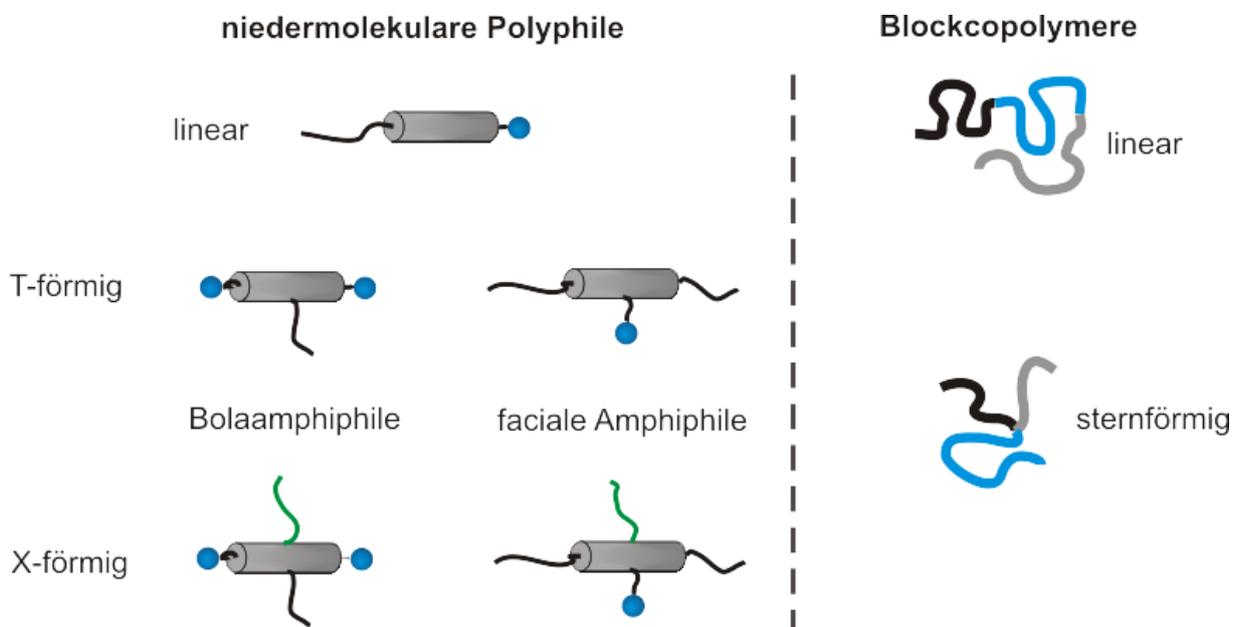


Abbildung 2: Beispiele für niedermolekulare und polymere Polyphile.

1.2 Thermotrope Eigenschaften von Bolapolyphilen

Im Folgenden soll ein Überblick über die vielfältigen Mesophasen, welche bei Bolapolyphilen beobachtet werden können, vermittelt werden. Dabei soll mit den T-förmigen Bolapolyphilen begonnen werden, wo aus früheren Arbeiten im Arbeitskreis von C. TSCHIERKE ein großer Pool an Verbindungen vorliegt [8, 12, 9, 13, 14]. Die untersuchten Mesogene haben alle ein rigides aromatisches Grundgerüst (Biphenyl, *p*-Terphenyl, Tolan), zwei terminale polare Glycerol-Kopfgruppen und einen hydrophoben lateralen Substituenten (Alkyl- oder Semiperfluorketten). In Abhängigkeit vom Volumen der lateralen Kette und der Länge der rigiden Einheit werden die in Abbildung 3 dargestellten Mesophasen ausgebildet. Bei sehr kurzen lateralen Alkylketten werden analog zu den calamitischen Molekülen smektische Phasen (SmA) beobachtet (Abb. 3 (a)). Die geringfügige Verlängerung der lateralen Substituenten führt zur Bildung von diskreten Mikrodomänen innerhalb der Schichtstruktur, welche mit den Alkylketten gefüllt sind, hervorgerufen durch eine beginnende Segregation der flexiblen und rigiden Segmente. Diese Mesophasen sind stark gestörte smektische Phasen (SmA⁺), in denen die lateralen Ketten in Domänen separiert sind, welche in den Schichten keine Ordnung oder nur eine Nahordnung einnehmen (Abb. 3 (b)). Vergrößert man das Volumen des lateralen Substituenten weiter, werden anstatt der Schichtstrukturen kolumnare Zylinderphasen unterschiedlicher Symmetrie ausgebildet (Abb. 3 (c)-(j)). Bei diesen Phasen handelt es sich um Wabenstrukturen, wo die rigiden aromatischen Einheiten parallel zueinander und senkrecht zur Zylinderlängsachse angeordnet sind und die Zylinderwände darstellen. An den Ecken der Zylinder (= Kolumnen) sind die Moleküle über Wasserstoffbrücken der Glycerol-Kopfgruppen verknüpft und fixiert. Im Innenraum der Zylinder befinden sich die lateralen Alkylketten. Durch diese Anordnung wird die Segregation der rigiden, flexiblen und polaren Segmente in eigene Domänen gewährleistet. Eine Verlängerung des lateralen Substituenten kann innerhalb der Wabenstruktur durch Vergrößerung des Zylinderquerschnitts sehr gut kompensiert werden, was zu einer unglaublichen Vielfalt von Wabenstrukturen führt. Es schließen sich unmittelbar an die SmA⁺ Phase Wabenstrukturen mit rhombischem Zylinderquerschnitt an. Die Querschnittsflächen werden in der Sequenz Quadrate → Pentagons → Hexagons zunehmend größer um dem steigenden Raumbedarf der Alkylketten gerecht zu werden. Darauf folgen Wabenstrukturen, wo die Kanten der Zylinder jetzt teilweise aus zwei kopfgruppenverknüpften Molekülen bestehen (Abb. 3 (h), (i)). Erst bei sehr voluminösen Semiperfluoralkylsubstituenten bzw. verzweigten Ketten beobachtet man den Übergang zu lamellaren Schichtstrukturen, wo Schichten aus lateralen Ketten und Aromaten plus Glycerolkopfgruppen alternieren. In Abhängigkeit des Ordnungsgrades der rigiden aromatischen Einheiten innerhalb ihrer Schicht unterscheidet man hier lamellare Phasen ohne Ordnung (Lam_{iso}), mit Orientierungsordnung (Lam_N) und mit zusätzlicher Positionsfernordnung in den Schichten (Lam_{Sm}) (Abb. 3 (k), (l), (m)). Bei

Einfarbparkettierung. Eine interkolumnare Segregation führt zu einer Zweifarb- bzw. Mehrfarbparkettierung. Bei Anknüpfung zweier lateraler Substituenten steigt außerdem das Gesamtvolumen der Ketten, was sich in den sehr großen Zylinderquerschnitten niederschlägt.

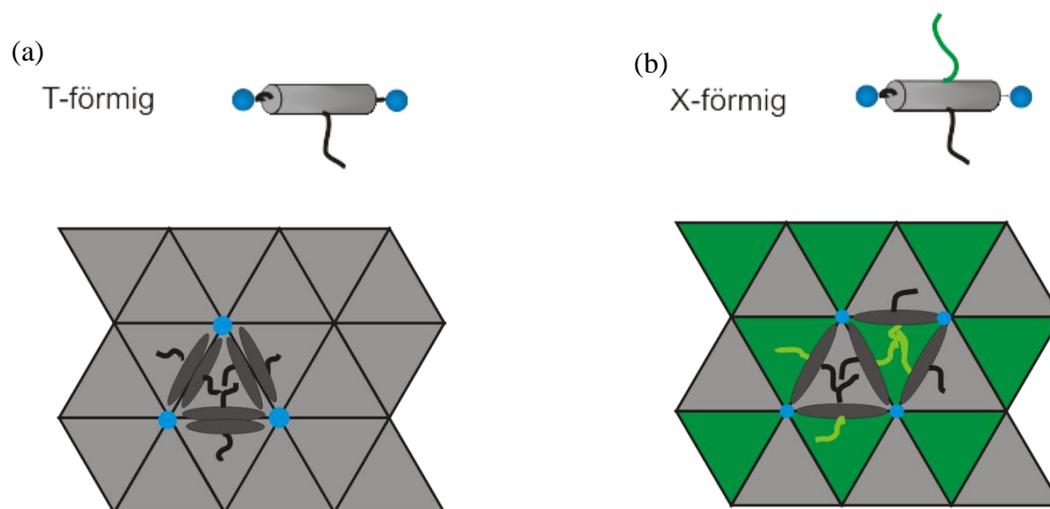


Abbildung 4: Parkettierungsmöglichkeiten bei kolumnaren Wabenstrukturen, (a) Einfarbparkettierung bei T-förmigen Bolapolyphilen, (b) Zweifarbparkettierung bei X-förmigen Bolapolyphilen.

Neben der Variation der lateralen Ketten (Art und Länge) wurde auch schon untersucht, welchen Einfluss eine Verlängerung des aromatischen Grundgerüsts auf das Mesophasenverhalten hat. Es wurden von B. GLETTNER und C. NÜRNBERGER X-förmige Bolapolyphile mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst unterschiedlicher Länge und zwei chemisch inkompatiblen lateralen Substituenten (Alkyl/Perfluoralkyl und Carbosilan/Perfluoralkyl) synthetisiert [18, 19]. Diese Modifizierung führt unter anderem zu verschiedenen hochkomplexen Wabenstrukturen mit Zwei- und Mehrfarbparkettierung und zu erstmalig beobachteten dreieckigen Zylinderquerschnitten [20, 21, 22].

1.3 Membranmodifizierende Eigenschaften von Polyphilen

Neben der Ausbildung von thermotropen und lyotropen Mesophasen ist auch die Fähigkeit von Polyphilen zur Wechselwirkung mit Phospholipiden und Modifikation von Phospholipidmembranen von großem aktuellem Interesse. Besonders interessieren hier Aspekte der Stabilisierung, Destabilisierung, Kompartimentierung, Poren- und Kanalbildung. Zur Struktur von niedermolekularen Polyphilen, welche membranmodifizierende Eigenschaften besitzen, existieren verschiedene Ansätze. Hier sollen einige vorgestellt werden, wo neben der Polyphilie auch die rigide und lineare Struktur des Rückgrates eine entscheidende Rolle spielt (Abb. 5). So wurden von MATILE et al. Oktaphenylen-Stäbchen zur Erzeugung von Membrankanälen genutzt **I** [23]. Ein anderes Konzept wurde von FYLES

et al. mit membrandurchspannenden Oligoestern und rigider aromatischer Tolaneinheit verfolgt **II** [24]. Längere 1,4-Bis-(4-phenyl-ethynyl)benzol Einheiten wurden von KINBARA et al. in lineare Multiblockmoleküle mit Oligo(ethylenoxid)-Endketten eingebaut **III** und **IV** [25].

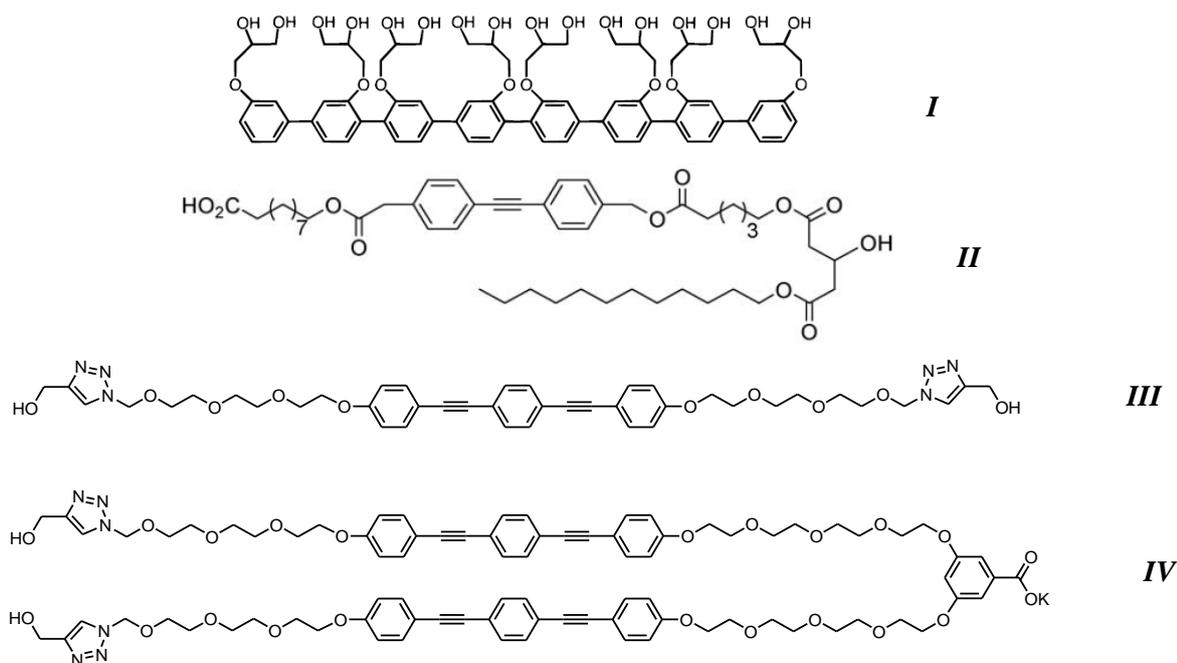


Abbildung 5: Membrandurchspannendes faciales Polyphil (Verb. **I**) und Bolaamphiphile mit rigiden molekularen Stäbchen (Verb. **II-IV**) [23, 24, 25].

Auch bei polyphilen Polymeren (z.B. PIB-PEO Blockcopolymeren) wurden bereits membranmodifizierende Wirkungen (Stabilisierung, Destabilisierung, Kompartimentbildung) nachgewiesen [26].

1.4 Motivation und Zielstellung

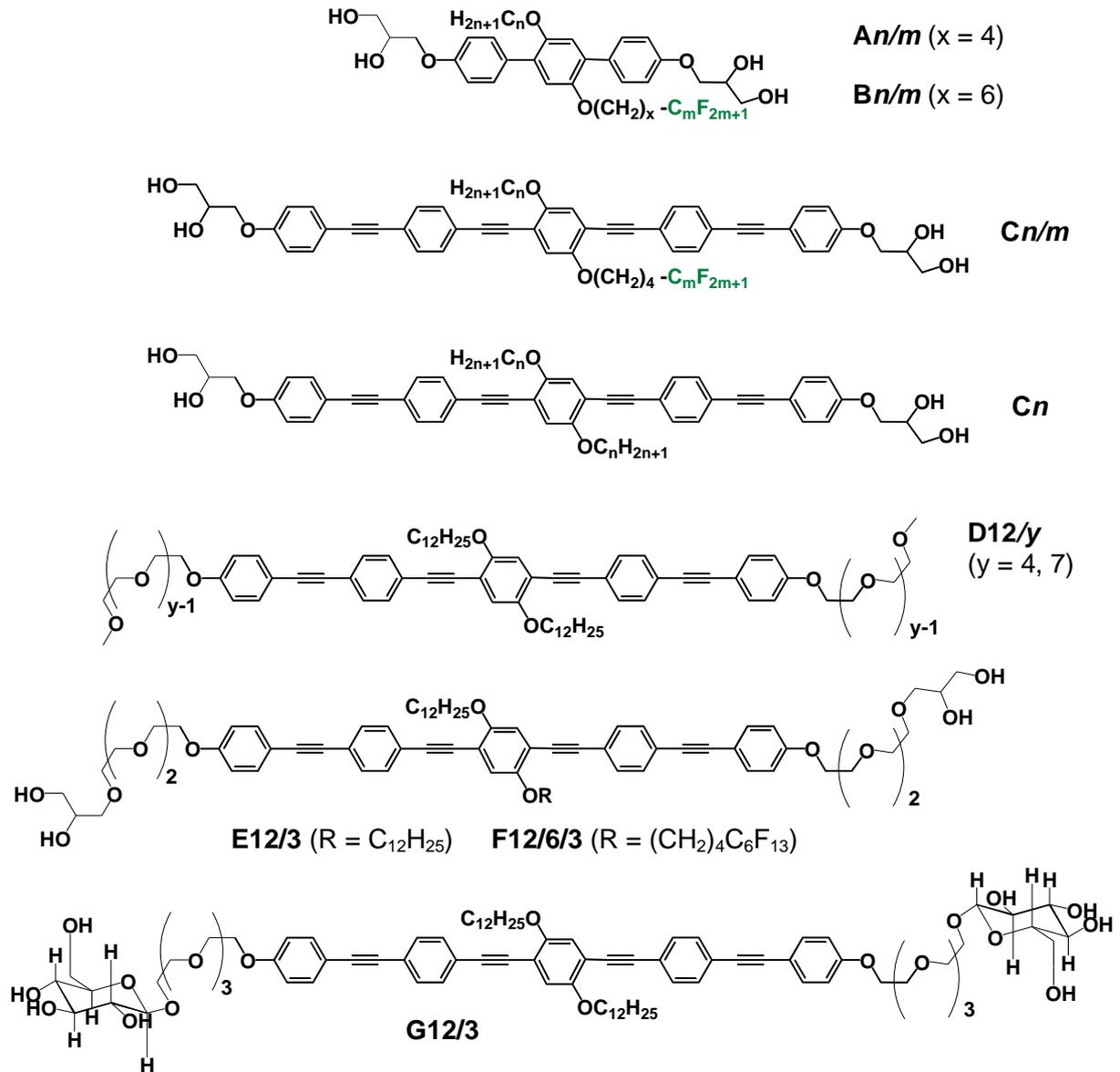
Im ersten Teil der Arbeit sollen aufbauend auf eigenen früheren Arbeiten und den Arbeiten von R. KIEFFER, B. GLETTNER und C. NÜRNBERGER X-förmige Bolapolyphile dargestellt werden, um ein ähnlich detailliertes Bild der Einflüsse der lateralen Substituenten auf die Mesophasenarchitektur wie bei den T-förmigen Bolapolyphilen zu erhalten. Es werden einerseits X-förmige Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst, Glycerol-Kopfgruppen, lateraler Alkylkette und lateraler

Semiperfluoralkylkette synthetisiert, wobei die Länge beider Substituenten variiert werden soll. Dabei werden sowohl Verbindungen mit $(\text{CH}_2)_6$ -Alkylspacer (**Bn/m**) als auch analoge mit kürzerem $(\text{CH}_2)_4$ -Alkylspacer (**An/m**) in der Semiperfluoralkylkette dargestellt um systematisch untersuchen zu können, inwieweit die Länge des Alkylspacers das Mesophasenverhalten mit beeinflusst. Andererseits werden Bolapolyphile mit längerem Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst, Glycerol-Kopfgruppen, lateraler Alkylkette und lateraler Semiperfluoralkylkette synthetisiert (**Cn/m**). Hier liegt der Fokus vor allem auf Verbindungen mit großem Perfluoranteil in der lateralen Kette ($\text{C}_{12}\text{F}_{25}$), da bei Bolapolyphilen mit langen Semiperfluoralkylketten erfahrungsgemäß ein sehr komplexes Mesophasenverhalten beobachtet wird [21].

Im zweiten Teil der Arbeit sollen gezielt Polyphile entworfen werden, deren Struktur eine gute Wechselwirkung mit Phospholipidmodellmembranen verspricht. Da bei den Oligo(phenylenethinyl)-en **Cn/m** die Länge der rigiden aromatischen Einheit (~ 3.0 nm) sehr gut mit der Länge des hydrophoben Teils einer Phospholipiddoppelmembran aus z. B. DPPC übereinstimmt, wird dieses Grundgerüst als rigides Rückgrat der zu synthetisierenden Moleküle dienen. Zunächst werden die Verbindungen **Cn** mit zwei Alkylketten synthetisiert, was eine gute Mischung der lateralen Substituenten mit den Alkylketten der Phospholipide verspricht. Die Länge der Alkylkette wird mit $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ so gewählt, dass sie bei einer Anordnung parallel zur aromatischen Einheit nicht in die Bereiche der Glycerol-Kopfgruppen hineinreicht aber ausreichend lang für zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Bereich der Membran ist. Zusätzlich soll die polare Kopfgruppe bei gleichem aromatischen Grundgerüst und lateralen Substituenten stark vergrößert werden, um eine bessere Wasserlöslichkeit und Interaktion mit den polaren Kopfgruppen der Phospholipide zu erreichen. Außerdem sollte durch die großen hydrophilen Gruppen die Möglichkeit zur Ausbildung lyotroper Mesophasen mit Wasser geschaffen werden. Es sollen die Verbindungen **D12/y** mit Oligo(ethylenoxid)-Ketten, die Verbindungen **E12/3** und **F12/6/3** mit Glycerol-terminierten Oligo(ethylenoxid)-Ketten und die Verbindung **G12/3** mit Glucopyranosid-terminierten Oligo(ethylenoxid)-Ketten synthetisiert werden.

Zur Aufklärung des Mesophasenverhaltens werden alle Verbindungen mittels optischer Polarisationsmikroskopie (*POM*), *differential scanning calorimetry* (*DSC*) und Röntgenbeugung im Weitwinkel- (*WAXS*) und Kleinwinkelbereich (*SAXS*) untersucht. Details zu den Untersuchungsmethoden finden sich im experimentellen Teil unter 4.1. Weiterhin werden von G. UNGAR et. al. bei einigen Verbindungen zusätzlich Pulveraufnahmen mit Synchrotron-Strahlenquelle durchgeführt und mit diesen Daten die Elektronendichtekarten rekonstruiert [27]. Vereinzelt soll auch *GISAXS* (*grazing incidence small angle x-ray scattering*) zur Strukturaufklärung genutzt werden, um Aufnahmen an orientierten Proben zu erhalten. Durch Auswertung der

Röntgenbeugungsexperimente können sowohl der Typ und die Symmetrie der Mesophase als auch die dazugehörigen Gitterparameter bestimmt werden.



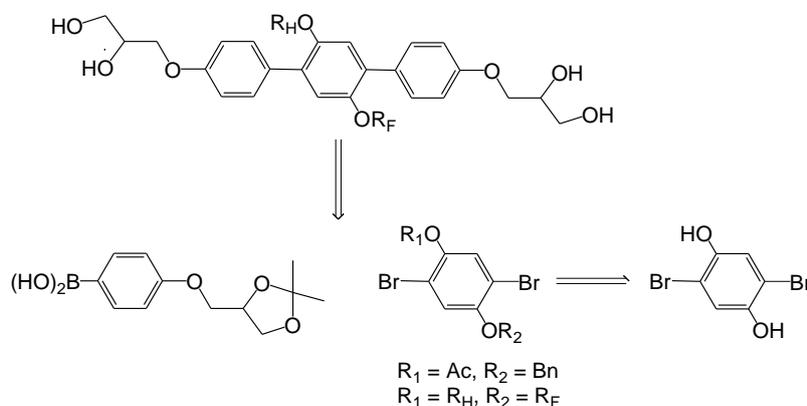
Schema 1: Strukturformeln der zu synthetisierenden Zielverbindungen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Quarternäre Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst An/m und Bn/m

2.1.1 Synthese

Eine Retrosynthese der quarternären Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst ist in Schema 2 dargestellt. Der Schlüsselschritt ist die zweifache SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion eines 2,5-Dibromhydrochinonethers und einer Glycerol funktionalisierten Benzolboronsäure (Schema 2). Je nach Problemstellung kann die Einführung der verschiedenen lateralen Substituenten (R_H / R_F) vor dem Aufbau des Terphenyl-Grundgerüsts durch entsprechende Derivatisierung des 2,5-Dibromhydrochinons oder danach durch Derivatisierung der *p*-Terphenyl-2'-ole erfolgen. Der Einsatz von Schutzgruppen ermöglicht die Einbringung der Alkyl- bzw. Semiperfluoralkylketten an unterschiedlichen Punkten der Syntheseroute. Im Weiteren werden die in dieser Arbeit durchgeführten Syntheseschritte detaillierter beschrieben.

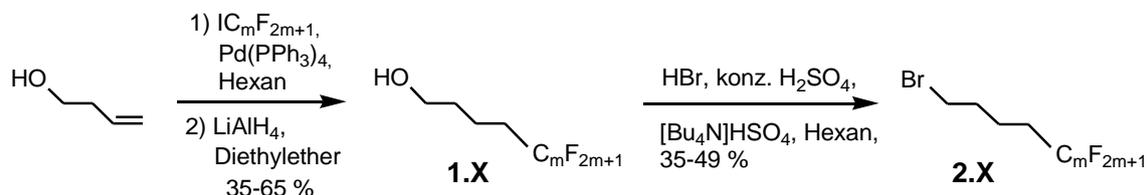


Schema 2: Retrosynthese der quarternären Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst.

2.1.1.1 Synthese der semiperfluorierten ω -Bromalkane 2.X

Die semiperfluorierten ω -Bromalkane sind in einer Zweistufenreaktion zugänglich (Schema 3). Die kommerziell erhältlichen Perfluoriodalkane werden unter inerten Bedingungen in einer Pd^0 -katalysierten Radikaladdition an But-3-en-1-ol addiert und das entstehende Zwischenprodukt ohne

weitere Reinigung mit Lithiumaluminiumhydrid dehalogeniert. Die entstehenden semiperfluorierten Alkohole (**1.X**) werden chromatographisch gereinigt und anschließend mit Bromwasserstoffsäure unter Phasentransferbedingungen in die entsprechenden semiperfluorierten ω -Bromalkane überführt (**2.X**) [28].

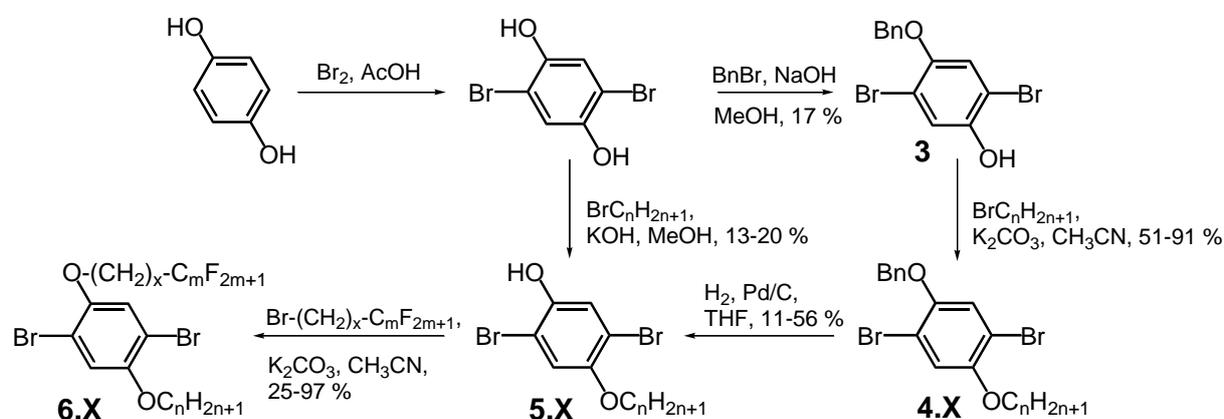


Schema 3: Synthese der semiperfluorierten ω -Bromalkane **2.X**.

2.1.1.2 Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X**

Die 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X** sind durch die in Schema 4 abgebildete Reaktionssequenz darstellbar [29]. Dazu wird zunächst Hydrochinon mit elementarem Brom in Eisessig zum 2,5-Dibromhydrochinon umgesetzt [30]. Die anschließende Veretherung einer der beiden Hydroxygruppen zum Alkylether kann prinzipiell über zwei verschiedene Varianten erfolgen. Bei Variante A wird zunächst eine der beiden Hydroxygruppen als Benzylether geschützt [31]. Dazu wird 2,5-Dibromhydrochinon mit äquimolaren Mengen Natriumhydroxid und Benzylchlorid in Methanol als Lösungsmittel umgesetzt. Die anschließende wässrige Aufarbeitung erfolgt unter sauren Bedingungen um sicher zu stellen, dass die freie Hydroxygruppe bei der Extraktion nicht deprotoniert vorliegt und das Produkt in der wässrigen Phase verbleibt. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Monofunktionalisierung handelt, entsteht trotz der gewählten Reaktionsbedingungen (kurze Reaktionszeit, äquimolare Mengen) eine nicht unerhebliche Menge des dibenzylierten Produktes neben dem gewünschten monobenzylierten Produkt **3**, weshalb das Rohprodukt im Anschluss chromatographisch gereinigt werden muss und die Ausbeute weit unter 50 % liegt. Im nächsten Schritt erfolgt die Einbringung des ersten lateralen Substituenten, in der Regel die einfacher zugängliche und billigere Alkylkette, durch Veretherung der ungeschützten Hydroxygruppe nach WILLIAMSON mit 1-Bromalkan und K_2CO_3 als Base zum gewünschten Produkt **4.X**. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus einem unpolaren Lösungsmittel. Vor allem bei der Veretherung mit Alkylbromiden hoher Molmasse liefert diese Methode nahezu quantitative Ausbeuten, was unter anderem auf die gute Kristallisierbarkeit zurückzuführen ist. Anschließend wird die Benzylschutzgruppe hydrogenolytisch mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator abgespalten [32]. Das entstehende Phenol **5.X** wird chromatographisch und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Reaktion

verläuft meist nur mit schlechten Ausbeuten (< 20 %). Deshalb wurde für die Anknüpfung kurzer Alkylketten im Laufe der Arbeit die alternative Darstellungsvariante 2 gewählt. Hier erfolgt die Monoveretherung des 2,5-Dibromhydrochinons direkt mit dem entsprechenden 1-Bromalkan und Natriumhydroxid in äquimolaren Mengen. Obwohl bei dieser Reaktion wie bei vielen Monofunktionalisierungen die Bildung des entsprechenden disubstituierten Produktes auf Kosten der Ausbeute nicht vollständig unterdrückt werden kann, bietet die Reduzierung von drei auf einen Reaktionschritt eindeutig Vorteile. Variante 2 ist bei vergleichbaren Ausbeuten an Phenol **5.X** zeitsparender und kostengünstiger. Die folgende Reaktion der Phenole **5.X** mit einem semiperfluorierten ω -Bromalkan **2.X** unter den angegebenen Bedingungen liefert die unterschiedlich substituierten 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X** in guten Ausbeuten.

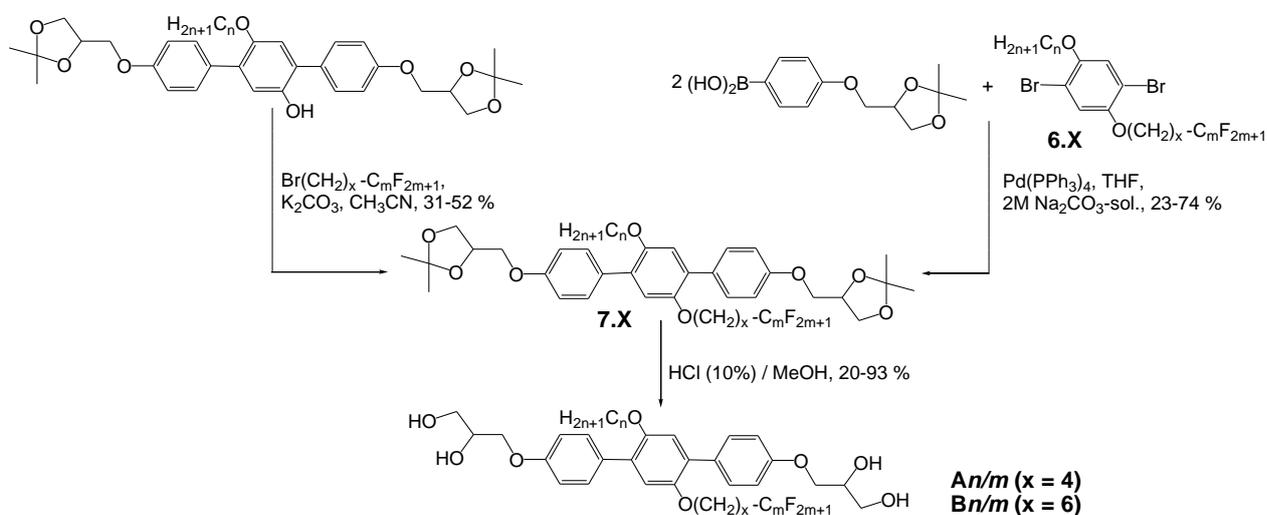


Schema 4: Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X**.

2.1.1.3 Synthese der 5'-Alkyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropoxy)-2'-semiperfluoralkyloxy)-*p*-terphenyle **An/m** und **Bn/m**

Die Darstellung der Verbindungen **An/m** und **Bn/m** kann auf zwei verschiedenen Synthesewegen erfolgen, welche beide in Schema 5 dargestellt sind. Für die Synthese der Verbindungen **An/m** konnte überwiegend (ausgenommen **A22/10**, **A8/12**, **A6/12** und **A4/12**) auf die von ROBERT KIEFFER synthetisierten *p*-Terphenyl-2'-ole als Ausgangsstoffe zurückgegriffen werden [15]. Diese werden nach Variante 1 mit einem semiperfluorierten ω -Bromalkan **2.X** unter den üblichen Bedingungen verethert. Die entstehenden disubstituierten *p*-Terphenyle **7.X** werden mittels fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: Chloroform oder Chloroform/Petrolether V/V 2:1) und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol gereinigt. Die Verbindungen **Bn/m**, **A22/10**, **A8/12**, **A6/12** und **A4/12** werden aus den entsprechenden 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X** nach Variante 2 dargestellt. Der Aufbau des *p*-Terphenyl-Grundgerüsts erfolgt über eine Palladium(0)-katalysierte Suzuki-

Kreuzkupplungsreaktion [33]. Dazu werden 2.4 Äquivalente Arylboronsäure (aus früheren Arbeiten vorhanden), ein Äquivalent 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X** und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in Tetrahydrofuran gelöst und mit 2M Na₂CO₃-Lösung unter Rückfluss erhitzt [34]. Die Reinigung erfolgt mittels fließkraftvermittelter Chromatographie mit n-Hexan/Chloroform V/V 2:1 als Eluent und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol. Im gemeinsamen zweiten Schritt der Synthesesequenz werden die Isopropylidenschutzgruppen der Verbindungen **7.X** hydrolytisch im System MeOH/HCl abgespalten. Die Reinheit und Identität der Zielverbindungen **An/m** und **Bn/m** wird mittels NMR-Spektroskopie, Dünnschichtchromatographie und HR-ESI-MS überprüft.

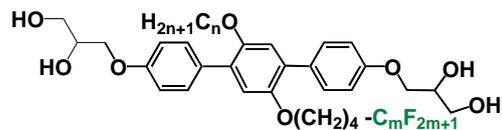


Schema 5: Synthese der Terphenyle **An/m** und **Bn/m** mit zwei unterschiedlichen lateralen Substituenten.

2.1.2 Mesomorphe Selbstorganisation

Eine Übersicht über die Umwandlungstemperaturen und –enthalpien, Phasentypen und Gitterparameter der Verbindungen **An/m** gibt Tabelle 1a. Eine graphische Darstellung dieser Daten zeigt Abbildung 6.

Tabelle 1a: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungsenthalpien und Gitterparameter der Verbindungen A_n/m a)



n	m	Verb.	T [°C] ΔH [kJ/mol]	Gitterparameter [nm]
4	12	A4/12	cr 138 (Col _{hex} /p6mm 128) iso 43.0 0.6	-
6	12	A6/12	M ₁ 96 Col _{hex} /p6mm 113 iso 1.6 1.1	$a_{\text{hex}} = 4.96$
8	12	A8/12	cr 84 M ₂ 92 Col _{squ} /p4gm 105 Col _{hex} /p6mm 114 iso 7.1 2.1 1.8 0.9	$a_{\text{hex}} = 4.08$ $a_{\text{squ}} = 9.06$
12	12	A12/12	cr 92 Col _{squ} /p4gm 119 Col _{hex} /p6mm 128 iso 2.0 1.8 2.2	$a_{\text{hex}} = 4.08$ $a_{\text{squ}} = 9.17$
14	12	A14/12	cr 44 Col _{squ} /p4gm 118 iso 3.0 3.7	$a_{\text{squ}} = 9.28$
16	12	A16/12	Cr _{Lam} 56 cr ₂ 91 Col _{rec} /p2gg 113 iso 4.4 11.8 3.9	$a = 27.8, b = 11.4$ $d = 5.65$
18	10	A18/10	cr 40 Col _{hex} /p6mm 101 iso 2.6 3.9	$a_{\text{hex}} = 6.91$
18	12	A18/12	Cr _{Lam} 99 Col _{rec} /p2gg 108 iso 16.7 2.3	$a = 28.03, b = 11.64$ $d = 5.74$
20	10	A20/10	cr 48 Col _{hex} /p6mm 98 iso 5.7 3.1	$a_{\text{hex}} = 6.94$
20	12	A20/12	Cr _{Lam} 104 Cub/I4 ₁ 32 110 iso 16.5 2.7	$a_{\text{cub}} = 8.70$ $d = 5.80$
22	10	A22/10	cr 30 Cub/I4 ₁ 32 103 iso 14.6 3.2	$a_{\text{cub}} = 8.88$

a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min), M – unbekannte Mesophase.

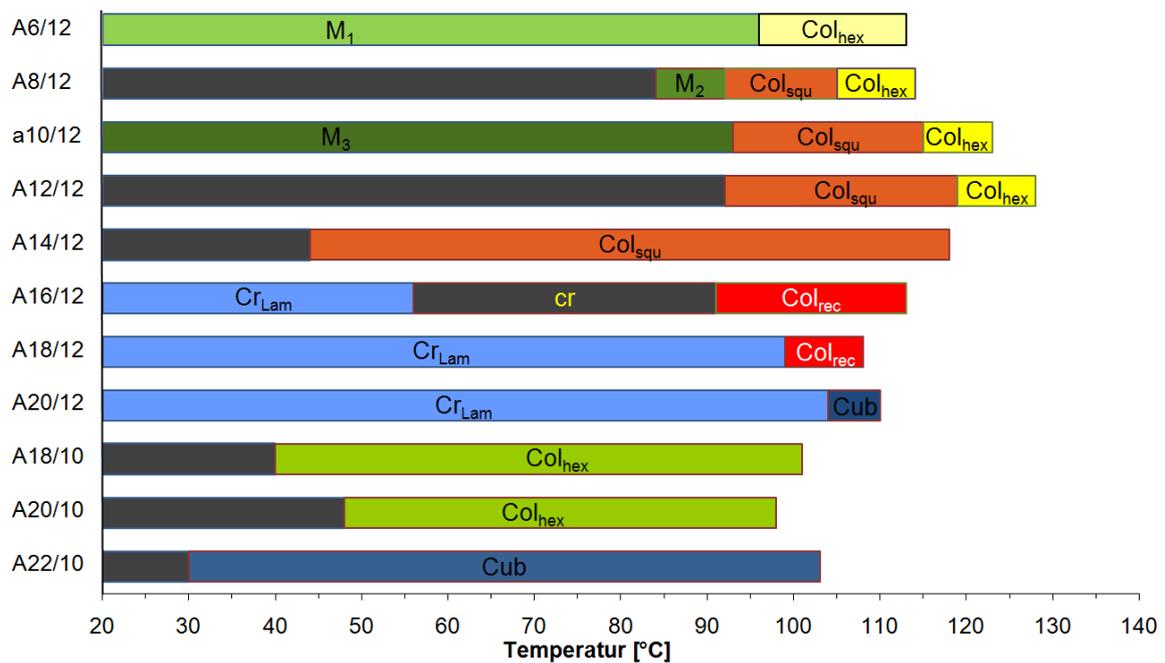
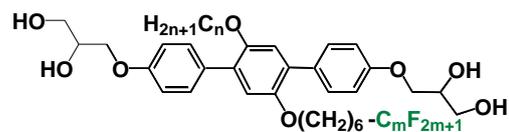


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Umwandlungstemperaturen und Phasentypen der Verbindungen **An/m**, Werte aus der zweiten DSC Heizkurve, a) Werte aus der ersten DSC Kühlkurve.

Für die Verbindungen **Bn/m** mit längerem Alkylspacer sind diesselben Daten in Tabelle 1b und Abbildung 7 zusammengestellt.

Tabelle 1b: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungsenthalpien und Gitterparameter der Verbindungen **B_n/m** ^{a)}



<i>n</i>	<i>m</i>	Verb.	T [°C] <i>ΔH</i> [kJ/mol]	Gitterparameter [nm]
4	6	B4/6	cr <20	-
4	8	B4/8	cr ₁ 30 cr ₂ 88 iso 0.4 0.04	-
4	10	B4/10	M ₁ 78 Col _{hex} /p6mm 105 Col _{hex} /p6mm 113 iso 0.3 0.4 0.6	<i>a</i> _{hex} = 4.55
4	12	B4/12	cr 100 Col _{hex} /p6mm 148 iso 17.9 0.5	<i>a</i> _{hex} = 5.00
6	8	B6/8	cr <20	-
6	12	B6/12	cr 91 (M ₂ 83) Col _{hex} /p6mm 123 iso 8.7 (0.8) 0.5	<i>a</i> _{hex} = 5.13
8	8	B8/8	cr 78 Col _{hex} /p6mm 83 iso 5.3 0.2	<i>a</i> _{hex} = 3.86
8	12	B8/12	cr ₁ 70 cr ₂ 85 (Col _{hex} /p6mm) [72] Col _{rec} /p2mm 91 Col _{hex} /p6mm 103 iso 10.7 4.6 1.3 0.3	<i>a</i> _{hex} = 5.28 <i>a</i> = 9.36, <i>b</i> = 5.88 <i>a</i> _{hex} = 20.00
9	12	B9/12	cr 82 Col _{squ} /p4gm 108 iso 0.5 2.6	<i>a</i> _{squ} = 9.34

a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min), Temperaturen in eckigen Klammern aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen beim Abkühlen, da keine Enthalpieänderung in der DSC Heizkurve sichtbar, M – unbekannte Mesophasen.

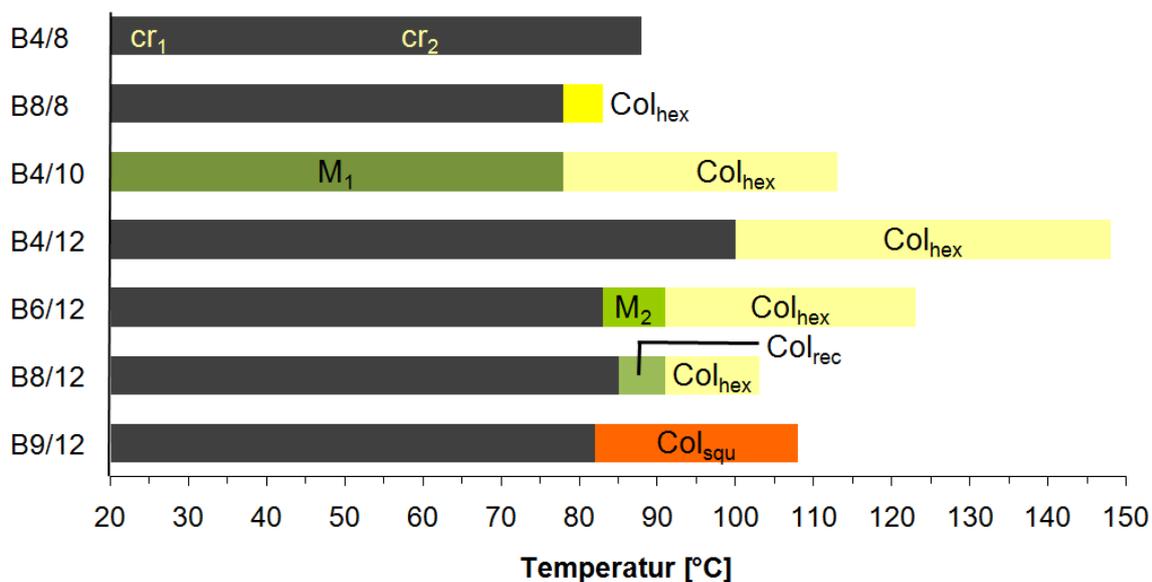
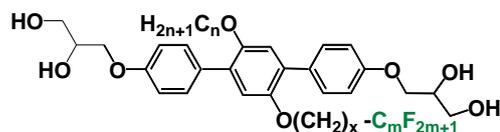


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Umwandlungstemperaturen und Phasentypen der Verbindungen **Bn/m**, Werte aus der zweiten DSC Heizkurve.

Zum Vergleich sollen auch Verbindungen aus früheren eigenen Arbeiten [16] und den Arbeiten von R. KIEFFER [15, 17] herangezogen werden, wo lediglich die Kettenlängen der lateralen Substituenten variieren. Zur besseren Unterscheidung werden diese als **an/m** und **bn/m** gekennzeichnet. Eine Übersicht der im Heizzyklus beobachteten Umwandlungstemperaturen und –enthalpien, Phasentypen und Gitterparameter der Verbindungen **an/m** und **bn/m** gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungsenthalpien a) und Gitterparameter der Verbindungen **an/m** (x = 4) b) und **bn/m** (x = 6) c)



<i>n</i>	<i>m</i>	Verb.	T [°C]	Gitterparameter [nm]
			ΔH [kJ/mol]	
10	12	a10/12	cr <20 M ₃ 93 Col _{squ} /p4gm 115 Col _{hex} /p6mm 123 iso	$a_{\text{hex}} = 4.07$
			2.4 2.2 1.8	$a_{\text{squ}} = 9.10$
16	10	a16/10	cr ₁ 45 cr ₂ 72 Col _{hex} /p6mm 110 iso	$a_{\text{hex}} = 3.98$
			1.5 1.1 4.0	
10	10	b10/10	cr 72 Col _{hex} /p6mm 122 iso	$a_{\text{hex}} = 4.00$
			2.2 2.0	
10	12	b10/12	cr ₁ 50 cr ₂ 84 Col _{squ} /p4gm 112 M ₁ 114 is	$a_{\text{squ}} = 9.37$
			13.4 2.3 2.4 0.4	
16	12	b16/12	cr ₁ 41 cr ₂ 90 Col _{squ} /p4gm 111 is	$a_{\text{squ}} = 9.83$
			1.2 16.7 2.2	
18	10	b18/10	cr 62 Col _{rec} /p2gg 92 is	$a = 28.0, b = 11.6$
			38.0 2.6	

a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min), M – unbekannte Mesophase, b) [16],

c) [15, 17]

Fast alle Verbindungen **An/m** und **Bn/m** sind befähigt sich in flüssigkristallinen Überstrukturen zu organisieren. Im Weiteren werden die einzelnen Mesophasen detailliert diskutiert. Dabei wird mit den kolumnaren Mesophasen mit Wabenstruktur begonnen. Anschließend wird auf die kubische und lamellare Phase der Verbindungen **An/m** mit sehr langen lateralen Substituenten eingegangen. Den Abschluss bildet die einfache hexagonale Phase der Verbindungen **An/m** und **Bn/m** mit langer R_F und kurzer R_H-Kette und die komplexen Zylinderstrukturen der Tieftemperaturphasen der Verbindungen **B8/12**.

2.1.2.1 Intrakolumnare Segregation in der hexagonalen Zylinderphase der Verbindungen B8/8, A8/12 und A12/12

Als erstes soll das Augenmerk auf die enantiotrope $Col_{hex}/p6mm$ -Phase der Verbindungen **B8/8**, **A8/12** und **A12/12** gerichtet werden. Die Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren (Abb. 8 (a)) zeigen stark doppelbrechende Sphärolithe neben optisch isotropen Bereichen und sind typisch für uniaxiale kolumnare flüssigkristalline Phasen. Beim mechanischen Scheren der Probe ändert sich die Textur, was die Fluidität der Probe und somit den flüssigkristallinen Charakter belegt. Durch Verwendung eines λ -Plättchens zwischen den Polarisatoren (Abb. 8 (b)) lässt sich anhand der Verschiebung der Interferenzfarben entweder in Richtung gelb oder blau die Orientierung der optischen Achse der Moleküle in Bezug auf den Direktor des λ -Plättchens bestimmen. Die Funktionsweise des λ -Plättchens soll mit Hilfe eines Modells, in welchem die Organisation der Moleküle in einer sphärolithischen Domäne dargestellt ist, genauer erläutert werden (Abb. 8 (c)). Die Kreise zeigen die Orientierung der Zylinderwaben (Längsschnitt), welche innerhalb der sphärolithischen Domänen konzentrisch angeordnet sind. Die dicken schwarzen Linien markieren die Orientierung der Aromaten (hier: Terphenyle) innerhalb der Zylinder. Das λ -Plättchen besteht aus einem optisch einachsigen doppelbrechenden Material und besitzt eine Achse mit hohem Brechungsindex und senkrecht dazu eine Achse mit niedrigem Brechungsindex. Die Ausrichtung der beiden Achsen ist mit Hilfe der Indicatrix verdeutlicht. Verläuft der Konjugationsweg des π -Systems der aromatischen Terphenyl-Einheiten parallel zur schnellen Achse des λ -Plättchens wird eine Blauverschiebung beobachtet. Andersrum führt eine Anordnung des Konjugationsweges des π -Systems senkrecht zur schnellen Achse des λ -Plättchens zu einer Gelbverschiebung. In Abbildung 8 (b) sieht man deutlich die Blauverschiebung im nordöstlichen und südwestlichen Quadranten der Sphärolithe, woraus sich direkt eine Anordnung des Konjugationsweges des π -Systems und damit der Längsachse der Terphenyleinheiten senkrecht zu den Spaltenlängsachsen ergibt.

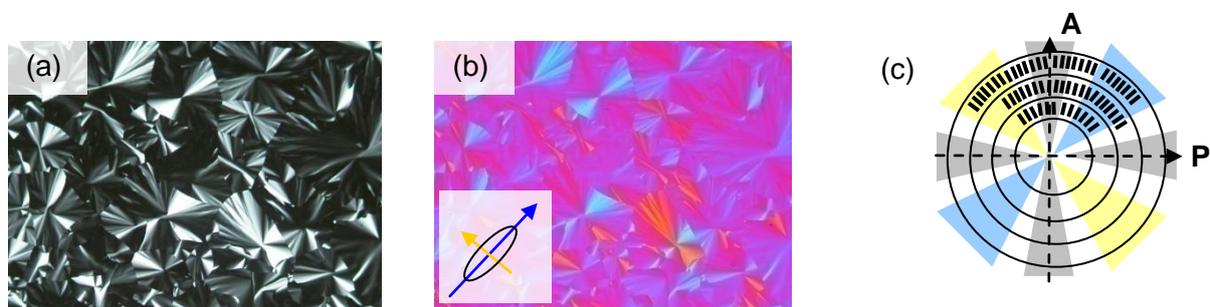


Abbildung 8: Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren (a) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase der Verbindung **A8/12** bei 109 °C, (b) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase der Verbindung **A8/12** bei 109 °C mit λ -Plättchen zwischen den Polarisatoren (klein: Indicatrix des λ -Plättchens), (c) Modell, Organisation der Moleküle in den sphärolithischen Domänen.

Wie der Vergleich von Abb. 8 (a) und Abb. 10 (a) belegt, erlauben optische Untersuchungen keine Rückschlüsse bezüglich der Phasensymmetrie, was *XRD* (*X-ray diffraction*) Untersuchungen erforderlich macht. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung (Abb. 9 (a)), welche den LC Charakter der Phase bestätigt und sich mit zwei Kurven anpassen lässt (Abb. 9 (c), grün). Die Maxima der beiden Kurven liegen bei d -Werten von 0.54 nm und 0.43 nm, wobei ersterer als mittlerer Abstand der Perfluoralkylketten zueinander und zweiterer, welcher allerdings nur einen marginalen Beitrag liefert, als mittlerer Abstand der Alkylketten zueinander interpretiert wird. Das Fehlen eines scharfen Reflexes im Weitwinkelbereich bei 0.36 nm zeigt, dass die aromatischen Terphenyl-Einheiten in der Mesophase rotationsungeordnet sind. Im Kleinwinkelbereich sieht man deutlich die hexagonale Anordnung der Reflexe einer orientierten Probe der Verbindung **A8/12** (Abb. 9 (b)). Die d -Werte der beiden Reflexe stehen im reziproken Verhältnis $1:\sqrt{7}$ und entsprechen somit dem (10)- und (21)-Reflex einer hexagonalen kolumnaren Phase mit $p6mm$ -Symmetrie. Im Röntgenbeugungsmuster der Verbindung **B8/8** ist zusätzlich der (11)-Reflex zu sehen. Die Auswertung der 2θ - Scans ergibt für die Verbindungen **A8/12** und **A12/12** einen Gitterparameter von $a_{\text{hex}} = 4.08$ nm, für die Verbindung **B8/8** einen Gitterparameter von $a_{\text{hex}} = 3.86$ nm. Die aus CPK-Modellen abgeleitete Länge der Moleküle L_{Mol} (Terphenyl-Einheit plus Glycerol-Kopfgruppen) liegt je nach Konformation der Glycerol-Kopfgruppen bei 2.1-2.6 nm. Damit kann das Vorliegen einer Dreieckszylinderphase ausgeschlossen werden, da hier der hexagonale Gitterparameter der Moleküllänge entsprechen würde. Eine weitere Anordnung mit $p6mm$ -Symmetrie ist eine Struktur aus hexagonalen Zylindern. Dazu kann nach Gleichung (1) die Kantenlänge des Hexagons L_{hex} aus dem Gitterparameter bestimmt werden.

$$L_{\text{hex}} = \frac{a_{\text{hex}}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

Die berechnete Kantenlänge des Hexagons L_{hex} beträgt 2.23-2.35 nm und stimmt somit sehr gut mit der Länge des Moleküls L_{mol} überein. Aus dem Gitterparameter kann ebenfalls das Volumen der Elementarzelle V_{Zelle} nach Gleichung (2) berechnet werden.

$$V_{\text{Zelle}} = a_{\text{hex}}^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot h_{\text{Zelle}} \quad (2)$$

$$n_{\text{Zelle,krist}} = \frac{V_{\text{Zelle}}}{V_{\text{Molekül}}} \quad (3)$$

$$n_{\text{Zelle,ftü}} = \frac{0.55}{0.7} \cdot n_{\text{Zelle,krist}} \quad (4)$$

$$n_{\text{Wand}} = \frac{n_{\text{Zelle}}}{3} \quad (5)$$

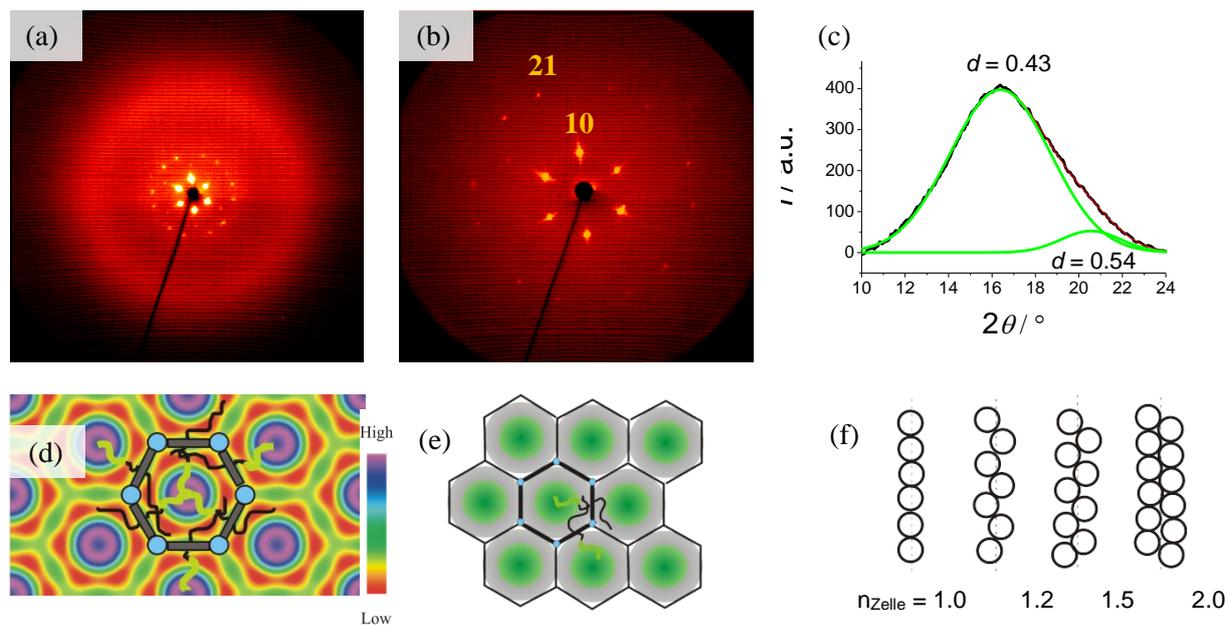


Abbildung 9: Col_{hex}/p6mm-Phase mit core-shell-Struktur (a), (b) Streubild einer orientierten Probe der Verbindung **A8/12** bei 110 °C, (c) Ausschnitt 2θ-Scan einer Pulveraufnahme im Weitwinkelbereich der Verbindung **A12/12** bei 122 °C, grün: Maxima der Anpassungskurven, (d) aus dem Diffraktogramm einer Pulveraufnahme der Verbindung **b10/10** [17] berechnete Elektronendichtekarte der Col_{hex}/p6mm-Phase plus Modell (violett – hohe Elektronendichte-Perfluorketten, rot - niedrige Elektronendichte - Alkylketten), (e) Modell der Col_{hex}/p6mm-Phase mit core-shell-Struktur, Querschnitt durch die hexagonale Wabenstruktur (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerk, schwarz – Alkylketten, grün/schwarz – Semiperfluoralkylketten), (f) Modelle, Querschnitt durch eine Zylinderwand.

Hierfür muss eine Höhe der Elementarzelle h_{Zelle} festgelegt werden, da aus dem Gitterparameter lediglich eine Fläche berechnet werden kann und die Elementarzelle ein Volumensegment definiert. Vereinfacht wird in dieser Arbeit im Weiteren der Begriff Elementarzelle für Elementarzelle mit der Höhe h_{Zelle} verwendet. Für alle kolumnaren Mesophasen mit Wabenstruktur wird hier $h_{\text{Zelle}} = 0.45$ nm angenommen, da dies ungefähr dem mittleren Abstand der rotationsungeordneten Aromaten in den Wänden der Wabenstruktur entspricht. Dieser wird als strukturbestimmend für die Zylinderstruktur betrachtet, da er die räumliche Ausdehnung entlang der c-Richtung bestimmt. Die R_F- und R_H-Ketten füllen lediglich die Zylinderinnenräume und haben daher keinen wesentlichen Einfluss auf den c-Parameter. Da die Perfluorsegmente einen größeren Querschnitt haben als die Alkylketten, tragen diese zur Raumauffüllung benachbarter Zylindersegmente bei. Nach Berechnung von V_{Zelle} kann mit Hilfe des Molekülvolumens $V_{\text{Molekül}}$ die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle $n_{\text{Zelle,krist}}$ nach Gleichung (3) bestimmt werden. Das Volumen der Moleküle wird hierzu nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI [35] aus den Inkrementen der Kristallvolumina bestimmt. Somit bezieht sich $n_{\text{Zelle,krist}}$ auf eine kristalline Packung mit dem Packungskoeffizient $k = 0.7$ im Vergleich zu $k = 0.55$ in Flüssigkeiten [36]. Um zu berücksichtigen, dass es sich hier um flüssigkristalline Systeme handelt,

wird zunächst $n_{\text{Zelle,flü}}$ nach Gleichung (4) berechnet und dann der Mittelwert n_{Zelle} aus $n_{\text{Zelle,krist}}$ und $n_{\text{Zelle,krist}}$ bestimmt. Dies beschreibt nach vorliegenden Erfahrungen sehr gut die Packung in einem Flüssigkristall. Nach Berechnung der Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle kann die Anzahl der Moleküle pro Zylinderwand n_{Wand} bestimmt werden. Hierfür wird die aus experimentellen Daten berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle n_{Zelle} durch die hypothetische Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle aus dem vorgeschlagenen Modell (Struktur aus hexagonalen Zylindern) geteilt (s. Gleichung (5)). In Tabelle 3 sind die Werte für die $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindungen **B8/8**, **A8/12** und **A12/12** zusammengestellt.

Tabelle 3: Packungsparameter der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindungen **B8/8**, **A8/12** und **A12/12**

Verb.	a [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
B8/8	3.86	1.19	5.81	4.89	3.84	4.37	1.46
A8/12	4.08	1.29	6.49	5.01	3.94	4.48	1.49
A12/12	4.08	1.39	6.49	4.66	3.66	4.16	1.39

Aus den röntgenographischen Daten und den daraus abgeleiteten Packungsparametern wird folgendes Modell der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase vorgeschlagen (Abb. 9 (f)). Es handelt sich um eine Wabenstruktur aus hexagonalen Zylindern, wobei die Zylinderwände aus den parallel geordneten Terphenyl-Einheiten aufgebaut werden, welche senkrecht zu den Zylinderachsen orientiert und an den Ecken durch Wasserstoffbrückennetzwerke der polaren Glycerol-Kopfgruppen verknüpft sind. Im Inneren der Zylinder befinden sich die lateralen Ketten. Aus dem Verhältnis $L_{\text{Mol}} = \frac{a_{\text{hex}}}{\sqrt{3}}$ kann abgeleitet werden,

dass alle Zylinder identisch sind, d. h. innerhalb der Zylinder die Alkyl- und Semiperfluoralkylketten gemischt vorliegen. Würden R_{F} -reiche und R_{H} -reiche Zylinder getrennt vorliegen, sollte a_{hex} wesentlich größer sein. Dies steht auch in Einklang mit der aus Synchrotrondaten errechneten Elektronendichtekarte. Diese zeigt z. B. für Verbindung **b10/10** (Abb. 9 (d)) [17] eine hohe Elektronendichte (violett) im Inneren der Zylinder, welche auf die Perfluoralkylketten zurückzuführen ist, und eine niedrige Elektronendichte (rot) am Rand der Zylinder, welche die Aufenthaltsbereiche der Alkylketten kennzeichnet. Die grünen Bereiche mittlerer Elektronendichte zeigen das wabenförmige Grundgerüst aus Aromaten und Glycerol-Kopfgruppen. Es ist also zu vermuten, dass sich die doch verhältnismäßig kurzen Alkylketten ($n = 8, 12$) mit den Alkylspacern der Semiperfluoralkylketten mischen und es so zu einer Segregation innerhalb der Zylinder kommt, sprich eine intrakolumnare

Segregation. Dies lässt sich gut durch eine core-shell-Struktur beschreiben, wobei hier die Perfluorsegmente den Kern und die Alkylketten die Schale darstellen.

Unter der Annahme von $h_{\text{Zelle}} = 0.45$ nm ergibt sich eine berechnete Anzahl der Moleküle pro Wand zwischen 1.5 und 1.4. Die Werte entsprechen denen kolumnarer Mesophasen anderer X-förmiger Bolapolyphile [37], liegen aber deutlich über dem zu erwartenden Wert für eine strikt einwandige Struktur ($n_{\text{Wand}} = 1.0$). Möglicherweise führt die Anordnung in einer Wabenstruktur doch zu einer Einschränkung der Rotation der Aromaten in den Wänden. Dies hätte zur Folge, dass die tatsächliche Höhe der Elementarzelle kleiner ist als die angenommene und anstatt 0.45 nm nur 0.36 nm beträgt, wodurch auch die Werte für n_{Wand} signifikant kleiner werden würden. Dafür gibt es allerdings keinen Beleg im XRD, weshalb alternativ angenommen werden kann, dass sich die aromatischen Einheiten gestaffelt anordnen, da eine doppelwandige Struktur, wie von T-förmigen Bolapolyphilen her bekannt [12], durch den zusätzlichen lateralen Substituenten verhindert und eine strikt einwandige Struktur keine hinreichende π - π -Staffelung erreicht. Diese Vermutung wird bestätigt, wenn man die Werte der Gitterparameter und der Anzahl der Moleküle pro Wand für die Verbindungen **B8/8**, **A8/12** und **A12/12** vergleicht. Dass sich der Gitterparameter bei Vergrößerung der Perfluorsegmente (von **B8/8** zu **A8/12**) nur geringfügig ändert und bei den Verbindungen **A8/12** und **A12/12** trotz unterschiedlicher Volumina der Alkylketten gleich ist, zeigt die Restriktionen der Struktur auf. Der erhöhte Raumbedarf der langen Ketten kann nur bis zu einem gewissen Grad durch Vergrößerung des Zylinderquerschnitts kompensiert werden, da die Länge der Zylinderwände durch die Länge der Terphenyl-Einheiten begrenzt ist, und auch die Glycerol-Kopfgruppen in Wasserstoffbrückennetzwerken gebunden sind. Der steigende Raumbedarf muss also auf andere Weise ausgeglichen werden. Hierzu ist es wichtig die Anzahl der Moleküle pro Wand zu vergleichen. Diese sinkt bei Verlängerung der Alkylkette um vier CH_2 -Einheiten (von **A8/12** zu **A12/12**) von ~ 1.5 auf ~ 1.4 . Das größere Volumen der Alkylkette wird also vorwiegend durch eine Expansion parallel zu den Spaltenlängsachsen, d. h. durch Auseinanderrücken der gestaffelt angeordneten aromatischen Einheiten und somit einer Verkleinerung von n_{Wand} kompensiert. Dies gewährt auch weiterhin eine optimale Raumauffüllung in den Zylinderinnenräumen.

2.1.2.2 Interkolumnare Segregation und große Zylinderstrukturen in der quadratischen kolumnaren Phase der Verbindungen **A8/12**, **B9/12**, **A12/12** und **A14/12**

Während die Verbindung **B8/8** bei weiterem Abkühlen kristallisiert, weisen die Verbindungen **A8/12** und **A12/12** mit langen R_F -Ketten bei Temperaturerniedrigung unterhalb der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase einen weiteren Phasenübergang auf. In den *DSC* Kurven ist dieser Übergang durch eine Enthalpieänderung

und somit eine Phasenumwandlung erster Ordnung gekennzeichnet. Dies wird auch bei den Verbindungen **B9/12** und **A14/12**, welche ebenfalls lange $C_{12}F_{25}$ -Perfluorketten haben, beobachtet. Die Texturen dieser Mesophasen zwischen gekreuzten Polarisatoren sind ähnlich denen der zuvor diskutierten $Col_{hex}/p6mm$ -Phasen und zeigen eine stark doppelbrechende Sphärolithstruktur mit optisch isotropen Bereichen (Abb. 10 (a)). Es handelt sich also auch hier um uniaxiale kolumnare Mesophasen. Der Übergang von der Hoch- zur Tieftemperaturphase von **A8/12** ist unter dem Polarisationsmikroskop lediglich an einer marginalen Texturänderung an den Rändern der Sphärolithe zu erkennen (vgl. Abb. 8 (a) und Abb. 10 (a)). Das Röntgenbeugungsmuster einer orientierten Probe der Verbindung **B9/12** zeigt neben der für flüssigkristalline Phasen charakteristischen diffusen Streuung im Weitwinkelbereich (Abb. 10 (b)) eine Vielzahl von Reflexen im Kleinwinkelbereich (Abb. 10 (c)).

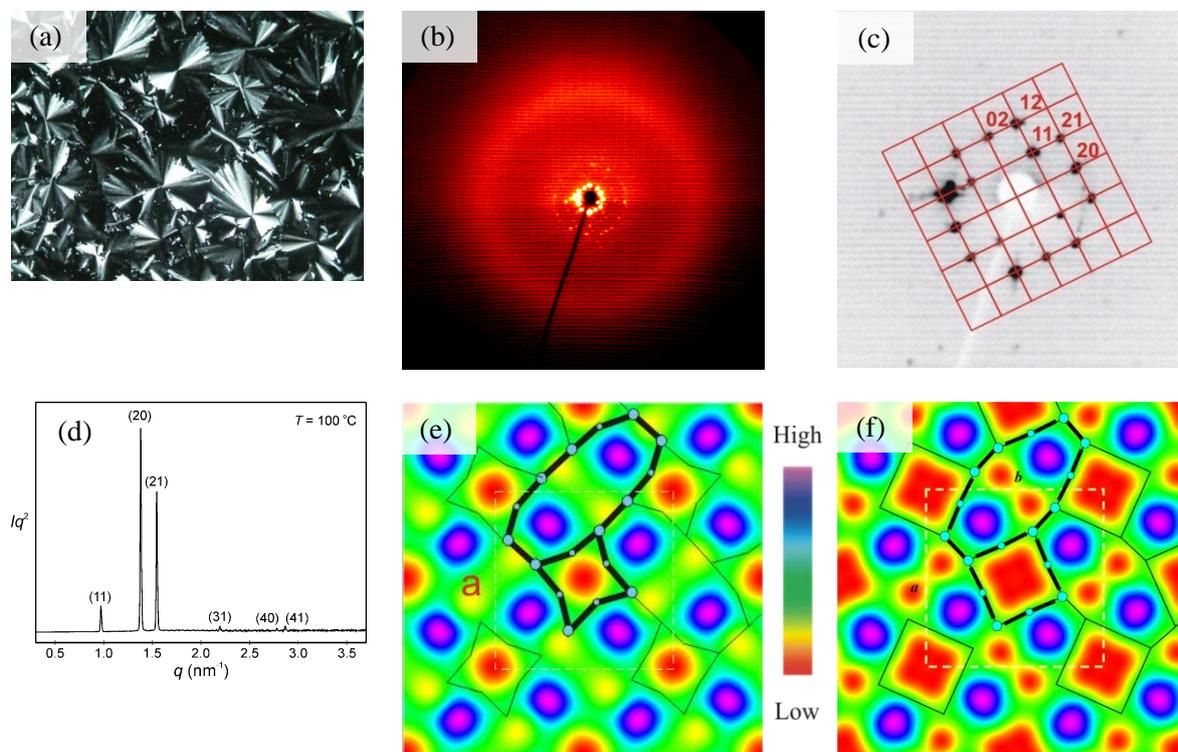


Abbildung 10: $Col_{sq}/p4gm$ -Phase aus 12-Oktagonen und 8-Quadraten (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindung **A8/12** bei 94 °C, (b) Streubild Weitwinkelbereich einer orientierten Probe der Verbindung **B9/12** bei 100 °C, (c) Streubild Kleinwinkelbereich einer orientierten Probe der Verbindung **B9/12** bei 100 °C mit quadratischem Gitter und Indizierung der Reflexe, (d) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A8/12** bei 100 °C (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (e) aus dem Diffraktogramm berechnete Elektronendichteverteilung der Verbindung **A8/12** [27] (violett – hohe Elektronendichte - Perfluorketten, rot - niedrige Elektronendichte - Alkylketten) und Modell, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus quadratischen und oktaedrischen Zylindern (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, schwarz – Alkylketten, grün/schwarz – Semiperfluoralkylketten), (f) aus dem Diffraktogramm berechnete Elektronendichteverteilung der Verbindung **b16/12** mit langer Alkylkette [17].

Zur Indizierung der Reflexe kann ein quadratisches Gitter über das Röntgenbeugungsmuster gelegt werden, wobei sofort das Fehlen des (10)-Reflexes ins Auge fällt. Dies ist ein Beleg, dass es sich um eine quadratisch kolumnare Phase mit $p4gm$ -Symmetrie handelt, da hier der (10)-Reflex aus Symmetriegründen ausgelöscht ist. Die d -Werte der Reflexe stehen im reziproken Verhältnis $\sqrt{2}:2:\sqrt{5}:\sqrt{10}$ zueinander und entsprechen dem (11)-, (20)-, (21)- und (31)-Reflex der $Col_{squ}/p4gm$ -Phase. Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen der Verbindung **A8/12** mit intensiverer Synchrotron-Röntgenquelle [27] können zusätzlich der (40)- und (41)-Reflex, beide mit geringer Intensität, beobachtet werden (Abb. 10 (d)), was die vorgeschlagene Indizierung stützt. Die Auswertung der 2θ -Scans ergibt die in Tabelle 1 und 2 zusammengestellten Gitterparameter der $Col_{squ}/p4gm$ -Phase für die verschiedenen Verbindungen. Diese liegen zwischen 9.06 nm und 9.34 nm, sind somit wesentlich größer als der Gitterparameter für die zuvor besprochene $Col_{hex}/p6mm$ -Phase und deuten auf eine komplexere Phasenstruktur hin. Der Gitterparameter steigt in der Reihe **A8/12**, **A12/12**, **A14/12** mit zunehmender Länge der Alkylkette von 9.06 nm auf 9.28 nm. Für die Verbindung **B9/12** mit längerem Alkylspacer in der Semiperfluoralkylkette ist der Gitterparameter mit 9.34 nm noch größer, reiht sich aber gut in die Serie analoger Verbindungen mit gleicher Spacerlänge aus den Arbeiten von R. KIEFFER ein (9.37 nm für $C_{10}H_{21}$ (**b10/12**) bis 9.83 nm für $C_{16}H_{33}$ (**b16/12**)) [15], [17]. Die aus den Gitterparametern und Molekülvolumina (s. Erläuterungen unter 2.1.2.1) nach Gleichung (3), (4) und (6) berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle n_{Zelle} beträgt zwischen 24 und 26 Moleküle (Tabelle 4).

$$V_{Zelle} = a_{squ}^2 \cdot h_{Zelle} \quad (6)$$

Zur Strukturaufklärung dieser komplexen Mesophase soll zusätzlich die aus den Synchrotron-Daten erzeugte Elektronendichtekarte für die Verbindung **A8/12** herangezogen werden (Abb. 10 (e)) [27]. Diese zeigt pro Elementarzelle vier Bereiche mit hoher Elektronendichte (violett), wo sich die Perfluorsegmente befinden, und zwei Bereiche mit niedriger Elektronendichte (rot), die, genauso wie die vier kleineren Bereiche mit niedriger Elektronendichte (gelb), den Alkylketten zuzuordnen sind. Die Bereiche mittlerer Elektronendichte (grün) kennzeichnen die aromatischen Terphenyl-Einheiten und Glycerol-Kopfgruppen. Eine mittlere Elektronendichte weisen darüberhinaus auch Mischbereiche der Alkyl- und Semiperfluoralkylketten auf. Dass die Phase ϕ zur Erstellung der Elektronendichtekarte richtig gewählt wurde, zeigt ein Vergleich mit der Elektronendichtekarte der Verbindung **b16/12** [17] mit längerer Alkylkette ($n = 16$), welche dieselbe $Col_{squ}/p4gm$ -Phase ausbildet (Abb. 10 (f)). Mit zunehmender Länge der Alkylketten vergrößern sich die Bereiche mit niedriger Elektronendichte sichtbar und ein quadratischer Querschnitt der mit Alkylketten gefüllten Zylinder wird deutlicher erkennbar.

Tabelle 4: Packungsparameter der $Col_{sq}/p4gm$ -Phase der Verbindungen **A8/12**, **B9/12**, **A12/12** und **A14/12**

Verb.	a [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A8/12	9.06	1.29	36.94	28.54	22.42	25.48	1.27
B9/12	9.34	1.37	39.26	28.68	22.54	25.61	1.28
A12/12	9.17	1.39	37.84	27.16	21.34	24.25	1.21
A14/12	9.28	1.44	38.75	26.86	21.10	23.98	1.20

Unter Berücksichtigung der molekularen Dimensionen ($L_{\text{mol}} = 2.1\text{-}2.6$ nm), der Zahl der Moleküle pro Elementarzelle von 24 – 26 Molekülen und einer Wanddicke von ~ 1.25 Molekülen kann basierend auf den Elektronendichtekarten folgendes in Abb. 11 (a) dargestellte Strukturmodell hergeleitet werden.

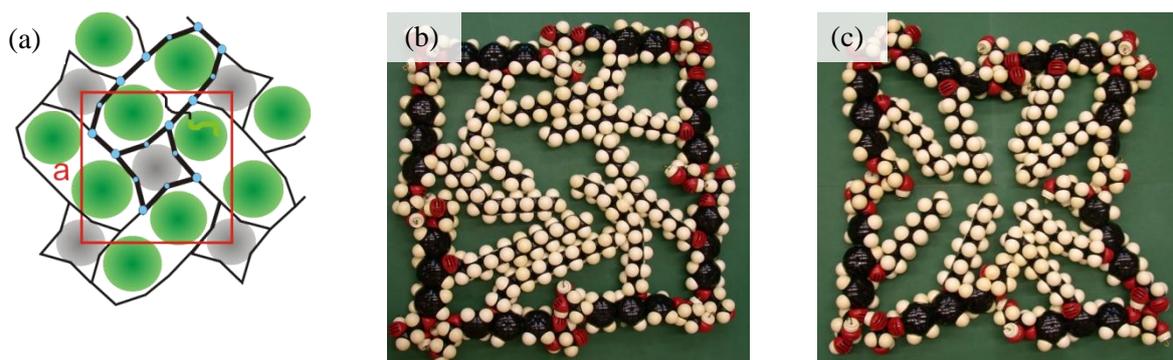


Abbildung 11: $Col_{sq}/p4gm$ -Phase aus 12-Oktagonen und 8-Quadraten (a) Modell der $Col_{sq}/p4gm$ -Phase, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus deformierten quadratischen und oktaedrischen Zylindern (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetze, grau – Bereiche mit Alkylketten, grün – Bereiche der Perfluoralkylsegmente), (b) Kalottenmodell der 8-Quadrate der Verbindung **b16/12** [17], (c) Kalottenmodell der deformierten 8-Quadrate der Verbindung **b10/12** [17].

Vereinfacht kann eine Parkettierung aus Quadraten und nicht-regulär gestauchten 8-Ecken angenommen werden. Die Kantenlänge der quadratischen Zellen, welche die Bereiche mit niedriger Elektronendichte einschließen, entspricht ~ 4.0 nm, also ungefähr der Länge zweier endverknüpfter Terphenyl-Grundkörper. Die quadratischen Zylinder sind demzufolge aus acht Molekülen aufgebaut (8-Quadrate). In diesen Zylindern befinden sich ausschließlich Alkylketten. Der zweite Zylindertyp wird durch 12 Moleküle begrenzt und die Form ähnelt einem gestreckten Oktagon, weshalb diese Zylinder 12-Oktagone genannt werden. Es alternieren Seiten, welche entweder von zwei Molekülen

oder einem Molekül gebildet werden. Diese enthalten größtenteils Semiperfluoralkylketten. Lediglich an den Seiten, an denen zwei 12-Oktagon eine Zylinderwand teilen, kommt es zur Packungsfrustration und demzufolge zur Einmischung von Alkylketten in die oktagonalen Zellen. Dies ist gekennzeichnet durch die kleineren Bereiche mit geringer Elektronendichte (gelb), die den Innenraum der 12-Oktagon in zwei Bereiche mit hoher Elektronendichte (violett) unterteilen. In dieser Mesophase kommt es demnach sowohl zur interkolumnaren Segregation (12-Oktagon vs. 8-Quadrate) als auch zur intrakolumnaren Segregation (innerhalb der 12-Oktagon). Während bei der Verbindung **b16/12** eine gute Raumauffüllung der 8-Quadrate durch die langen Alkylketten gewährleistet ist (Abb. 11 (b)), kommt es bei Verbindung **A8/12** mit einer um acht Methylen-Einheiten kürzeren Alkylkette zu einer deutlichen sternförmigen Deformation der „quadratischen“ Zylinder. Der jetzt sternförmige Querschnitt erlaubt den kürzeren Alkylketten weiterhin das Erreichen der Zylindermitte und das durch die Deformation geringere Volumen der Zylinder kann gut ausgefüllt werden (Abb. 11 (c)). Gleichzeitig müssen die 12-Oktagon hier als deformierte Dodekanone betrachtet werden. Obwohl streng genommen in allen Fällen eine geringe Abweichung von einer idealen Quadrat-Oktagon-Struktur vorliegen sollte, wird diese *p4gm*-Phase vereinfacht als Oktagon-Quadrat-Wabenstruktur bezeichnet. Das vorgeschlagene Modell enthält formal 20 Moleküle pro Elementarzelle. Die nach Gleichung (7) bestimmte Anzahl an Molekülen pro Wand n_{Wand} ist für die einzelnen Verbindungen in Tabelle 4 zusammengestellt und liegt zwischen 1.3 und 1.2 und ist damit im Erwartungsbereich.

$$n_{\text{Wand}} = \frac{n_{\text{Zelle}}}{20} \quad (7)$$

Diese Werte für n_{Wand} sind jedoch etwas kleiner als die entsprechenden Werte der unter 2.1.2.1 diskutierten hexagonalen Phase mit hexagonalen Zylindern (1.4 – 1.5), weisen aber ebenfalls auf eine gestaffelte Anordnung der Aromaten innerhalb der Zylinderwände hin. Durch die interkolumnare Segregation der lateralen Ketten fällt der größere Querschnitt der Perfluorsegmente mit 0.55 nm im Vergleich zu dem der Aromaten mit 0.45 nm offensichtlich mehr ins Gewicht und verhindert möglicherweise eine stärkere Staffelung der Aromaten, wie sie für die hexagonale Phase mit Kern-Schale-Struktur favorisiert ist, in der die R_{F} -Kerne von den Zylinderwänden durch die R_{H} -Schalen separiert sind. Dieser Übergang von einer lediglich intrakolumnar segregierten zu einer inter- und intrakolumnar segregierten Struktur führt zu einer erhöhten Komplexität der Selbstorganisation in der LC Phase. Die Col_{squ} -Phase tritt bei den Verbindungen **A8/12** und **A12/12** als Tieftemperaturphase unter der Col_{hex} -Phase auf. Das stimmt gut mit der Verstärkung der $R_{\text{F}}/R_{\text{H}}$ -Segregationstendenz bei tieferen Temperaturen überein.

2.1.2.3 Interkolumnare Segregation in den hexagonalen kolumnaren Phasen der Verbindungen A18/10 und A20/10

Dass eine interkolumnare Segregation auch unter Erhalt der hexagonalen Zylinderstruktur möglich ist, zeigen die Col_{hex}-Phasen der Verbindungen **A18/10** und **A20/10**. Die beobachteten Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren weisen eine starke Doppelbrechung und typische Merkmale einer uniaxialen kolumnaren Phase auf. Beim Übergang von der isotropen Phase zur Col_{hex}-Phase kann sogar vereinzelt das Wachstum hexagonaler Domänen beobachtet werden (Abb. 12 (a)). Die zusätzliche Verwendung eines λ -Plättchens zeigt, dass die Doppelbrechung negativ ist (Abb. 12 (b)), und somit die Aromaten wie auch in den vorher diskutierten Mesophasen senkrecht zur Kolumnenlängsachse angeordnet sind. Beim mechanischen Scheren der Probe ändert sich die Textur, was, zusammen mit der im Weitwinkelbereich des Röntgenbeugungsmusters beobachteten diffusen Streuung, eindeutig den flüssigkristallinen Charakter der Phase belegt. Im Kleinwinkelbereich einer teilorientierten Probe der Verbindung **A20/10** erkennt man die hexagonale Anordnung der Reflexe (Abb. 12 (c)). Da bei der Messung zwei Domänen durchstrahlt wurden, sieht man die Überlagerung zweier hexagonaler Gitter. Der 2θ -Scan zeigt drei Reflexe mit dazugehörigen d -Werten im reziproken Verhältnis 1: $\sqrt{3}$:2 (Abb. 12 (d)). Diese können als (10)-, (11)- und (20)-Reflex einer hexagonalen kolumnaren Phase indiziert werden. Der aus den Röntgenuntersuchungen ermittelte Gitterparameter beträgt 6.91 nm für **A18/10** und 6.94 nm für **A20/10**.

Der Gitterparameter ist signifikant größer als der für die zuvor diskutierte hexagonale Phase mit core-shell-Struktur und entspricht rund dreimal der Länge des Moleküls (2.1-2.6 nm). In einer Elementarzelle befinden sich rund 11 Moleküle (berechnet nach Gleichung (2), (3) und (4), Tabelle 5).

Tabelle 5: Packungsparameter der Col_{hex}/ $p6mm$ -Phase der Verbindungen **A18/10** und **A20/10**

Verb.	a [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A18/10	6.91	1.47	18.61	12.67	9.95	11.31	1.26
A20/10	6.94	1.52	18.77	12.36	9.71	11.04	1.23

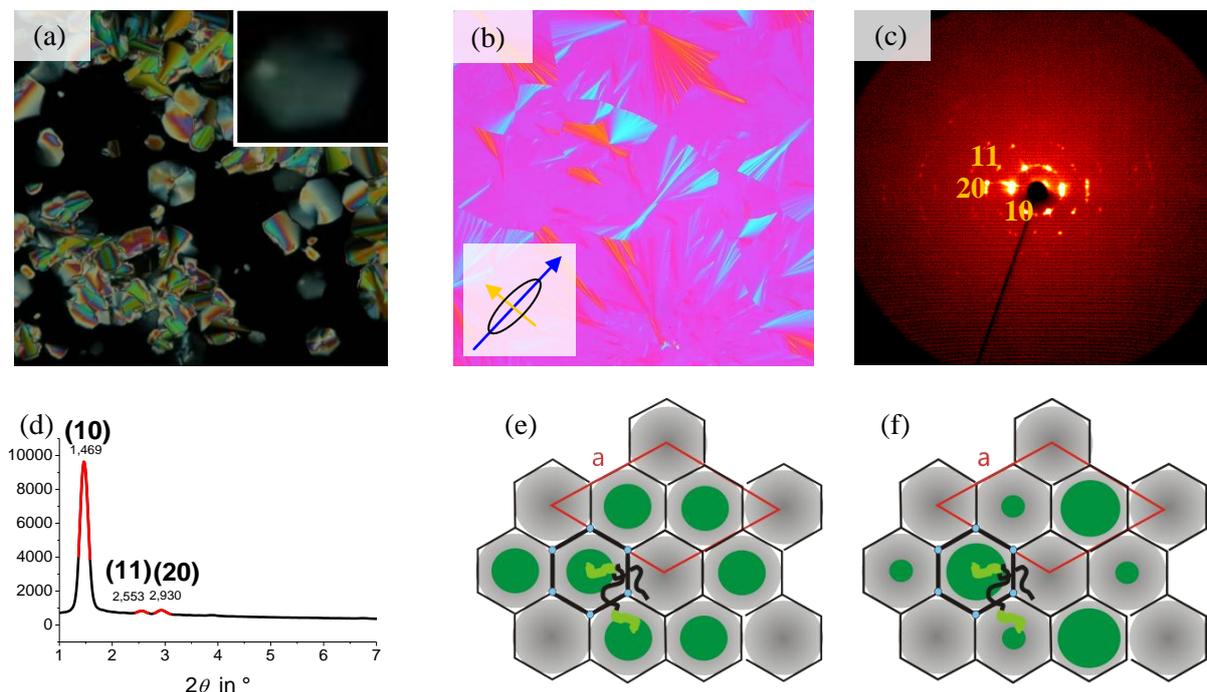


Abbildung 12: $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase mit Zweifarbparkettierung (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindung **A18/10** bei 97 °C beim Übergang vom isotropen in den flüssigkristallinen Zustand (Vergrößerung zeigt Wachstum einer hexagonalen Domäne), (b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren mit λ -Plättchen der Verbindung **A20/10** bei 96 °C (klein: Indicatrix des λ -Plättchens), (c) Streubild Kleinwinkelbereich einer teilorientierten Probe der Verbindung **A20/10** bei 90 °C, (d) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A20/10** bei 90 °C, (e), (f) Modelle (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, grau – Bereiche mit Alkylketten, grün – Bereiche der Perfluoralkylsegmente), (e) mit angenommener $p6mm$ Symmetrie, (f) mit angenommener $p3m1$ Symmetrie.

Dies lässt sich mit der Ausbildung einer Überstruktur erklären, bei der drei Hexagons in einer Elementarzelle organisiert sind, wobei mindestens zwei der drei Zylinder unterschiedlich gefüllt sein müssen. Da die Alkylketten (R_H) mit $C_{18}H_{37}$ und $C_{20}H_{41}$ sehr lang sind, werden sie aus dem Randbereich der Zylinder verdrängt und segregieren in eigenen Zylindern, welche eine Fernordnung auf einem hexagonalen Übergitter annehmen und man $a_{\text{hex}} = 3L_{\text{mol}}$ findet. Die verbleibenden zwei Zylinder sind hauptsächlich mit Semiperfluoralkylketten (R_F) gefüllt, die entweder gleich oder ungleich auf sie verteilt sein können. Wenn die beiden Zylinder unterschiedlich gefüllt sind und eine Fernordnung auf dem hexagonalen Übergitter erreichen, wird die Symmetrie von $p6mm$ auf $p3m1$ reduziert, und die Struktur weist eine Dreifarbparkettierung auf. Es ist aber auch möglich, dass die Unterschiede zwischen den beiden R_F -haltigen Zylindern im zeitlichen und räumlichen Mittel verschwinden und die $p6mm$ -Symmetrie erhalten bleibt. Mit Hilfe der durchgeführten

Röntgenuntersuchungen kann nicht zwischen den beiden Symmetrien unterschieden werden. In Abbildung 12 (e), (f) sind für beide Symmetrien die Modelle dargestellt. In Abbildung 12 (e) sieht man deutlich die Zweifarbparkettierung bei angenommener $p6mm$ -Symmetrie und in Abbildung 12 (f) die Dreifarbparkettierung bei angenommener $p3m1$ -Symmetrie. Die grauen Bereiche zeigen die Zylinder, die ausschließlich R_H -Ketten enthalten, und die grünen Bereiche die Zylinder mit überwiegend R_F -Ketten. Bei angenommener $p3m1$ -Symmetrie sieht man zusätzlich Bereiche, die die gemischten Zylinder mit angelegter core-shell-Struktur zeigen. Das Grundgerüst aus Aromaten und Wasserstoffbrückennetzwerken erscheint schwarz bzw. hellblau. Beide Modelle stimmen gut mit den entsprechenden Elektronendichtekarten überein. AFM Untersuchungen belegen eine Zweifarbparkettierung an analogen Verbindungen mit Carbosilan- und Semiperfluoralkylsubstituenten [21]. Die nach Gleichung (9) berechnete Anzahl der Moleküle pro Wand entspricht ~ 1.25 Molekülen (Tabelle 5).

$$n_{\text{Wand}} = \frac{n_{\text{Zelle,korr}}}{9} \quad (9)$$

Mit Hilfe dieser Kenntnisse kann nun ein bis dahin ungelöstes Problem bei der Untersuchung der homologen Verbindung **a16/10** mit geringfügig kürzerer Alkylkette aus früheren Arbeiten [16] geklärt werden. In Abbildung 13 (a), (b) sieht man die Röntgenbeugungsmuster einer Pulveraufnahme von **a16/10** bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Deutlich erkennbar sind die beiden scharfen Reflexe, die als (10)- und (21)-Reflex einer kolumnaren hexagonalen Phase mit einem Gitterparameter von $a_{\text{hex}} = 3.98$ indiziert werden können.

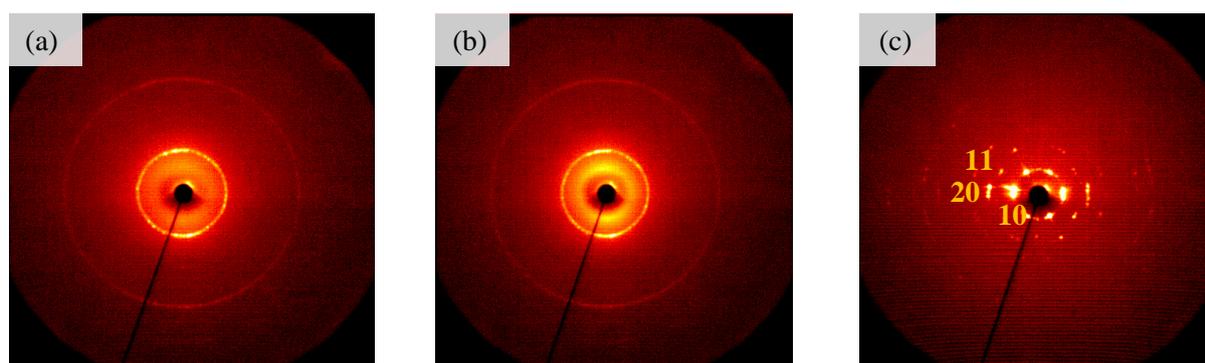


Abbildung 13: (a) Streubild Kleinwinkelbereich einer Pulveraufnahme der Verbindung **a16/10** bei 90 °C, (b) Streubild Kleinwinkelbereich einer Pulveraufnahme der Verbindung **a16/10** bei 70 °C, (c) Streubild Kleinwinkelbereich einer teilorientierten Probe der Verbindung **A20/10** bei 90 °C.

Die Größe des Gitterparameters spricht zunächst für eine Struktur aus gemischten hexagonalen Zylindern mit intrakolumnarer core-shell Anordnung, wie sie unter 2.1.2.1 diskutiert wurde, und für die Homologen mit kürzerer Alkylkette gesichert ist. Allerdings fällt auch die mit abnehmender Temperatur zunehmend schärfer werdende diffuse Streuung bei kleinerem 2θ -Wert auf. Durch Vergleich des 2θ -Scans von **a16/10** mit dem 2θ -Scan von **A20/10** (Abb. 12 (d)) wird deutlich, dass der diffuse Reflex einen ähnlichen d -Wert (5.62 nm) wie der scharfe (10)-Reflex (6.01 nm) der interkolumnar segregierten Col_{hex} -Phase aufweist. Dies könnte auf eine lokale Segregation der R_H - und R_F -Ketten in verschiedene Zylinder hinweisen, was zur Ausbildung der oben beschriebenen Struktur mit unterschiedlich gefüllten Zylindern führt, welche aber nur eine geringe Korrelationslänge aufweist. Die bei sinkenden Temperaturen zunehmende Segregationstendenz äußert sich hier in der geringer werdenden Halbwertsbreite und der zunehmenden Intensität der diffusen Streuung bei tieferen Temperaturen.

Der Übergang von der intrakolumnar zur interkolumnar segregierten Col_{hex} -Phase verläuft bei Verlängerung der Alkylketten demnach über eine Stufe, bei der die interkolumnare Segregation zunächst nur Nahordnungscharakter besitzt. Bei weiterer Kettenverlängerung oder Verringerung der Temperatur nimmt die Korrelationslänge zu und führt schließlich zum größeren Supergitter der Verbindungen **A18/10** und **A20/10**. Ein Grund dafür, dass die bereits diskutierten Verbindungen **A8/12** und **A12/12** beim Abkühlen von der gemischten Col_{hex} -Phase nicht in die segregierte Col_{hex} -Phase sondern in die komplexe Col_{squ} -Phase aus 12-Oktagonen und 8-Quadraten übergehen, kann darin bestehen, dass sowohl die $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ -Ketten zu voluminös sind, um in einem einfachen 6-Hexagon zu segregieren, als auch die kurzen R_H -Ketten den Raum in einem 6-Hexagon nicht ausfüllen können. Um trotzdem eine interkolumnare Segregation und periodische Packung zu ermöglichen, wird eine Struktur mit größeren Zylinderquerschnitten ausgebildet. Dass die durch diese geometrische Frustration ausgelöste Erhöhung der Komplexität der kolumnaren Phasen noch zunehmen kann, verdeutlichen die $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phasen der Verbindungen **A16/12** und **A18/12**, die im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen.

2.1.2.4 Rechtwinklige kolumnare Phasen der Verbindungen **A16/12** und **A18/12** mit $p2gg$ -Symmetrie

Die Verbindungen **A16/12** und **A18/12** haben sehr lange R_H - und R_F -Ketten als laterale Substituenten und weisen ebenfalls stark doppelbrechende und für eine kolumnare Mesophase typische sphärolithische Texturen auf. Die Untersuchungen mit λ -Plättchen belegen eine negative Doppelbrechung und weisen auf einen Wabenstruktur hin (Abb. 14 (a)).

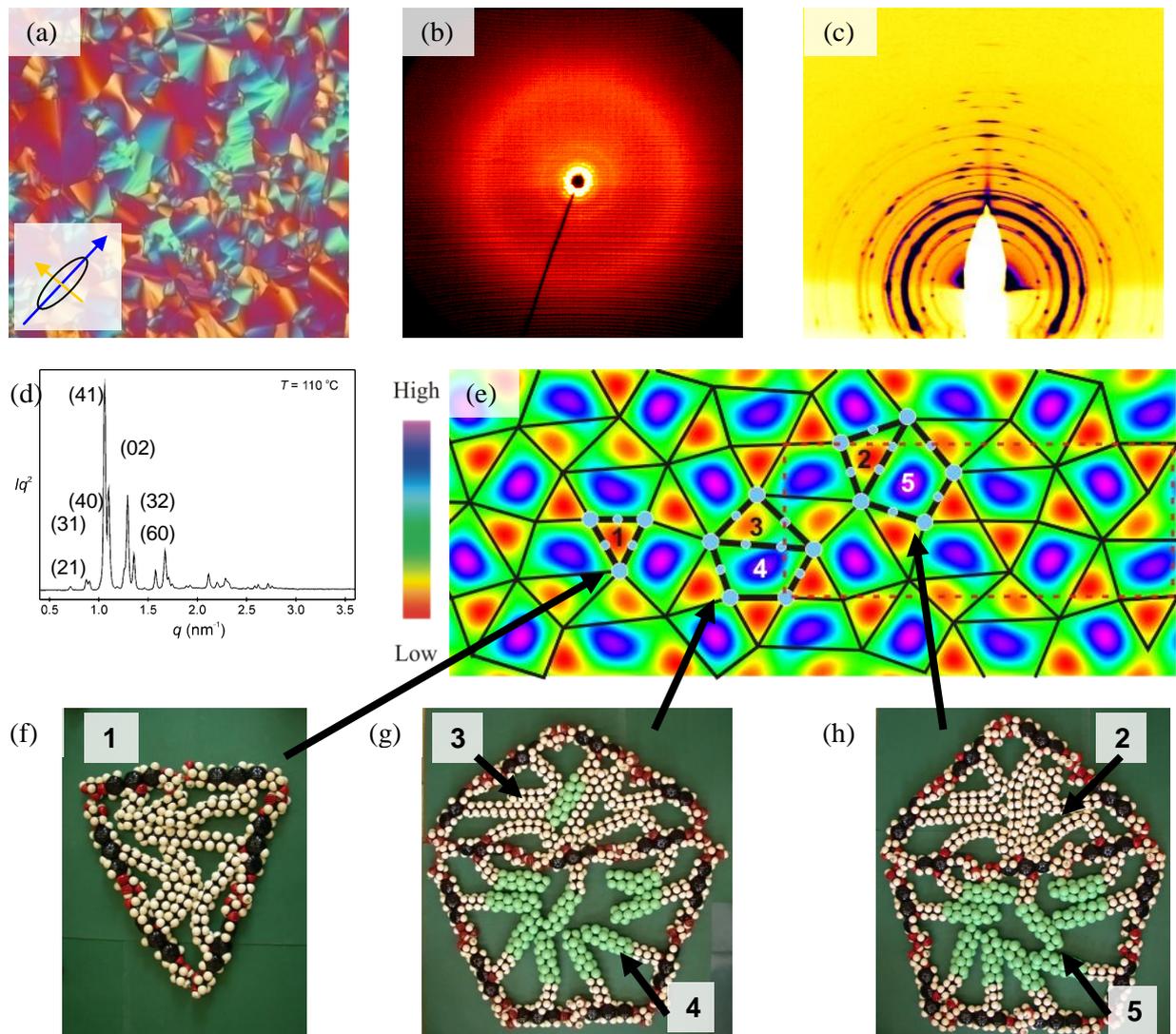


Abbildung 14: $Col_{rec}/p2gg$ -Phase mit Mehrfarbparkettierung (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren mit λ -Plättchen der Verbindung **A16/12** bei 95 °C, (b) Streubild einer Pulveraufnahme im Weitwinkelbereich der Verbindung **A16/12** bei 105 °C, (c) Streubild einer teilorientierten Probe (GISAXS) im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A18/12** bei 105 °C (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (d) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A16/12** bei 110 °C [27], (e) aus dem Diffraktogramm (d) berechnete Elektronendichteverteilung der $Col_{rec}/p2gg$ -Phase der Verbindung **A18/12** [27] (violett – hohe Elektronendichte - Perfluorketten, rot - niedrige Elektronendichte - Alkylketten) und Modell, (f), (g), (h) Kalottenmodelle der fünf verschiedenen Zylindertypen der Verbindung **b18/10** mit C6 anstatt C4 Spacer.

Im Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms einer teilorientierten Probe der Verbindung **A18/12** ist eine Vielzahl von Reflexen zu sehen, die alle einem nicht-zentrierten rechtwinkligen Gitter mit $p2gg$ -Symmetrie zugeordnet werden können (Abb. 14 (c), (d)). Die sich daraus ergebenden Gitterparameter sind mit $a = 27.8$ nm (28.0 nm) und $b = 11.4$ nm (11.6 nm) für die Verbindung **A16/12** (**A18/12**) sehr

groß und dementsprechend hoch ist die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle nach Gleichung (7), (3) und (4), die für beide Verbindungen 85 Moleküle beträgt (Tabelle 6).

$$V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h_{\text{Zelle}} \quad (7)$$

Tabelle 6: Packungsparameter der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase der Verbindungen **A16/12** und **A18/12**

Verb.	a, b [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A16/12	27.8, 11.4	1.49	142.61	95.55	75.07	85.31	1.12
A18/12	28.0, 11.6	1.54	146.82	95.20	74.80	85.00	1.12

Nach Analyse der verschiedenen Elektronendichtekarten wurde die in Abbildung 14 (e) dargestellte Elektronendichtekarte als wahrscheinlichste Variante ausgewählt und basierend darauf folgendes Modell entwickelt. Dabei wird zunächst von den kleinsten Bereichen mit geringer Elektronendichte ausgegangen, welche den Dreiecken vom Typ 1 entsprechen und ausschließlich mit Alkylketten gefüllt sind. Selbst für diese ist keine einfache Dreiecksstruktur möglich, da die Kanten der Dreiecke wesentlich länger als ein Einzelmolekül sind. Die Wände bestehen demzufolge aus zwei endverknüpften Terphenylen. Neben den gleichseitig geformten dreieckigen Zylinder aus sechs Molekülen vom Typ 1 (6-Dreieck) gibt es stärker deformierte Dreieckszylinder aus sieben Molekülen, wo eine der drei Wände sogar aus drei endverknüpften Terphenylen besteht (7-Dreieck). Bei den 7-Dreiecken muss dabei noch zwischen solchen vom Typ 2 und 3 unterschieden werden. Während die Dreieckszylinder vom Typ 1 und 2 ausschließlich mit Alkylketten gefüllt sind, führen Packungsprobleme zur Einmischung von Semiperfluoralkylketten in die 7-Dreiecke vom Typ 3. Denn dort, wo zwei Dreieckszylinder über eine gemeinsame Wand verbunden sind, müssen sich die Semiperfluoralkylketten der entsprechenden zwei Moleküle dieser Wand mit den Alkylketten in diesen Dreieckszylindern mischen, woraus die etwas höhere Elektronendichte (hellrot/gelb) der 7-Dreiecke des Typ 3 resultiert. Diese Art der Packungsfrustration tritt nur in diesem einen speziellen Fall auf, die Dreieckszylinder vom Typ 1 und 2 teilen ihre Wände mit R_F -gefüllten Zylindern, welche einen deformierten trapezförmigen Querschnitt aufweisen. Diese elektronenreichen Bereiche (violett/blau) werden von insgesamt neun Molekülen umgrenzt, wobei drei Wände aus jeweils zwei Molekülen und eine Wand aus drei Molekülen aufgebaut ist (9-Trapezoid). Durch ihre unmittelbare Umgebung kann man zwei Typen von Trapezoiden unterscheiden, solche die von zwei 6-Dreiecken und zwei 7-Dreiecken (Typ 4) und solche die von einem 6-Dreieck und drei 7-Dreiecken umgeben sind (Typ 5). Die Bereiche mittlerer Elektronendichte (grün) werden durch das Grundgerüst aus Terphenylen und Glycerol-Kopfgruppen ausgefüllt. Es handelt sich um eine Struktur aus fünf

verschiedenen Arten von Zylindern mit unterschiedlichem Querschnitt und Inhalt. Eine gute Raumauffüllung der verschiedenen Zylinder bestätigen die Kalottenmodelle mit in Abbildung 14 (f), (g), und (h). Allerdings wird deutlich, dass die Alkylketten die Dreieckszylinder vollständig ausfüllen, während die Zylinder mit Semiperfluoralkylketten noch Leerräume aufweisen. Diese Ungleichheit kann durch leichte Deformation der Wände ausgeglichen werden, weshalb das in Abbildung 14 (e) gezeigte Modell mit geraden Wänden nur eine vereinfachte Form darstellt. Wird auf Grundlage des Modells die Anzahl der Moleküle pro Wand nach Gleichung (8) berechnet, erhält man mit 1.1 Molekülen einen Wert, der gut mit den Werten für andere interkolumnar segregierte Mesophasen von X-förmigen Bolapolyphilen übereinstimmt und mehr einer einwandigen als einer gestaffelten Anordnung der Aromaten entspricht.

$$n_{\text{Wand}} = \frac{n_{\text{Zelle}}}{76} \quad (8)$$

Die Ausbildung der interkolumnar segregierten $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -, der $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$ - und der eben diskutierten $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase gründet auf dem Bestreben trotz der Restriktionen durch die vorgegebene Länge der Moleküle und der Volumina der Ketten eine möglichst vollständige interkolumnare Segregation der chemisch inkompatiblen Substituenten zu gewährleisten und gleichzeitig eine zweidimensionale periodische Parkettierung zu erreichen, was zu Mesophasen mit ungeahnter Komplexität führt. In dieser Arbeit wurden somit drei Varianten komplexer Mesophasen mit Wabenstruktur beschrieben. Die weitere Verlängerung der Alkylkette führt dann zur Ausbildung einer kubischen Phase bei den Verbindungen **A20/12** und **A22/12**, die im nächsten Abschnitt besprochen werden soll.

2.1.2.5 Bikontinuierliche kubische Phasen der Verbindungen **A22/10** und **A20/12**

Bei Untersuchungen der Verbindungen **A20/12** und **A22/10** zwischen gekreuzten Polarisatoren am Polarisationsmikroskop fällt beim Übergang von der isotropen Phase zur Mesophase, der durch eine Enthalpieänderung in der *DSC* Kühlkurve deutlich erkennbar ist, lediglich ein sprunghafter Anstieg der Viskosität auf. Dieser ist in Abbildung 15 (a) gut an der ungleichmäßigen Umgrenzung des Luftbläschens zu erkennen, welches in der isotropen flüssigen Phase eine perfekt kreisförmige Gestalt hat. Da bei einer optisch isotropen Phase der Kontrast zu den Luftbläschen nur gering ist, werden in der Aufnahme in Abb. 15 (a) Polarisator und Analysator leicht aus der 90° Orientierung gedreht. Eine doppelbrechende Textur wird bei der Phasenumwandlung nicht sichtbar, auch beim mechanischen Scheren der Probe bleibt die Probe optisch isotrop. Dieses Verhalten ist mit der Ausbildung einer

kubischen Phase erklärbar. Zur genaueren Bestimmung der kubischen Phase wurden von G. UNGAR et. al. zusätzlich Röntgenuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlenquelle durchgeführt. Im 2θ -Scan einer Pulveraufnahme der Verbindung **A20/12** sind neben dem sehr intensiven (110)-Reflex noch viele weitere Reflexe mit geringer Intensität zu sehen (Abb. 15 (b)). Zugeordnet werden können diese einem 3D-Gitter mit der Raumgruppe $I4_132$ und einem Gitterparameter von $a_{\text{cub}} = 8.88$ nm. Der Gitterparameter für Verbindung **A22/10** wurde zu $a_{\text{cub}} = 8.70$ nm bestimmt und befindet sich in der gleichen Größenordnung. In einer Elementarzelle finden demzufolge rund 450 Moleküle Platz. Die kubische $I4_132$ Phase kann als chirale Variante der bikontinuierlichen kubischen Phase mit der Raumgruppe $Ia3d$ aufgefasst werden in der zwei miteinander verwobene Netzwerke durch eine Gyroid Minimalfläche getrennt sind und welche häufig in lyotropen und thermotropen Systemen vorkommt. Die Chiralität resultiert aus der unterschiedlichen Befüllung der beiden Netzwerke. Demzufolge sollte ein Netzwerk die R_F -Ketten enthalten (Abb. 15 (c), gelb) und dadurch eine hohe Elektronendichte aufweisen und das andere mit den Alkylketten gefüllt sein (rot) und dadurch eine niedrige Elektronendichte besitzen. Die Bereiche mittlerer Elektronendichte fallen mit der Minimalfläche (türkis) zusammen. Dort sind die Terphenyle und Kopfgruppen konzentriert. In dieser kubischen flüssigkristallinen Phase wird eine vollständige Segregation der R_H - und R_F -Ketten erreicht, wie sie für die zuvor beschriebenen kolumnaren Phasen nicht verwirklicht werden konnte. Trotz Chiralität der Struktur konnten keine optisch aktiven Domänen beim Entkreuzen der Polarisatoren gefunden werden. Offensichtlich ist die Kopplung zwischen den R_F/R_H -Ketten in den Netzwerken und der Terphenyleinheiten in den Minimalflächen zu gering um zu einer messbaren optischen Aktivität zu führen.

Die kubische $I4_132$ Phase wurde an luftgefüllten Chitinnetzwerken in Schmetterlingsflügeln nachgewiesen [38]. Für lineare Poly(isopren-*b*-styrol-*b*-ethylenoxid) Triblockcopolymer wurde diese Phase neben anderen kubischen in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis der einzelnen Blöcke gefunden [39]. Auch für sternförmige ABC Copolymer wurde die $I4_132$ Phase theoretisch mittels dissipativer Partikeldynamik (DPD, Simulation) vorhergesagt [40].

Während die kubische Phase der Verbindung **A22/10** über einen weiten Temperaturbereich stabil ist (72 K), wird sie von Verbindung **A20/12** mit verlängerter R_F -Kette lediglich in einem kleinen Temperaturbereich (6 K) ausgebildet. Die Klärtemperatur ist mit 103 °C vergleichbar (110 °C bei **A22/10**), es erfolgt aber beim Abkühlen bereits bei 104 °C eine Phasenumwandlung zu einer kristallinen lamellaren Phase.

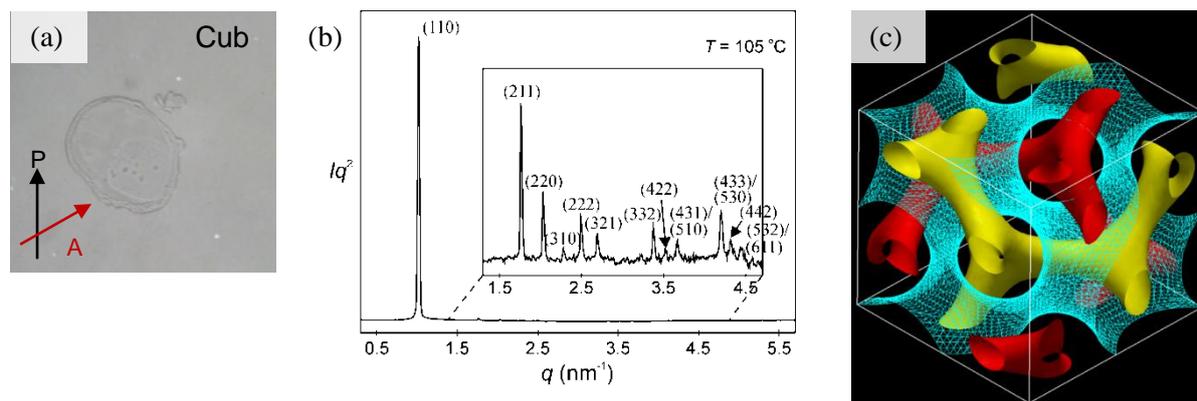


Abbildung 15: Cub/ $I4_132$ -Phase der Verbindung **A20/12** (a) Aufnahme unter dem Polarisationsmikroskop bei 102 °C, (b) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich mit Synchrotron-Strahlenquelle bei 105 °C [27], (c) Modell der bikontinuierlichen kubischen Phase (gelb/rot – Netzwerke gefüllt mit den Ketten, türkis – Minimalflächen mit Terphenylen und Glycerolgruppen).

Verbindung **A18/12** mit noch kürzerer Alkylkette bildet keine einheitliche kubische Phase mehr aus. Allerdings zeigen die Texturaufnahmen der Verbindung **A18/12** neben den typischen homogenen Sphärolithen (Abb. 16 (a)) auch solche, die mit optisch isotropen Streifen durchzogen sind (Abb. 16 (b)). Obwohl die Röntgenbeugungsexperimente lediglich die $Col_{rec}/p2gg$ -Phase belegen, scheint es, dass in diesen Bereichen die $Col_{rec}/p2gg$ -Phase mit einer optisch isotropen Phase koexistiert. Bei dieser Phase sollte es sich um die eben diskutierte chirale bikontinuierliche kubische Phase handeln, da diese bei den nächst höheren Homologen in der homologen Reihe mit $C_{12}F_{25}$ -Segmenten auftritt (**A20/12**).

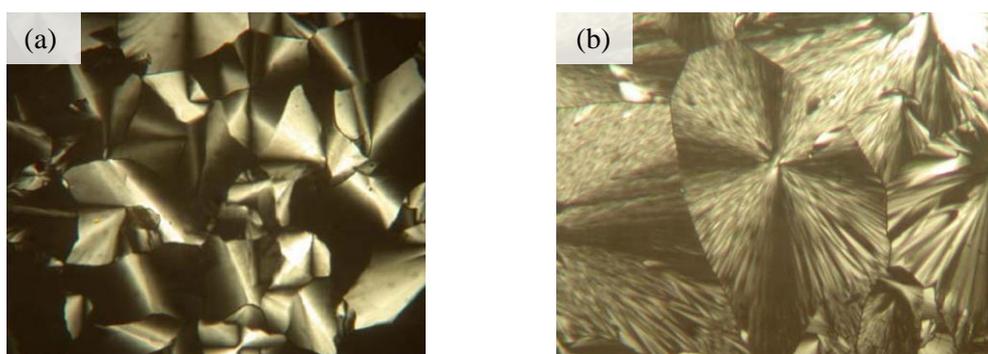


Abbildung 16: Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindung **A18/12** bei 105 °C, (a) Bereiche mit homogenen Sphärolithen, (b) Bereiche mit gebrochenen Sphärolithen.

2.1.2.6 Lamellare Phasen der Verbindungen A16/12, A18/12 und A20/12

Der Übergang von der kubischen bzw. kolumnaren Phase der Verbindungen **A20/12** und **A18/12** zur Tieftemperaturphase ist durch eine Phasenumwandlung erster Ordnung mit relativ hoher Umwandlungsenthalpie (~ 17 kJ/mol, s. Tabelle 1) gekennzeichnet, was auf einen hohen Grad an Ordnung in dieser Phase schließen lässt. Die Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen eine hohe Doppelbrechung (Abb. 17 (a)). Im Kleinwinkelbereich der Röntgenbeugungsmuster sind deutlich mehrere Reflexe in äquidistanten Abständen zu sehen (Abb. 17 (b), (c), (d)), die einer lamellaren Struktur mit einem Schichtabstand von $d = 5.80$ nm (**A20/12**) bzw. $d = 5.74$ nm (**A18/12**) zugeordnet werden können.

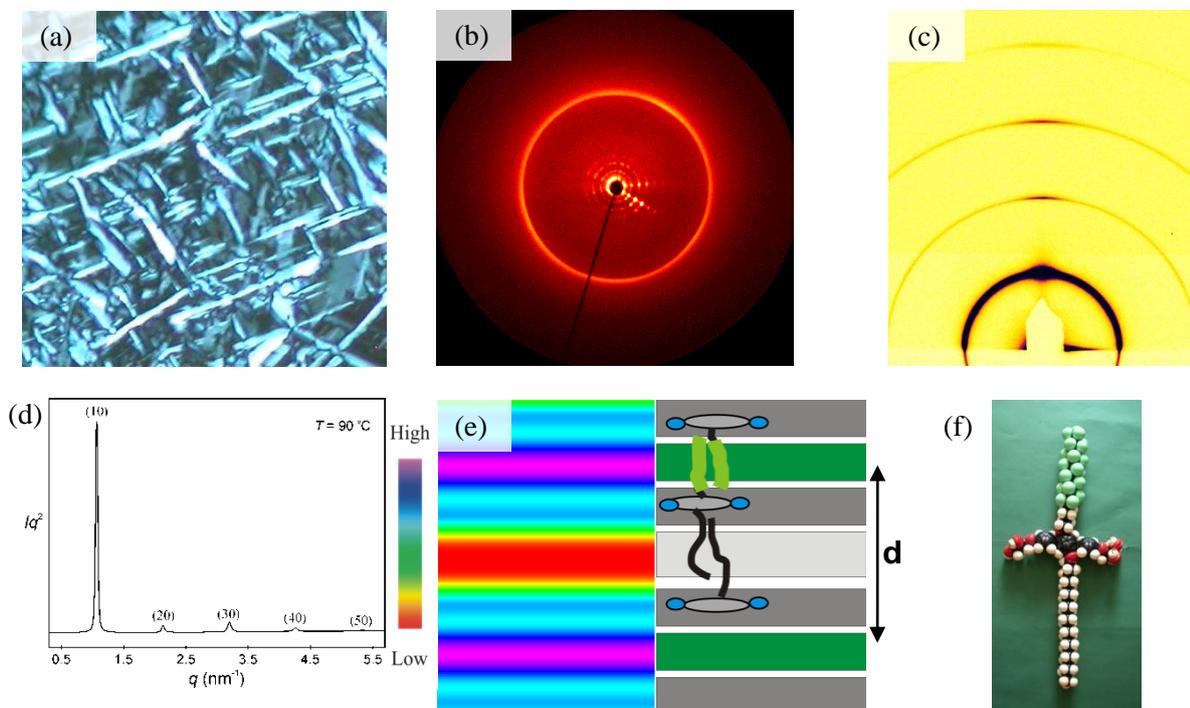


Abbildung 17: Cr_{Lam} -Phase der Verbindung **A20/12** (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $90^\circ C$, (b) Streubild einer teilorientierten Probe im Weitwinkelbereich bei $90^\circ C$ (c) Streubild einer teilorientierten Probe (GISAXS) im Kleinwinkelbereich bei $90^\circ C$ (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (d) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich bei $90^\circ C$ [27], (e) aus dem Diffraktogramm (d) berechnete Elektronendichteverteilung [27] und Modell der Cr_{Lam} -Phase (violett – hohe Elektronendichte - Perfluorketten, rot - niedrige Elektronendichte – Alkylketten), (f) Kalottenmodell von **A20/12**.

Der Schichtabstand ist etwas größer als die Länge zwischen den Enden der gestreckten lateralen Ketten in einer kreuzförmigen Konformation mit ~ 5.0 nm (Abb. 17 (f)). Aufgrund der Größe des Schichtabstandes und der Tatsache, dass die R_H - und R_F -Ketten in der jeweiligen Hochtemperaturphase (Zylinder in $Col_{rec}/p2gg$ -Phase / Netzwerke in $I4_32$) schon in verschiedene

Bereiche segregiert waren, wird folgendes Modell vorgeschlagen (Abb. 17 (e)). So befinden sich die Alkyl- und Semiperfluoralkylketten in zwei unterschiedlichen Schichten, die durch eine Schicht, bestehend aus mit den Terphenyl-Grundkörpern und Glycerol-Kopfgruppen, getrennt sind. Die Größe des Schichtabstandes zeigt, dass es sich um eine Anordnung mit stark interkalierten Ketten handeln sollte, wobei die Terphenyl-Einheiten in ihrer Schicht zwar im Durchschnitt senkrecht zur Schichtnormalen aber innerhalb der Schicht isotrop verteilt sein sollten. Dies stimmt mit der Elektronendichtekarte überein, welche abwechselnd Schichten mit hoher (violett, R_F-Ketten) und geringer Elektronendichte (rot, R_H-Ketten), getrennt von Schichten mittlerer Elektronendichte, zeigt. Zusätzlich ist im Weitwinkelbereich ein scharfer Reflex bei $d = 0.49$ nm zu sehen, was den kristallinen Charakter der Phase belegt. Dafür spricht auch die extrem hohe Viskosität der Phase, da beim mechanischen Scheren der Probe keine Texturänderung zu beobachten ist. Es handelt sich hierbei also um eine kristalline lamellare Phase mit dichtester Packung der segregierten Ketten (Cr_{Lam}). Dieselbe Cr_{Lam}-Phase wird auch bei Verbindung **A16/12** gefunden, allerdings erst bei wesentlich tieferen Temperaturen (s. Tabelle 1). Ein Grund für die hohe Stabilität dieser Phase bei den Verbindungen **A20/12** und **A18/12** könnten das große Gesamtvolumen der lateralen Ketten und die vergleichbaren Volumina der R_H- (512 \AA^3 für C₂₀H₄₁) und R_F-Ketten (560 \AA^3) sein. Ein Ungleichgewicht führt zunächst zur kubischen Phase und nach dessen Vergrößerung zu kolumnaren Phasen mit Wabenstruktur. Dabei bleibt in allen Mesophasen die Segregation erhalten. Wird die laterale Alkylkette weiter verkürzt und somit dieses Volumenverhältnis stark unterschiedlich wie bei den Verbindungen **B8/12**, **A6/12**, **B6/12**, **A4/12**, **B4/12** und **B4/10** mit langer R_F- aber kurzer R_H-Kette, führt dies zu einer Krümmung der Grenzflächen der Cr_{Lam}-Phase und folglich zum Auftreten einer neuen kolumnaren Mesophase, die im nächsten Abschnitt besprochen werden soll.

2.1.2.7 Einfache hexagonale kolumnare Phase der Verbindungen **B8/12**, **A6/12**, **B6/12**, **A4/12**, **B4/12** und **B4/10**

Die Mesophasen der Verbindungen **B6/12**, **A4/12**, **B4/12** und **B4/10** und die Hochtemperaturphasen der Verbindungen **B8/12** und **A6/12** sind gekennzeichnet durch eine schwache Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren und Texturen, die Domänen mit großen Sphäroliten neben optisch isotropen Bereichen zeigen (Abb. 18 (b), (c), (e) oben). Die schwache Doppelbrechung wird besonders deutlich bei den Untersuchungen mit λ -Plättchen, wo die Gelb- und Blauverschiebung nur schwach wahrnehmbar ist (Abb. 18 (c), (e) unten). Bei den Verbindungen **B8/12** und **A6/12** hat die Doppelbrechung ein negatives und bei **B4/12** und **B4/10** ein positives Vorzeichen. Ein besonderes Verhalten ist beim Abkühlen der Verbindungen **B6/12** und **A4/12** unter dem Polarisationsmikroskop

zu beobachten, welches in Abbildung 18 (b), (c), (d), (e) für die Verbindung **B6/12** dargestellt ist. Beim Übergang der isotropen Flüssigkeit in die Mesophase (Umwandlung sichtbar in der *DSC* Kühlkurve, Abb. 18 (a)) beobachtet man ab 122 °C das Wachstum großer sphärolitischer Texturen. Diese weisen eine schwache Doppelbrechung mit positivem Vorzeichen auf (Abb. 18 (e)). Bei weiterem Abkühlen wird die Doppelbrechung immer schwächer bis die Probe bei 97 °C optisch isotrop erscheint (Abb 18 (d)). Wird die Temperatur weiter abgesenkt, beobachtet man ein erneutes Erscheinen der Textur. Die Sphärolitstruktur bleibt erhalten, die Doppelbrechung ist weiterhin schwach, trägt aber diesmal ein negatives Vorzeichen (Abb 18 (c)). Es kommt also zu einer Inversion der Doppelbrechung. Dies geschieht kontinuierlich und ohne sichtbare Enthalpieänderung. Ab 83 °C kommt es zu einer merklichen Verstärkung der Doppelbrechung, wobei das Vorzeichen gleich bleibt. Dieser Übergang ist erster Ordnung und die Umwandlungsenthalpie beträgt 0.75 kJ/mol. Ebenfalls sind bereits erste Anzeichen einer beginnenden Kristallisation zu erkennen, was auf den monotropen Charakter dieser Tieftemperaturphase zurückzuführen ist. Bei 74 °C ist die Probe vollständig kristallisiert.

Die beobachteten Texturen sind charakteristisch für uniaxiale kolumnare Mesophasen. Die schwache Doppelbrechung mit negativem oder positivem Vorzeichen weist allerdings auf eine andere Struktur dieser Mesophase im Vergleich zu den zuvor beschriebenen kolumnaren Mesophasen mit Wabenstruktur hin, die unter dem Polarisationsmikroskop alle durch eine starke negative Doppelbrechung gekennzeichnet sind. In kolumnaren Phasen lassen sich durch das Vorzeichen und die Stärke der Doppelbrechung Rückschlüsse auf die Lage der optischen Achse (verläuft hier entlang der Terphenyl-Einheit) in Bezug zur Kolumnenlängsachse ziehen. Der Winkel zwischen den beiden Achsen ρ und die Doppelbrechung Δn hängt dabei, wie in Gleichung (9) gezeigt, zusammen.

$$\Delta n = 0, \text{ wenn } \langle \cos^2 r \rangle = 1/3 \quad (9)$$

Während bei den Wabenstrukturen, charakterisiert durch eine starke negative Doppelbrechung, die Terphenyl-Einheiten in den Zylinderwänden im Durchschnitt senkrecht zur Kolumnenlängsachse stehen und über die Wasserstoffbrückennetzwerke in dieser Position relativ gut fixiert sind, belegt eine starke positive Doppelbrechung die Anordnung der Terphenyl-Einheiten parallel zur Kolumnenlängsachse. Letztere wurde schon bei Mesophasen von Bolapolyphilen mit verzweigten lateralen Ketten beobachtet [41, 42, 14]. So zeigen z. B. Verbindungen mit Terphenyl-Einheit und zwei voluminösen verzweigten lateralen R_F -Ketten eine hexagonale kolumnare Phase, in der die Aromaten Säulen bilden, in denen sie parallel zur Kolumnenlängsachse angeordnet sind. Diese Säulen sind wiederum in einem hexagonalen Gitter angeordnet, wobei der Raum zwischen den Säulen durch ein Kontinuum aus den lateralen R_F -Ketten gefüllt ist. Die schwache Doppelbrechung der zu

diskutierenden Mesophase lässt also auf eine Orientierung der Terphenyl-Einheiten zwischen diesen beiden Extremen, senkrecht und parallel zur Säulenlängsachse, schließen.

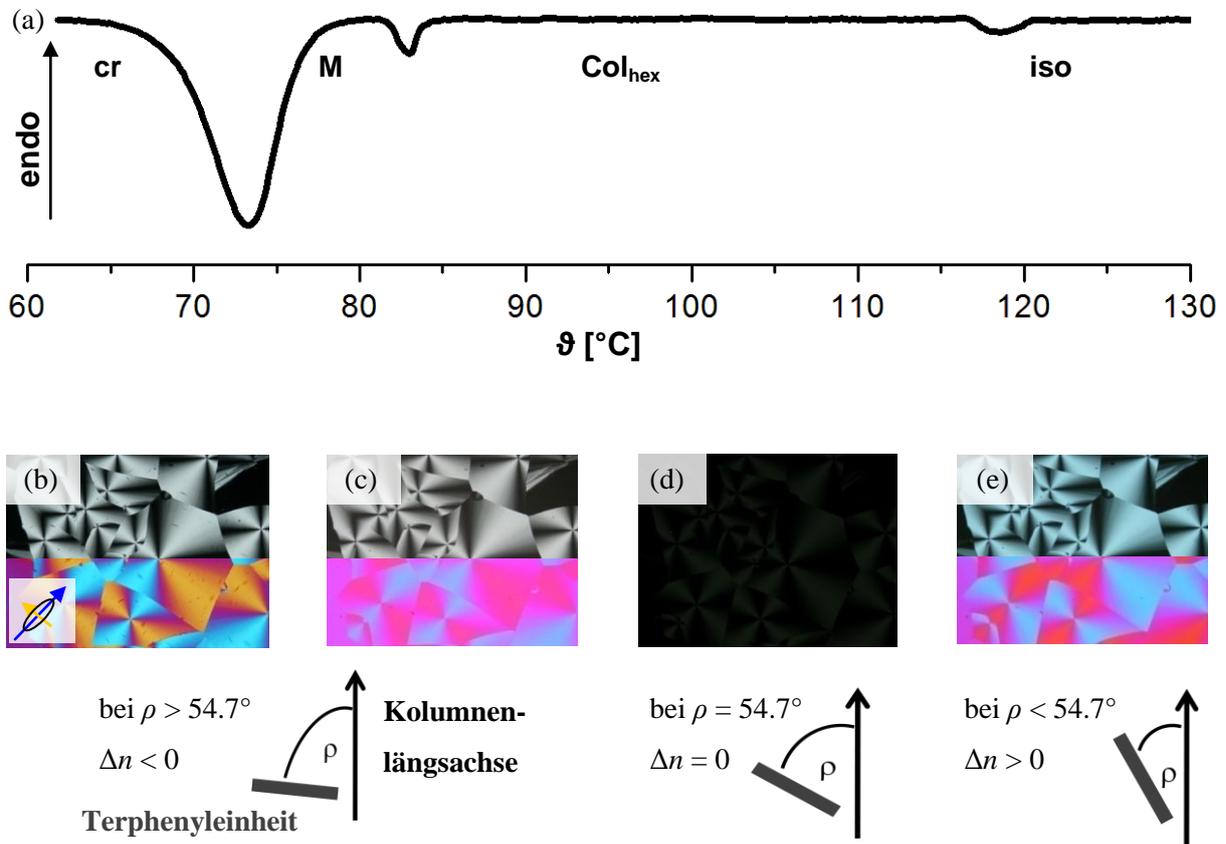


Abbildung 18: Mesophasen der Verbindung **B6/12** (a) DSC (2. Kühlkurve, Kühlrate 10 K/min), (b), (c), (d), (e) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren ohne und mit λ -Plättchen und schematische Darstellung der mittleren Vorzugslage der Terphenyleinheiten in Bezug zur Kolumnenlängsachse bei verschiedenen Temperaturen (b) 81 °C, (c) 90 °C, (d) 97 °C, (e) 116 °C.

Die Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **B6/12** zeigen deutlich die Anordnung der Reflexe in einem hexagonalen Gitter mit einem Gitterparameter von 5.20 nm bei 115 °C (Abb. 19 (d)). Beim Abkühlen wird der Gitterparameter kontinuierlich größer und beträgt bei 90 °C 5.43 nm. Bei 84 °C wird bereits die Kristallisation beobachtet, weshalb keine Röntgendaten für die am Mikroskop und in der DSC Kühlkurve beobachteten Tieftemperaturphase mit starker negativer Doppelbrechung zur Verfügung stehen. Für die anderen hier betrachteten Verbindungen passt die Indizierung der Reflexe ebenfalls zu einer hexagonalen kolumnaren Phase. Die Gitterparameter liegen mit einer Ausnahme alle in der gleichen Größenordnung wie der für **B6/12** (Tabelle 2). Lediglich **B4/10**, die einzige Verbindung mit kürzerer R_F -Kette, zeigt mit $a_{hex} = 4.55$ nm einen signifikant kleineren Gitterparameter. Diese sind mit einer Wabenstruktur nicht kompatibel ($a = 3.86$ - 4.08 nm für

$Col_{hex}/p6mm$ mit *core-shell* Struktur und $a = 6.91-6.94$ nm für $Col_{hex}/p6mm$ mit interkolumnarer Segregation). Auch die aus der Literatur bekannte hexagonale kolumnare Phase mit Kagome-Struktur (Abb. 19 (e)), kommt nicht in Frage, da hier die Bedingung $a = 2L_{Mol}$ erfüllt sein muss [20]. Dafür sind die Gitterparameter selbst unter Annahme einer vollständig gestreckten Konformation der Glycerolgruppen ($L_{Mol} = 2.4$) zu groß. Anders als für die Wabenstrukturen charakteristisch stehen die gefundenen Gitterparameter in keinem definierten Verhältnis zur Länge des Moleküls L_{mol} , was die Ableitung eines möglichen Strukturmodells erschwert. Hinzu kommt, dass im vorliegenden Fall auch keine Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle berechnet werden kann, da kein eindeutiger Wert für die Höhe der Elementarzelle angenommen werden kann.

Einen Hinweis auf eine mögliche Struktur liefert in diesem Fall der Vergleich mit in früheren Arbeiten beschriebenen facialen Amphiphilen [43]. Der Unterschied zu den Bolapolyphilen besteht in einer anderen Verknüpfung der chemisch inkompatiblen Segmente. So sind bei diesen facialen Amphiphilen zwei Alkylketten terminal und eine polare Gruppe lateral an die Terphenyl-Einheit gebunden (Abb. 19 (a)). Auch hier spielt das Bestreben der Segmente in einzelne Bereiche zu segregieren eine große Rolle bei der Selbstorganisation innerhalb der Mesophasen. So wurden ebenfalls Wabenstrukturen gefunden, wobei eine quadratische kolumnare Phase mit pentagonalem Zylinderquerschnitt dominiert (Abb. 19 (b)). Anders als bei den Wabenstrukturen der Bolapolyphile wird das Zylindergerüst durch die Aromaten und Alkylketten aufgebaut, wobei die Aromaten parallel zueinander und senkrecht zur Kolumnenlängsachse in den Zylinderwänden angeordnet sind und die Alkylketten segregierte Bereiche in den Eckpunkten der Zylinder bilden. Die großen polaren Gruppen (Ethylenoxidketten + Glucamideinheit) füllen die Zylinderinnenräume. Bei einer Länge der beiden terminalen Alkylketten von $m \leq 6$ ($R_H = C_mH_{2m+1}$) findet man neben der pentagonalen Zylinderphase ($Col_{squ}/p4gm$) bei höheren Temperaturen eine hexagonale kolumnare Phase, die sich durch eine schwache negative Doppelbrechung auszeichnet und mit zunehmender Größe des polaren lateralen Substituentens die pentagonale Zylinderphase schließlich vollständig verdrängt. Bei einer Verbindung wird außerdem eine Inversion der Doppelbrechung unter Erhalt der hexagonalen Symmetrie beobachtet. Ausgehend von diesen Beobachtungen, welche den hier gefundenen sehr ähnlich sind, wurde für die facialen Amphiphile folgendes Modell vorgeschlagen (Abb. 19 (c)). Die Segregation zwischen den Aromaten und Alkylketten (rigide – flexibel) verringert sich mit Temperaturerhöhung, sodass die Segregation der polaren lateralen Gruppen von den Kohlenwasserstoffsegmenten strukturbestimmend wird. Die polaren Gruppen bilden Kolumnen, die in einem hexagonalen Gitter angeordnet und von in einem Kontinuum aus Aromaten und Alkylketten umgeben sind. Mit der verminderten Segregation der Aromaten und R_H -Ketten geht auch eine Verringerung der Tendenz zur Orientierung der Aromaten senkrecht zur Kolumnenlängsachse einher, woraus zunächst eine Verringerung der Doppelbrechung

und schließlich eine Umordnung der Aromaten in eine Orientierung bevorzugt parallel zu den Spaltenlängsachsen resultiert.

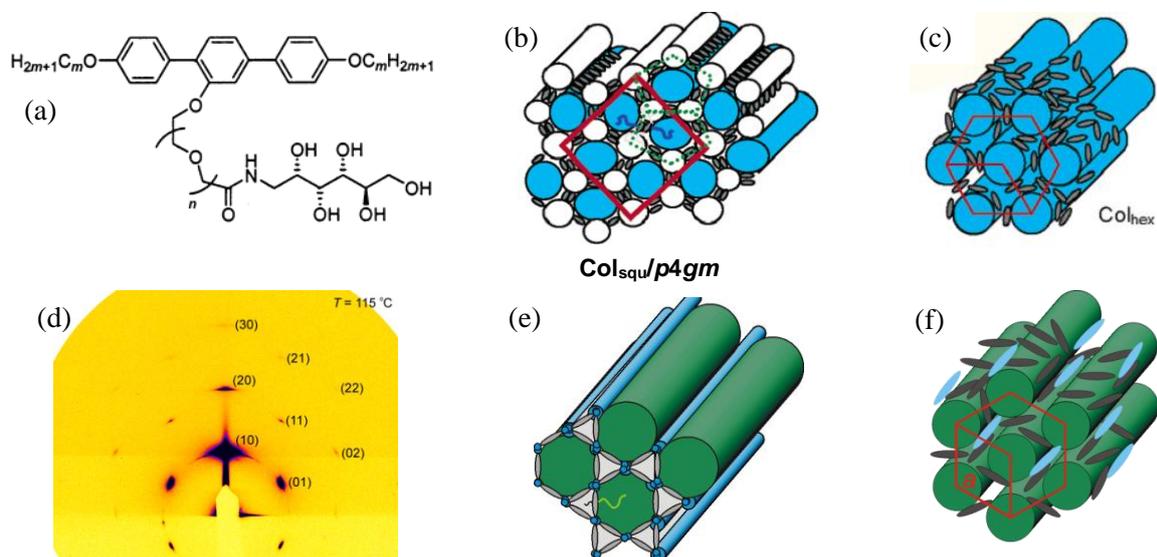


Abbildung 19: (a) Strukturformel eines facialen Amphiphils [43], (b), (c) Strukturmodelle der Mesophasen der facialen Amphiphile [43] (blau – Bereiche der polaren Gruppen, weiß - Bereiche der R_H -Ketten, graue Stäbchen – Aromaten), (b) $Col_{squ}/p4gm$ -Phase aus pentagonalen Zylindern, (c) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase aus polaren Säulen in einem unpolaren Kontinuum, (d) Streubild Kleinwinkelbereich einer orientierten Probe der Verbindung **B6/12** bei 115 °C (GISAXS Synchrotron Röntgenquelle) [27], (e), (f) Strukturmodelle der Mesophasen der Bolapolyphile (blau – Bereiche der Wasserstoffbrückennetzwerke, weiß - Bereiche der R_H -Ketten, graue Stäbchen – Aromaten, grün – Bereiche der Semiperfluoralkylketten), (e) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase aus Zylindern mit dreieckiger und hexagonaler Querschnittsfläche (Kagome-Struktur) [20], (f) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase aus R_F -Säulen in einem R_H -Kontinuum.

Übertragen auf die X-förmigen Bolapolyphile bedeutet dies, dass es bei Verkürzung der lateralen Alkylkette zu einer Einmischung derselbigen in die Zylinderwände aus Aromaten kommt. Dies hat zur Folge, dass die Zylinderstruktur destabilisiert wird und die Wasserstoffbrückennetzwerke zum Teil aufgebrochen werden. Somit sind die Aromaten nicht mehr strikt senkrecht zur Spaltenlängsachse fixiert. Lediglich die Segregation der Semiperfluoralkylketten von den nichtfluorierten Molekülteilen, welche (analog zu den polaren Substituenten der facialen Amphiphile) die Spalten bilden und auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, bleibt erhalten (Abb. 19 (f)). Das die Säulen umgebende Kontinuum besteht aus den Aromaten, R_H -Ketten und Clustern aus Glycerolgruppen. Die Aromaten weisen innerhalb des Kontinuums eine gewisse Vorzugsorientierung auf. Die geringe Doppelbrechung der hexagonalen kolumnaren Phase, unabhängig vom Vorzeichen, belegt einen geringen Orientierungsordnungsparameter. Die Inversion der Doppelbrechung kann mit dem Vorhandensein von cybotaktischen Clustern der ursprünglichen Wabenstruktur erklärt werden, welche ihre Größe

beim Temperaturanstieg kontinuierlich ändern. Zunächst fixieren die Cluster die Terphenyle noch vorzugsweise senkrecht zu den R_F Zylindern. Mit abnehmender Größe der cybotaktischen Cluster (bei zunehmender Temperatur) geht die Tendenz zur Orientierung der Aromaten senkrecht zu den Säulen zunehmend verloren und die parallele Ausrichtung der Terphenyle bezüglich der R_F Säulen wird dominanter. Dieser kontinuierliche Übergang erklärt auch die fehlende Umwandlungsenthalpie. Dieses Modell wird zusätzlich durch die Beobachtung gestützt, dass bei Verkürzung der R_F -Kette der Gitterparameter signifikant kleiner wird (**B4/12** \rightarrow **B4/10**, s. Tabelle 2), da in Abwesenheit der Restriktionen durch die Wabenstruktur der Durchmesser der R_F -Säulen im Wesentlichen durch das Volumen der R_F -Ketten bestimmt wird. Wird die Länge der R_F -Kette weiter reduziert (**B4/8**), wird keine LC Phase mehr ausgebildet, was am geringeren Segregationsbestreben der kürzeren R_F -Kette liegt.

Bei Zugabe des polaren Lösungsmittels Formamid (FA) zu einer Probe der Verbindung **B4/10** erkennt man deutlich eine lösungsmittel-induzierte Inversion der Doppelbrechung (Abb 20 (a), (c)), wobei die formamidreiche Phase (rechts) eine negative und stärkere Doppelbrechung aufweist. Das Formamid führt somit zu einer teilweisen Reorganisation der Moleküle senkrecht zur Kolumnenlängsachse, indem es die lokale Ausbildung neuer Wasserstoffbrückennetzwerke fördert, da es sich in Bereiche mit polaren Glycerol-Gruppen mischt. Eine echte Wabenstruktur mit Fernordnung wird allerdings wahrscheinlich nicht erreicht, dafür ist die Doppelbrechung insgesamt noch zu gering. Durch Zugabe von Formamid werden offensichtlich die cybotaktischen Cluster stabilisiert. Dies bestätigen auch die *XRD* Untersuchungen, welche an einem formamid-gesättigten Tropfen durchgeführt wurden. Diese zeigen neben der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich die (10)-, (20)- und (21)-Reflexe einer hexagonalen kolumnaren Phase im Kleinwinkelbereich. Während der (10)-Reflex sehr intensiv ist, besitzen der (20)- und (21)-Reflex nur eine geringe Intensität. Der Gitterparameter beträgt bei 120 °C 5.30 nm und nimmt beim Abkühlen kontinuierlich zu (5.43 nm bei 60 °C). Die Vergrößerung des Gitterparameters im Vergleich zum Gitterparameter der reinen Verbindung **B4/10** ($a = 4.55$ nm) resultiert einerseits aus dem Einbau zusätzlicher Formamid-Moleküle und andererseits aus der Reorganisation der aromatischen Terphenyl-Einheiten senkrecht zur Kolumnenlängsachse.

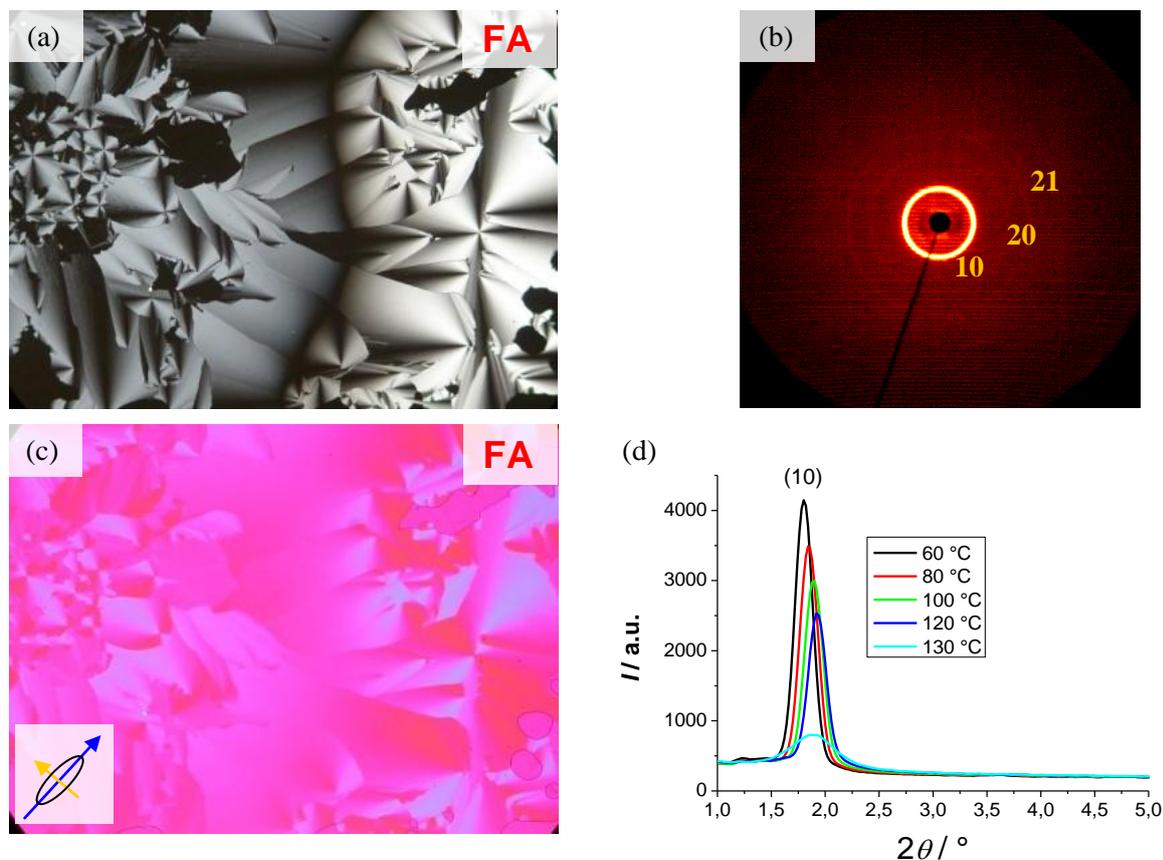


Abbildung 20: **B4/10** (a), (c) Texturen eines Kontaktpräparates mit Formamid (FA) bei 120 °C zwischen gekreuzten Polarisatoren, (c) mit λ -Plättchen (klein: Indicatrix des λ -Plättchen), (b) Streubild über den Kleinwinkelbereich eines formamid-gesättigten Tropfens bei 60 °C, (d) 2θ -Scans über den Kleinwinkelbereich eines formamid-gesättigten Tropfens bei 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C und 130 °C.

2.1.2.8 Kolumnare Tieftemperaturphasen der Verbindungen **B8/12** und **A6/12** mit Wabenstruktur

Bei den beiden Verbindungen **B8/12** und **A6/12** findet man unterhalb der soeben diskutierten einfachen hexagonalen kolumnaren Phase mit Säulen aus R_F -Ketten in einem Kontinuum aus Aromaten, R_H -Ketten und Glycerol-Gruppen eine (**A6/12**) bzw. zwei (**B8/12**) weitere LC Phasen. Unter dem Polarisationsmikroskop fällt eine deutliche Verstärkung der negativen Doppelbrechung beim Phasenübergang von der einfachen Col_{hex} -Phase (Abb. 21 (a)) in die Tieftemperaturphase (Abb. 21 (b)) auf. Die Textur, die eine für kolumnare Phasen charakteristische Sphärolitstruktur zeigt, bleibt weitgehend erhalten, lediglich die in der Col_{hex} -Phase noch optisch isotropen Bereiche werden schwach doppelbrechend. Die Phasenumwandlung ist erster Ordnung und zeigt eine höhere

Umwandlungsenthalpie als der Übergang von der isotropen Flüssigkeit in die Col_{hex} -Phase. Bei weiterem Abkühlen wird unter dem Polarisationsmikroskop bis zur Kristallisation keine weitere Änderung der Textur beobachtet. Die starke negative Doppelbrechung weist auf eine Wabenstruktur hin.

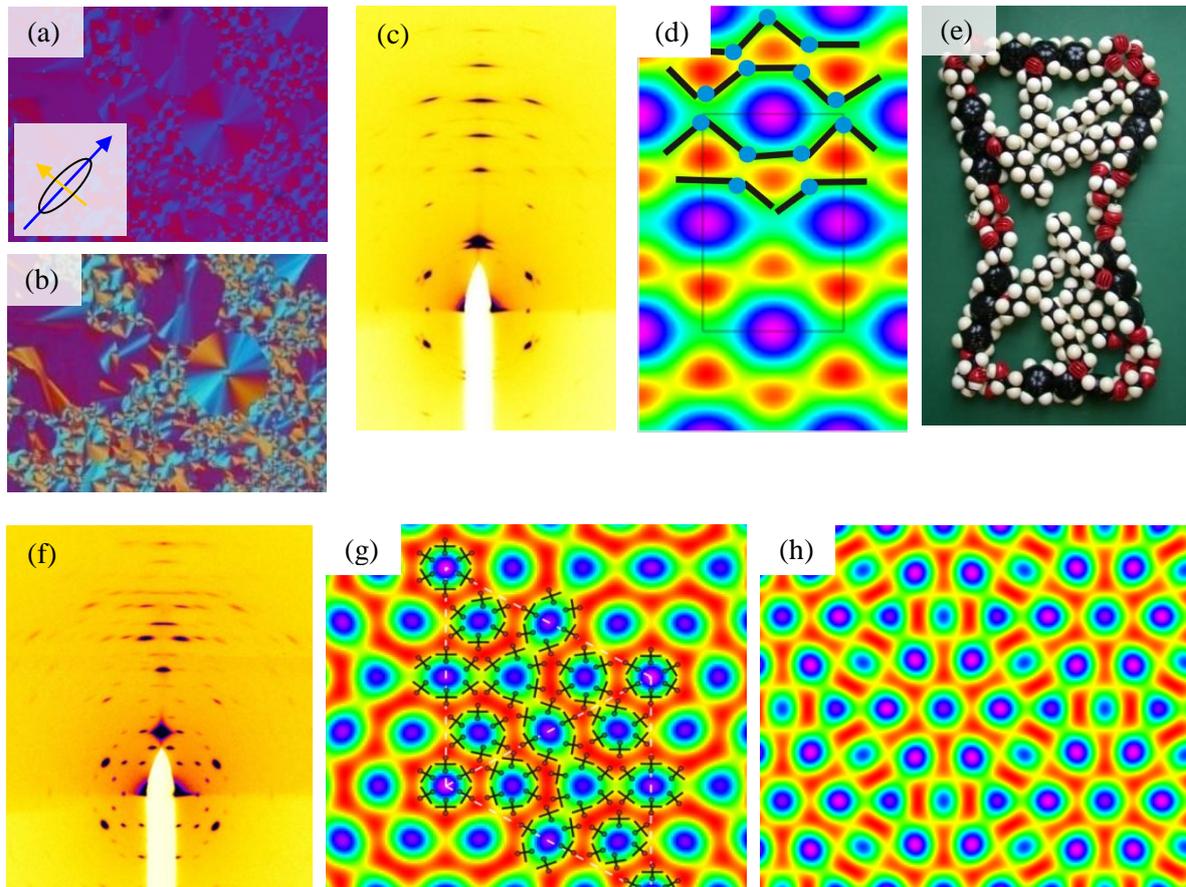


Abbildung 21: Mesophasen der Verbindung **B8/12** (a), (b) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren mit λ -Plättchen, (a) einfache Col_{hex} -Phase bei 95 °C, (b) Col_{rec} -Phase bei 84 °C, (c), (f) Streubild Kleinwinkelbereich einer orientierten Probe (*GISAXS* Synchrotron Röntgenquelle) [27], (c) Col_{rec} -Phase bei 75 °C, (f) Col_{hex} -Tiefemperaturphase bei 70 °C, (d), (g), (h) aus den Diffraktogrammen (c) und (f) berechnete Elektronendichteverteilungen [27] (violett – hohe Elektronendichte - Perfluorketten, rot - niedrige Elektronendichte - Alkylketten), (d) Col_{rec} -Phase, (g), (h) Col_{hex} -Tiefemperaturphase

Die von G. Ungar et. al. durchgeführten Untersuchungen der Verbindung **B8/12** in *GISAXS*-Experimenten mit Synchrotron-Strahlung zeigen zwei verschiedene kolumnare Phasen [27]. Bei 75 °C (Abb. 21 (c)) lassen sich die Reflexe als (11), (20), (12) und (22)-Reflex einer rechtwinkligen kolumnaren Phase mit $p2mm$ -Symmetrie indizieren. Die Gitterparameter betragen $a = 9.36$ nm und $b = 5.88$ nm. Bei 70 °C (Abb. 21 (f)) erkennt man deutlich eine Vielzahl von neuen Reflexen, die einem hexagonalen Gitter mit $p6mm$ -Symmetrie und einem Gitterparameter von $a_{\text{hex}} = 20.0$ nm

zugeordnet werden können. Die von uns durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen der Verbindung homologen **A6/12** zeigen nur eine Mesophase. Es handelt sich ebenfalls um eine rechtwinklige kolumnare Phase mit $p2mm$ -Symmetrie und den Gitterparametern $a = 8.22$ nm und $b = 5.64$ nm. Ausgehend von den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen wurden die Packungsparameter für die beiden LC Phasen der Verbindung **B8/12** nach Gleichung (7), (3) und (4) berechnet (detaillierte Erläuterungen s. 2.1.2.1) und in Tabelle 7 zusammengestellt. Es ergibt sich eine Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle (bei $h = 0.45$ nm) von 16 Molekülen für die rechtwinklige und 104 Molekülen für die hexagonale kolumnare Tieftemperaturphase.

Tabelle 7: Packungsparameter der Mesophasen der Verbindung **B8/12**

Phase	a, b [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle, krist}}$	$n_{\text{Zelle, flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
$\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$	9.36, 5.88	1.34	24.77	18.43	14.48	16.46	1.37
$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	20.0	1.34	155.88	116.00	91.14	103.57	1.67

Ausgehend von diesen Daten werden folgende Strukturmodelle vorgeschlagen. So handelt es sich bei der rechtwinkligen kolumnaren Phase wahrscheinlich um eine Wabenstruktur (Abb. 21 (d)), welche aus der Kagome-Struktur abgeleitet werden kann. Im Vergleich zur echten Kagome-Struktur (zweifarbige Parkettierung aus Dreiecken und Hexagons, Abb. 19 (e)) sind die Wasserstoffbrückennetzwerke teilweise komplett aufgebrochen bzw. stark gestreckt, was zu einer Art Bänderstruktur aus verschmolzenen Dreieckszylindern (Abb. 21 (e)) und verschmolzenen hexagonalen Zylindern führt. Die durch Verschmelzung von Dreiecken entstehenden Bänder sind mit den Alkylketten gefüllt, die aus Hexagonen entstandenen enthalten die Semiperfluoralkylketten. Die außergewöhnliche Form der Zylinderquerschnitte resultiert aus der Größe der lateralen Substituenten. Vorallem die R_F -Ketten mit $C_{12}F_{25}$ sind viel zu groß um in ein normales Hexagon (sechs R_F -Ketten pro Hexagon) mit der Kantenlänge eines Moleküls zu passen. Bei Temperaturenniedrigung tritt also die Segregation zwischen Alkylketten, Aromaten und Glycerol-Kopfgruppen ein und man beobachtet den Übergang von der einfachen hexagonalen kolumnaren Phase, welche von der Segregation zwischen fluorierten und nicht-fluorierten Molekülteilen dominiert wird, zu einer rechtwinkligen kolumnaren Phase mit partiell aufgebauter Wabenstruktur. Bei weiterem Abkühlen beobachtet man bei Verbindung **B8/12** zusätzlich die Ausbildung einer hexagonalen kolumnaren Phase mit einem Gitterparameter von $a_{\text{hex}} = 20.0$ nm. Da die Elementarzelle sehr groß ist, wird es zunehmend schwer ein aussagekräftiges Modell zu entwickeln. Da zwischen der rechtwinkligen und dieser Phase weder eine Änderung der Textur noch eine Phasenumwandlung erster Ordnung beobachtet wird, kann eine

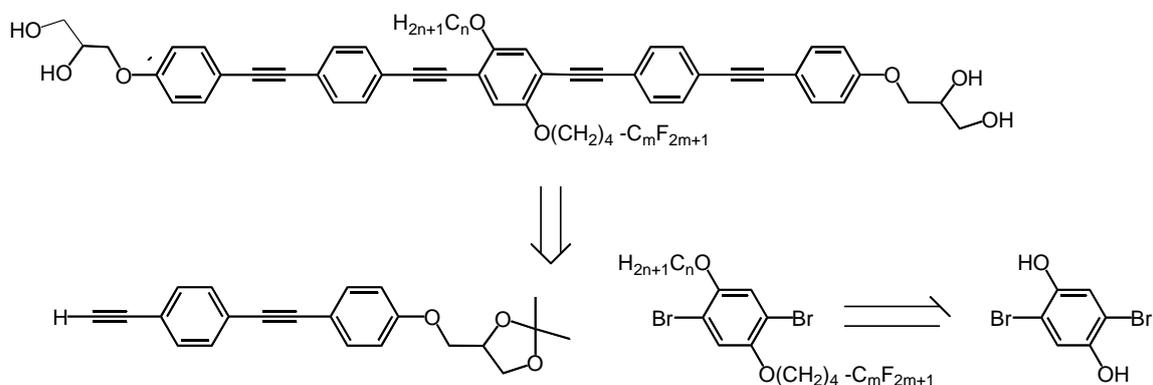
völlige Neuorganisation der Moleküle mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die mit der Temperaturerniedrigung einhergehende abnehmende Mobilität der lateralen Ketten führt wahrscheinlich zu einer weiteren Deformation der Bänderstruktur. Um einen Eindruck zu vermitteln wie dies aussehen könnte, sind in Abbildung 21 (g) und (h) zwei der vielen möglichen Elektronendichtekarten dargestellt. Bei Variante 1 (g) sieht man deutlich die konzentrische Anordnung der Bänder, wobei der hexagonale Querschnitt der mit den R_F -Ketten gefüllten Zylindern weitgehend erhalten bleibt, während die R_H -Ketten gefüllten Bereiche nicht mehr als Dreiecke zu erkennen sind. Es fällt allerdings auf, dass das Größenverhältnis der elektronenarmen und -reichen Bereiche von $\sim 1:1$ nicht dem Volumenverhältnis der R_H und R_F -Ketten von $\sim 1:3$ entspricht. Variante 2 (h) zeigt eine vollständige Verschmelzung von zwei Dreiecken zu zwei verschiedenen Typen von 6-Rechtecken, welche strahlenförmig angeordnet sind. Die Semiperfluoralkylketten befinden sich in vier verschiedenen Typen von deformierten hexagonalen Zylindern, welche jeweils von sechs Molekülen begrenzt werden und eine unterschiedliche Größe haben. Gerade bei den kleinen Hexagonen ist fraglich, ob sie genug Platz für sechs R_F -Ketten bieten. Genauere Aussagen zur Struktur dieser Tieftemperaturphase sind demnach noch nicht möglich.

Insgesamt sind fast alle Verbindungen A_n/m und B_n/m befähigt sich in flüssigkristallinen Überstrukturen zu organisieren. Größtenteils handelt es sich bei den LC Phasen der Terphenyl-basierten X-förmigen Bolapolyphile um kolumnare Phasen mit Wabenstrukturen unterschiedlicher Symmetrie, Zylindergeometrie und Kompartimentierungsgrad. Mit zunehmender R_H -Kettenlänge findet man dabei einen Übergang von hexagonalen über quadratische zu rechtwinkligen Phasen. Daneben wurden für Verbindungen mit sehr langen Ketten auch eine kubische Phase und eine lamellare Phase gefunden. Bei Verbindungen mit sehr kurzen Alkyl- aber langen Semiperfluoralkylketten kann man zunehmend den Verlust der typischen Wabenstruktur hin zu kolumnaren Phasen mit verringertem Kompartimentierungsgrad beobachten. Lediglich die Verbindungen **B4/6**, **B4/8** und **B6/8** mit zwei sehr kurzen lateralen Substituenten weisen keine LC Phasen auf.

2.2 Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst und zwei unterschiedlichen lateralen Substituenten C_n/m

2.2.1 Synthese

Analog zu den Terphenyl-basierten Bolapolyphilen An/m und Bn/m ist auch bei der Synthese der Oligo(phenylenethinyl)-basierten Bolapolyphile Cn/m eine Palladium(0)-vermittelte C-C-Kupplungsreaktion der Schlüsselschritt zum Aufbau des aromatischen Grundgerüsts. Die in Schema 6 dargestellte Retrosynthese zeigt die Zerlegung der Zielverbindungen in die zwei Grundbausteine, wobei die Variation der lateralen Substituenten an der zentralen Benzoleinheit hier zwingend vor dem Aufbau des aromatischen Grundgerüsts erfolgen muss, da eine Abspaltung der Benzylschutzgruppe mit Wasserstoff bei Anwesenheit von ungesättigten Systemen nicht möglich ist und eine Veretherung des 2,5-Dibromhydrochinonether (und entsprechender Monoether) unter Ringschluss und Angriff der C-C-Dreifachbindung ausschließlich zu Benzofuranen führt. Im Weiteren werden die in dieser Arbeit durchgeführten Syntheseschritte detailliert beschrieben.

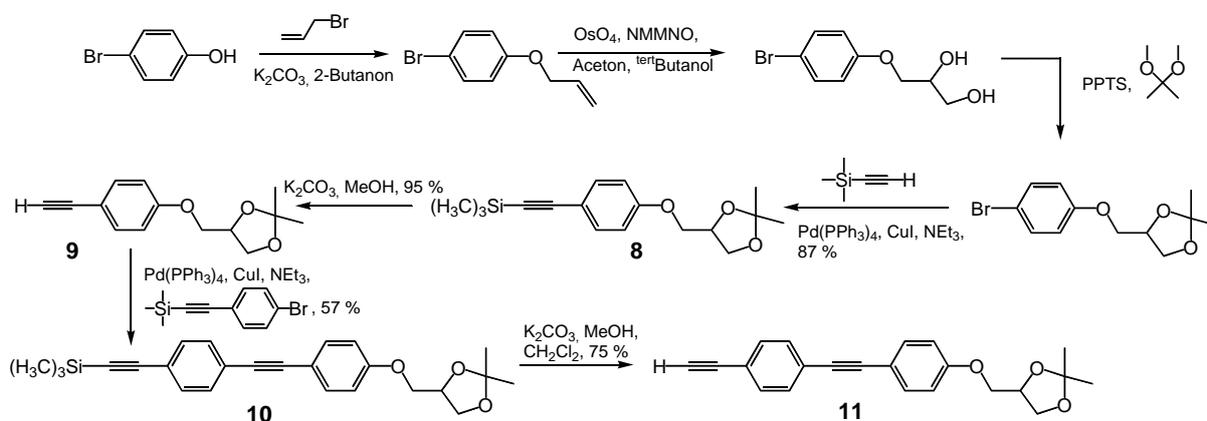


Schema 6: Retrosynthese der quarternären Bolapolyphile mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst.

2.2.1.1 Synthese von 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **11**

In Schema 7 ist die Synthese der Verbindung **11** dargestellt, welche als terminale Struktureinheit bei der Darstellung der Verbindungen Cn/m dient. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-

Bromphenol wird durch Veretherung mit Allylbromid der entsprechende Allylether in nahezu quantitativen Ausbeuten hergestellt [44]. Danach erfolgt die Dihydroxylierung nach der Methode von VAN RHEENEN mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid und 50%iger wässriger *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Lösung als Reoxidans in Aceton [45]. Das entstehende Diol wird anschließend mit 2,2-Dimethoxypropan in Anwesenheit von katalytischen Mengen Pyridinium-*p*-toluensulfat zum cyclischen Ketal umgesetzt [46]. Die Verlängerung des rigiden aromatischen Grundgerüsts zur terminalen Einheit **11** erfolgt mittels zweier aufeinander folgender SONOGASHIRA-Kupplungen in *para*-Stellung zur Isopropylidenschutzgruppe. Dazu wird zunächst 4-(4-Bromphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan mit Ethynyltrimethylsilan in einer Palladium(0) und Kupfer(I) katalysierten C-C-Knüpfungsreaktion in Triethylamin umgesetzt (SONOGASHIRA-Kupplung) [47]. Das Kupplungsprodukt **8** wird säulenchromatographisch gereinigt und die Trimethylsilylschutzgruppe unter basischen Bedingungen abgespalten [20]. Das entschützte Acetylen **9** wird unter den bereits genannten Bedingungen mit kommerziell erhältlichem 4-Bromphenylethynyltrimethylsilan zu **10** verknüpft. Die abschließende Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe im basischen Milieu liefert das Acetylen **11**.

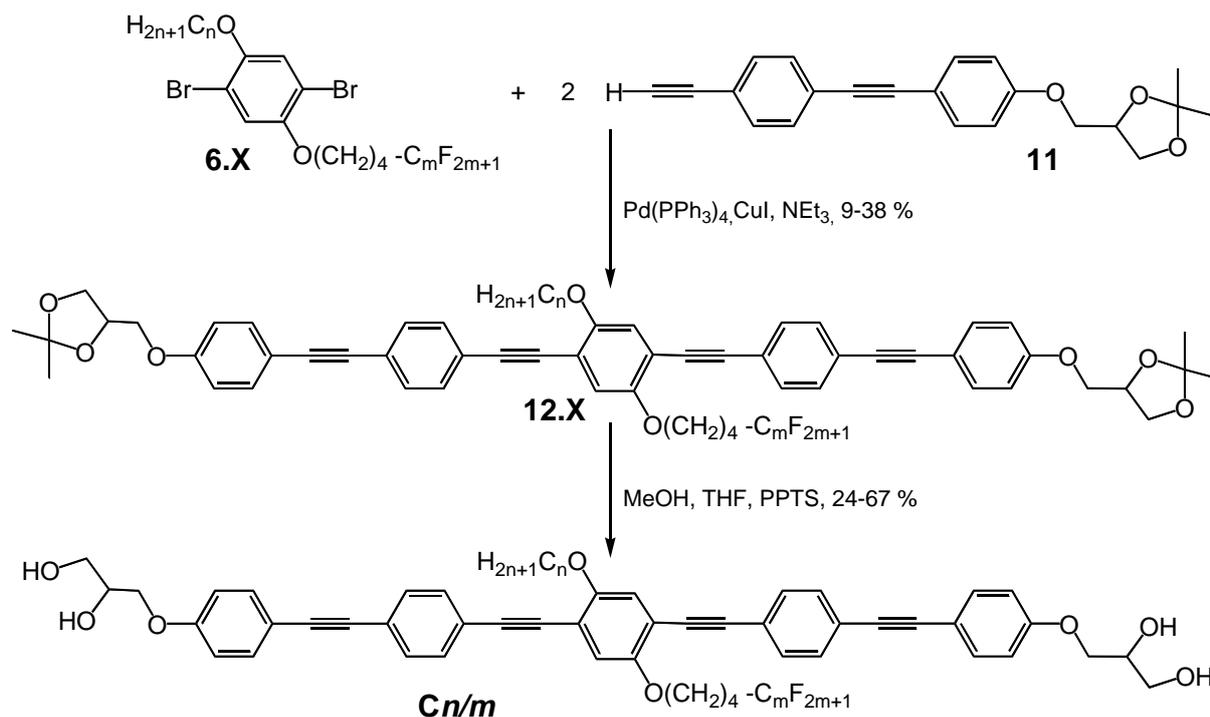


Schema 7: Synthese von 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **11**.

2.2.1.2 Synthese der Bolapolyphile C_n/m

Die Zielstrukturen **C_n/m** sind ausgehend von den entsprechenden 2,5-Dibromhydrochinonethern **6.X** (Schema 4) und dem Acetylen **11** (Schema 7) in zwei Reaktionsschritten zugänglich (Schema 8). Hierzu werden zuerst in einer SONOGASHIRA-Kupplung 2.5 Äquivalente Acetylen **11**, ein Äquivalent 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X**, katalytische Mengen Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und Kupfer(I)-iodid in Triethylamin zur Verbindung **12.X** umgesetzt. Die abschließende Entschützung der

Diolgruppen liefert die Verbindungen **C_n/m** und erfolgt unter milden Reaktionsbedingungen mit Pyridinium-*p*-toluensulfat als Säure, da HCl zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Die Ausbeuten liegen dabei allerdings deutlich unter denen des Systems MeOH/HCl. Die Reinheit und Identität der Zielverbindungen **C_n/m** wird mittels NMR-Spektroskopie, Dünnschichtchromatographie und HR-ESI-MS überprüft.



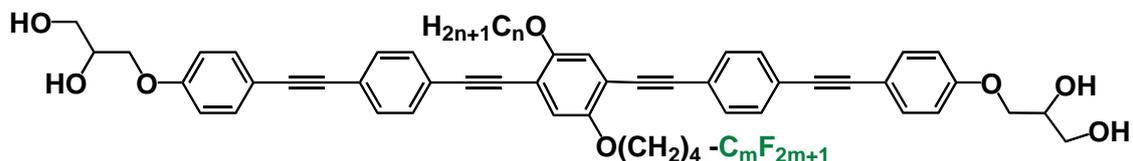
Schema 8: Synthese der Bolapolyphile **C_n/m**.

2.2.2 Mesomorphe Selbstorganisation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine homologe Reihe der Verbindungen **C_n/m** dargestellt, in welcher die Länge der Alkylkette ($n = 16, 20, 22, 24$) bei konstanter Länge der Semiperfluoralkylkette ($m = 12$) variiert wurde. Ebenfalls wurde die Verbindung **C₁₂/6** mit kurzer semiperfluorierte Alkylkette ($n = 12, m = 6$) synthetisiert. Zur Aufklärung des Mesophasenverhaltens wurden alle Verbindungen **C_n/m** mittels *POM*, *DSC*, *WAXS* und *SAXS* untersucht. Weiterhin wurden von G. UNGAR et. al. bei allen Verbindungen zusätzlich Pulveraufnahmen mit Synchrotron-Strahlenquelle durchgeführt und aus den Intensitäten und d -Werten der Reflexe die Elektronendichtekarten rekonstruiert. Durch Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente konnten sowohl der Typ und die Symmetrie der Mesophase als auch die dazugehörigen Gitterparameter bestimmt werden. Eine Übersicht der im Heizzyklus beobachteten Umwandlungstemperaturen, –enthalpien und Phasentypen

der Verbindungen C_n/m gibt Tabelle 8. Die Gitterparameter der einzelnen LC Phasen sind separat in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 8: Umwandlungstemperaturen, -enthalpien und Phasentypen der Verbindungen C_n/m a)



n	m	Verb.	ϑ [°C]	ΔH [kJ/mol]
12	6	C12/6	cr 112 Col _{hex} /p6mm 197 iso	22.9 5.9
16	12	C16/12	cr ₁ 116 cr ₂ 150 Col _{hex} /p3m1 152 Col _{rec} /c2mm [184] Col _{squ} /p4mm 190 iso	6.3 55.5 (0.8) ^b 2.4
20	12	C20/12	cr 162 (M ₂ 147 M ₁ [150]) Col _{rec} /c2mm [168] Col _{squ} /p4mm 182 iso	49.1 (2.4) ^b 3.7
22	12	C22/12	cr 146 (Col _{rec} /p2mm [125]) 3D 165 Col _{rec} /p2mm [170] Col _{squ} /p4mm [175] Col _{squ} /p4mm 187 iso	20.5 6.6 4.5
24	12	C24/12	cr 128 M [145] Col _{squ} /p4mm 173 iso	5.6 6.2

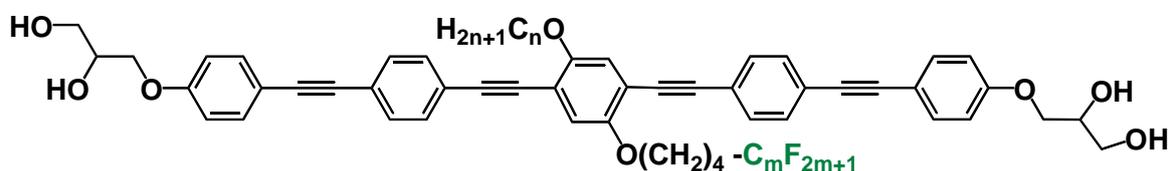
a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min), b) Enthalpie aus der zweiten DSC Kühlkurve, M – unbekannte Mesophasen; Temperaturen in eckigen Klammern aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen beim Abkühlen, da keine Enthalpieänderung in der DSC Heiz- oder Kühlkurve sichtbar..

Tabelle 9: Gitterparameter der Verbindungen Cn/m

Verb.	Phase	Gitterparameter [nm]
C12/6	$Col_{hex}/p6mm$	$a_{hex} = 4.50$
C16/12	$Col_{hex}/p3m1$	$a_{hex} = 4.28$
	$Col_{rec}/c2mm$	$a = 7.08, b = 4.60$
	$Col_{squ}/p4mm$	$a_{squ} = 4.12$
C20/12	$Col_{rec}/c2mm$	$a = 6.40, b = 5.41$ (160 °C)
	$Col_{squ}/p4mm$	$a_{squ} = 4.14$
C22/12	$Col_{rec}/c2mm$	$a = 6.60, b = 4.50$ (100 °C); $a = 6.20, b = 5.50$ (168 °C)
	$3D/P4/mmm$	$a = b = 4.32, c = 7.18$
	$Col_{squ}/p4mm$	$a_{squ} = 5.83$ (171 °C); $a_{squ} = 4.13$ (180 °C)
C24/12	$Col_{squ}/p4mm$	$a_{squ} = 5.75$

Alle Verbindungen Cn/m zeigen LC Phasen. Auffällig sind die sehr komplexen Mesophasensequenzen, sodass bei allen Verbindungen mit langer R_F -Kette mehrere LC Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Deswegen sollen im Folgenden alle Verbindungen einzeln besprochen werden, beginnend mit der Verbindung **C12/6** mit der kürzesten R_H - und R_F -Kette. Anschließend sollen die Verbindungen mit $C_{12}F_{25}$ -Perfluorkette diskutiert werden, wobei hier mit der Verbindung mit der kürzesten Alkylkette begonnen werden soll. Zum Vergleich sollen auch Verbindungen aus früheren eigenen Arbeiten [16] herangezogen werden, wo lediglich die Kettenlängen der lateralen Substituenten variieren. Zur besseren Unterscheidung werden diese als cn/m gekennzeichnet. Eine Übersicht der im Heizzyclus beobachteten Umwandlungstemperaturen und -enthalpien, Phasentypen und Gitterparameter der Verbindungen cn/m gibt Tabelle 10.

Tabelle 10: Umwandlungstemperaturen, -enthalpien, Phasentypen und Gitterparameter der Verbindungen cn/m ^{a)} [16]



n	m	Verb.	T_g [°C]	
			cr	iso
18	6	c18/6	140	185
			51.8	5.1
16	10	c16/10	164	161
			48.8	4.6
18	12	c18/12	156	169
			10.8	49.4
				190
				3.4

a) Werte aus der zweiten *DSC* Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min); Temperaturen in eckigen Klammern aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen beim Abkühlen, da keine Enthalpieänderung in der *DSC* Heiz- oder Kühlkurve sichtbar.

2.2.2.1 Hexagonale kolumnare Phase der Verbindung C12/6

Bei den Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zeigt die Verbindung **C12/6** zwischen gekreuzten Polarisatoren im Temperaturbereich zwischen 112 und 197 °C eine Mesophase mit stark doppelbrechender und unspezifischer Textur (Abb. 22 (a)). In den *DSC* Heiz- und Kühlkurven ist neben der Kristallisation nur eine weitere Phasenumwandlung zu erkennen, welche dem Übergang von der isotropen Flüssigkeit in die Mesophase zuzuordnen ist.

Die Röntgenbeugungsexperimente zeigen ein Maximum der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0,49$ nm. Dies entspricht dem Mittelwert aus dem mittleren Abstand der Alkylketten/Aromaten bei $d = 0,45$ nm einerseits und der Perfluorketten bei $d = 0,55$ nm andererseits, wobei der Einfluss der Kohlenwasserstoffsegmente auf die Lage des Reflexes im Vergleich zu den zuvor besprochenen Terphenyl-basierten X-förmigen Bolapolyphilen (Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0,55$ nm, Abb. 9 (c)) deutlich größer ist (Abb. 22 (d)). Im Kleinwinkelbereich beobachtet man zwei scharfe Reflexe und zusätzlich eine diffuse Streuung bei kleineren 2θ -Werten (Abb. 22 (c)). Werden die beiden scharfen Reflexe als (11) und (20)-Reflex einer hexagonalen kolumnaren

Mesophase indiziert, passt das Maximum der diffusen Streuung zum d -Wert des (10)-Reflexes. Der Gitterparameter beträgt $a_{\text{hex}} = 4.50$ nm (berechnet aus dem (11)-Reflex) und ist damit etwas größer als die Moleküllänge ($L_{\text{Mol}} = 3.9\text{--}4.4$). Die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle mit $h = 0.45$ nm beträgt 4.7 Moleküle (Packungsparameter s. Tabelle 11).

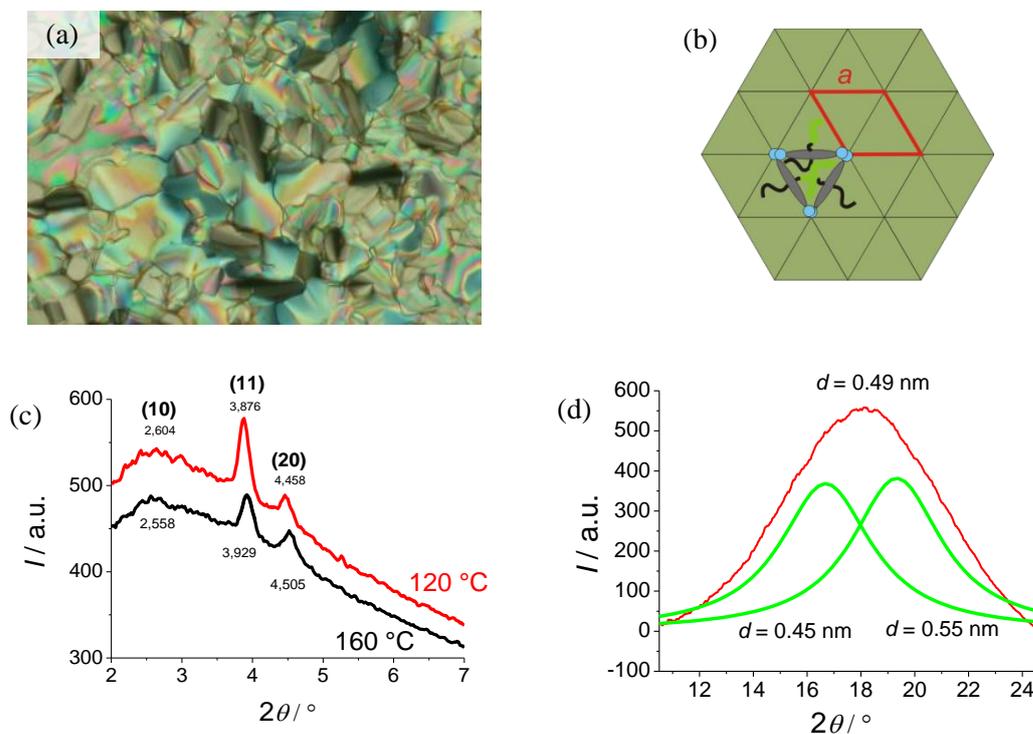


Abbildung 22: Col_{hex}/p6mm-Phase der Verbindung C12/6 (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 194 °C, (b) Modell, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus dreieckigen Zylindern (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, hellgrün – Bereiche der gemischten lateralen R_F- und R_H-Ketten), (c) 2θ-Scans einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich bei 160 °C (schwarz) und 120 °C (rot), (d) 2θ-Scan im Weitwinkelbereich bei 120 °C, grün: Maxima der Anpassungskurven.

Es wird das Modell einer Wabenstruktur aus Dreieckszylindern ($L_{\text{Dreieck}} = a_{\text{hex}} = L_{\text{Mol}}$) vorgeschlagen (Abb. 22 (b)), wobei die effektive Moleküllänge durch die hohe Valenz der Knotenpunkte (sechs) größer sein kann, als im CPK-Modell am Einzelmolekül bestimmt, was den im Vergleich zur Moleküllänge großen Gitterparameter erklärt. Die Kantenlänge der Dreieckszylinder entspricht dabei dem Gitterparameter. Wie aus den Wabenstrukturen der Terphenyl-basierten X-förmigen Bolapolyphile bekannt, werden auch hier die Zylinderwände von den parallel zueinander angeordneten und senkrecht zur Spaltenlängsachse orientierten Aromaten gebildet, welche über Wasserstoffbrückennetzwerke in den Kanten der Dreieckszylinder verknüpft sind. Die lateralen Ketten (R_F und R_H) füllen die Zylinderinnenräume. Durch Röntgenuntersuchungen kann aus der Reflexlage

nicht unmittelbar zwischen einer einfarbigen ($p6mm$, Ketten sind gemischt) oder zweifarbigen ($p3m1$, Ketten sind segregiert) Parkettierung der Dreiecke unterschieden werden. In früheren Arbeiten wurde bei hexagonalen kolumnaren LC Phasen aus Dreieckszylindern von X-förmigen Bolapolyphilen ähnlicher Struktur (Alkylkette durch Carbosilankette ersetzt) ein Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung der einzelnen Reflexe und der Parkettierung erkannt [21]. So steht ein intensiver (10)-Reflex für eine hohe Elektronendichtemodulation zwischen benachbarten Zylindern und zeigt damit eine Zweifarbparkettierung mit Fernordnungscharakter an, wohingegen ein schwacher oder diffuser (10)-Reflex auf niedrige Elektronendichtemodulation, d. h. auf eine Einfarbparkettierung mit gemischten Zylindern bzw. eine Zweifarbparkettierung mit Nahordnungscharakter hindeutet. Im vorliegenden Fall handelt es sich demnach um eine Zylinderstruktur, in der sich keine entmischte Struktur mit Fernordnungscharakter ausbildet, was bei einer kurzen R_F -Kette (C_6F_{13}) im Erwartungsbereich liegt. Die Verbindung **c18/6** der homologen Reihe mit längerer Alkylkette zeigt die gleiche LC Phase (s. Tabelle 10) [16]. Die Anzahl der Moleküle pro Wand wurde zu ~ 1.6 Moleküle berechnet und spiegelt eine eng gestaffelte Anordnung der Aromaten wieder, wie sie für derartig schwach segregierte Zylinderstrukturen mit vergleichsweise kurzen Ketten zu erwarten ist. Um Leervolumen innerhalb der Dreieckszylinder zu vermeiden und eine optimale Raumauffüllung trotz der kurzen lateralen Ketten zu gewährleisten, müssen mehr Ketten pro Elementarzelle eingefüllt werden, was automatisch mit einer Verdickung der Wände einhergeht. Dies führt allerdings auch zu einem erhöhten Platzbedarf der Glycerolkopfgruppen, welcher wiederum eine Vergrößerung des Gitters bedingt. Es handelt sich hierbei um zwei gegenläufige Effekte, d.h. der Einbau zusätzlicher Moleküle in den Zylinderwänden zur optimalen Ausfüllung der Zylinderinnenräume resultiert in einer Vergrößerung des Zylinderquerschnitts, was wiederum mehr Moleküle erfordert.

2.2.2.2 Kontinuierlicher Übergang von einfarbiger Parkettierung aus Quadraten zu zweifarbiger Parkettierung aus Dreiecken bei der Verbindung C16/12

Bei Verbindung **C16/12** wurden im Vergleich zur zuvor diskutierten Verbindung **C12/6** sowohl die Alkyl- als auch die Semiperfluoralkylkette ($n = 16$, $m = 12$) deutlich verlängert. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Textur aus stark doppelbrechenden sphärolitischen Filamenten und mosaikartigen gestreiften Domänen mit schwächerer Doppelbrechung (Abb. 23 (a), (b), (c), (d)). Beim Abkühlen wird lediglich eine kontinuierliche Farbänderung unter Erhalt der Defektstruktur beobachtet, welche auf eine sich ändernde Doppelbrechung zurückzuführen ist. Während in den sphärolitischen Filamenten die Doppelbrechung kontinuierlich abnimmt, nimmt sie in den mosaikartigen gestreiften Domänen kontinuierlich zu. In der

DSC Kühlkurve kann neben der Umwandlung von der isotropen Flüssigkeit in die Mesophase bei 187 °C und der Kristallisation bei 121 °C eine weitere Phasenumwandlung bei 151 °C mit $\Delta H = 0.76$ kJ/mol (beim Aufheizen bei 155 °C) beobachtet werden (Abb. 23 (e)).

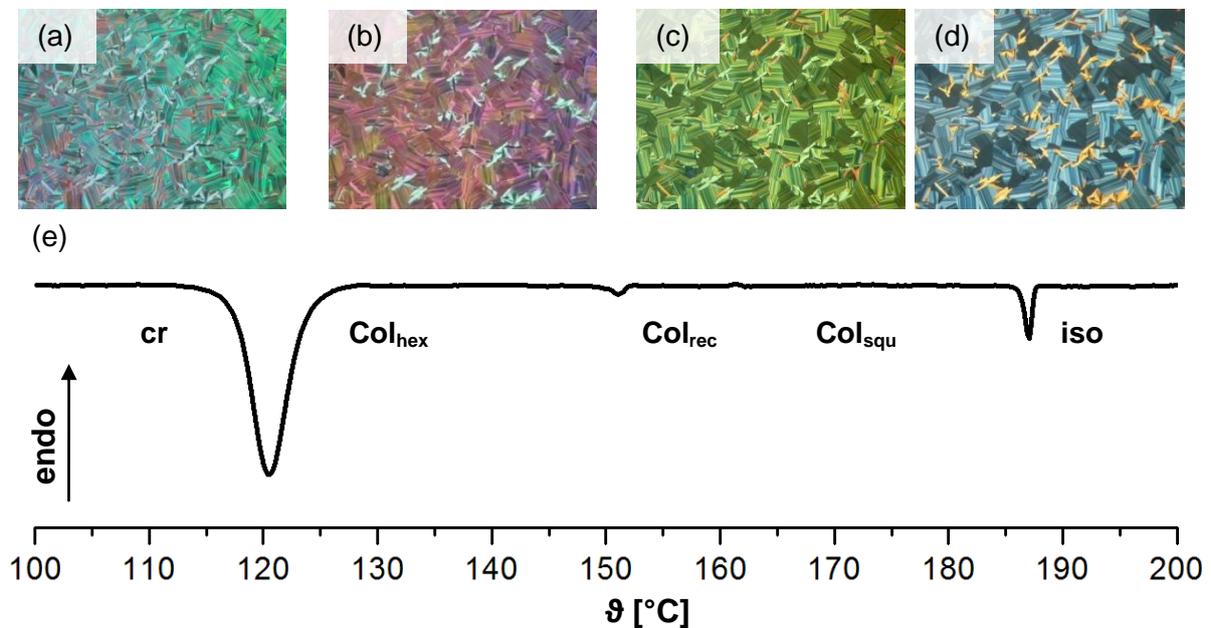


Abbildung 23: Verbindung **C16/12** (a),(b), (c), (d) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, (a) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase bei 140 °C, (b) $Col_{rec}/c2mm$ -Phase bei 173 °C, (c) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 185 °C, (d) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 190 °C, (e) DSC 2. Kühlkurve, Kühlrate 10 K/min.

Bei Röntgenuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung werden in Abhängigkeit von der Temperatur drei verschiedene Röntgenbeugungsmuster gefunden [27]. So wird beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zuerst eine quadratische kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie und einem Gitterparameter von $a_{squ} = 4.12$ nm gefunden (Abb. 24 (a)). Zusätzlich zu den scharfen (10)-, (11)- und (20)-Reflexen erkennt man im 2θ -Scan deutlich eine starke diffuse Streuung im gesamten Kleinwinkelbereich, welche bei den Tieftemperaturphasen verschwindet. Das Maximum der diffusen Streuung fällt mit dem d -Wert des (10)-Reflexes zusammen. Bei 170 °C können die Reflexe als (11)-, (20)-, (02)-, (31)- und (22)-Reflex einer rechtwinkligen kolumnaren Phase mit $c2mm$ -Symmetrie und den Gitterparametern $a = 7.08$ nm und $b = 4.60$ nm indiziert werden (Abb. 24 (b)). Bei weiterer Temperaturerniedrigung wird noch eine hexagonale kolumnare Phase mit einem Gitterparameter von $a = 4.28$ nm beobachtet (Abb. 24 (c)). Für alle drei LC Phasen wurden in Tabelle 11 die Packungsparameter zusammengestellt.

Tabelle 11: Packungsparameter der Mesophasen der Verbindungen **C12/6** und **C16/12**

Verb./ Phase	a, b [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
C12/6							
Col _{hex} /p6mm	$a_{\text{hex}} = 4.50$	1.50	7.89	5.25	4.13	4.69	1.56
C16/12							
Col _{squ} /p4mm	$a_{\text{squ}} = 4.12$	1.82	7.64	4.20	3.30	3.75	1.87
Col _{rec} /c2mm	$a = 7.08, b = 4.60$	1.82	14.65	8.05	6.32	7.19	1.80
Col _{hex} /p3m1	$a_{\text{hex}} = 4.28$	1.82	7.14	3.92	3.08	3.50	1.17

Da in der quadratischen kolumnaren Phase $a_{\text{squ}} = L_{\text{Mol}}$ erfüllt ist ($a_{\text{squ}} = 4.12$ nm; $L_{\text{Mol}} = 3.9-4.4$ nm), wird ein Modell aus Zylindern mit quadratischem Querschnitt vorgeschlagen, wobei die Kantenlänge einem Molekül entspricht (Abb. 24 (d)). Im Gegensatz zur hexagonalen kolumnaren Phase der Verbindung **C12/6** ist eine Einfarbparkettierung mit einer im zeitlichen und räumlichen Mittel gemischten Parkettierung der Ketten in den Zylindern anhand der Gitterparameter eindeutig belegbar. Bei einer Zweifarbparkettierung mit Fernordnung wäre der Gitterparameter größer, da hier das Verhältnis von Gitterparameter zu Moleküllänge $a_{\text{squ}} = \sqrt{2}L_{\text{Mol}}$ entspricht. Allerdings spricht die starke diffuse Streuung für das Vorhandensein einer zusätzlichen Struktur mit Nahordnungscharakter, wobei der durchschnittliche Netzebenenabstand dem der Struktur aus Quadraten, welche einen Fernordnungscharakter aufweist, entspricht (Maximum der diffusen Streuung gleich d -Wert (10)-Reflex gleich Gitterparameter). Möglicherweise kommt es zu einer räumlich und zeitlich gemittelten Deformation der Quadrate zu Rhomben, da die Ketten trotz Mischung innerhalb der Zylinder noch zu kurz für die Ausfüllung von Quadraten sind. Die Ausdehnung der Rhomben in x - und y -Richtung (a , b) könnte dabei entlang der Spalten (z -Richtung) fluktuieren. Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass das geringe Gesamtvolumen der Ketten durch den lokalen Einbau von zusätzlichen Molekülen in den Wänden kompensiert wird. Dies würde die berechnete Anzahl der Moleküle pro Wand in einer Elementarzelle ($h = 0.45$ nm) mit durchschnittlich ~ 1.8 Molekülen erklären, welche ungewöhnlich hoch ist. Die Verstärkung der Wände tritt dabei willkürlich auf und hat keinen Fernordnungscharakter.

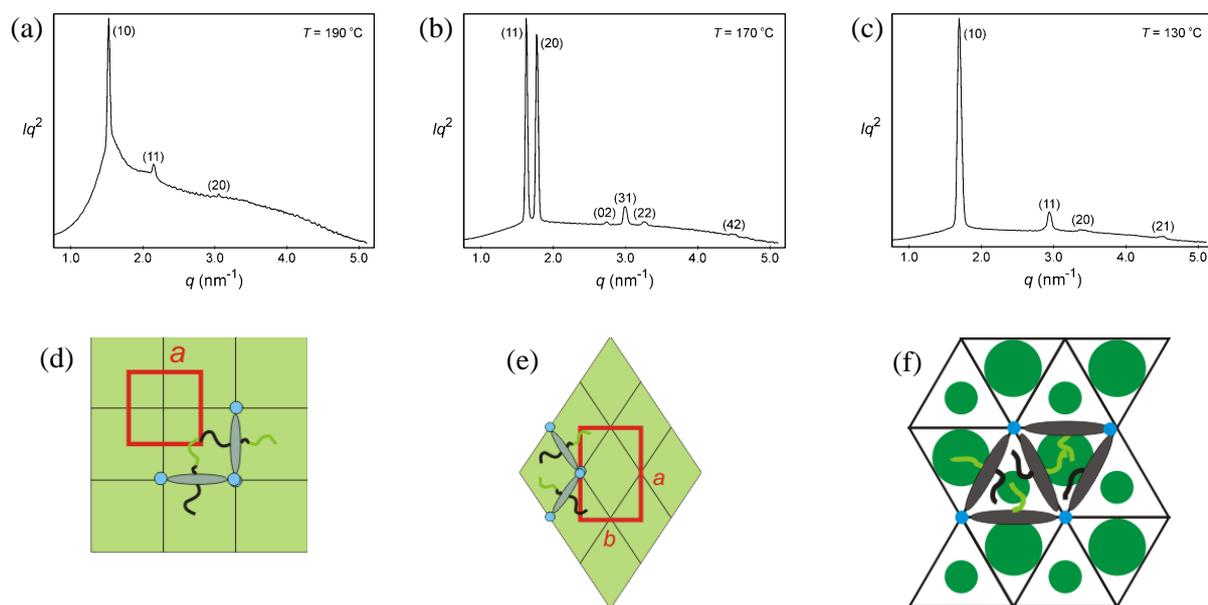


Abbildung 24: Verbindung **C16/12** (a), (b), (c) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (a) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase bei 190 °C, (b) $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ -Phase bei 170 °C, (c) $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 130 °C, (d), (e), (f) Modelle, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus polygonalen Zylindern (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, hellgrün – Bereiche der gemischten lateralen R_F - und R_H -Ketten), (d) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase aus Quadraten, (e) $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ -Phase aus Rhomben, (f) $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ -Phase aus Dreiecken

Beim Abkühlen wird eine rechtwinklig kolumnare Mesophase beobachtet, welche durch eine beginnende kontinuierliche Deformation der Quadrate zu Rhomben zu erklären ist. Das zentrierte Gitter spricht hier für eine Einfarbparkettierung (Abb. 24 (e)).

Für die bei tieferen Temperaturen gefundene hexagonale kolumnare Phase muss man zwei unterschiedliche Ansätze diskutieren. Erstens könnte es sich um eine rechtwinklige Phase aus Rhomben (wie bei höheren Temperaturen) handeln, die nur hexagonal erscheint, da bei einem Verhältnis der Gitterparameter von $a = b\sqrt{3}$ der (11)- und (20)-Reflex zufällig zusammenfallen. Die Indizierung dieser pseudo-hexagonalen $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ -Phase würde die Gitterparameter $a = 7.40$ nm und $b = 4.28$ nm ergeben. Dabei sind die Gitterparameter im Vergleich zur rechtwinkligen Phase bei höheren Temperaturen in a-Richtung größer und in b-Richtung kleiner. Dies ließe sich gut durch die weitere Deformation der Rhomben erklären. Außerdem wurde dieses Phänomen schon bei der Verbindung **c16/10** mit gleicher Alkylkettenlänge und geringfügig kürzerer $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ -Perfluorkette beobachtet (s. Tabelle 10) [16]. Dort spricht allerdings das erneute Beobachten der rechtwinkligen kolumnaren Phase unterhalb der hexagonalen Phase eindeutig dafür, dass es sich bei der hexagonalen Phase ebenfalls um eine rechtwinklige Phase bestehend aus rhombischen Zylindern wie bei höheren bzw. niedrigeren Temperaturen und somit eine pseudo-hexagonale Phase handelt. Passend zum Modell der kontinuierlichen Deformation der Rhomben wird dort innerhalb der Mesophase keine

weitere Umwandlung in der *DSC* Kühlkurve beobachtet. Die bei Verbindung **C16/12** beobachtete Phasenumwandlung erster Ordnung zwischen der rechtwinkligen und hexagonalen kolumnaren Phase spricht also dagegen, dass es sich lediglich um eine pseudo-hexagonale Phase und eine kontinuierliche Deformation der Rhomben handelt. Da die Weitwinkelstreuung über den ganzen Temperaturbereich diffus bleibt, kann auch die Kristallisation einer einzelnen Komponente ausgeschlossen werden. Es soll daher ein zweites mögliches Strukturmodell vorgeschlagen werden. Ist die Indizierung als hexagonale Phase richtig, könnte es sich um eine Zylinderstruktur aus Dreiecken handeln ($a_{\text{hex}} = L_{\text{Mol}}$), wobei ein starker (10)-Reflex diesmal für eine Zweifarbparkettierung mit Fernordnung sprechen sollte (Abb. 24 (f)). Es kommt somit beim Abkühlen sowohl zum Einbau eines zusätzlichen Moleküls in die Rhomben (ein Rhombus ergibt zwei Dreiecke) als auch zur Segregation der Alkyl- bzw. Semiperfluoralkylketten in verschiedene Zylinder. Dies würde mit einer sichtbaren Enthalpieänderung in Einklang stehen. Die steigende Segregationstendenz der R_{H} - und R_{F} -Ketten bei tieferen Temperaturen ist aus früheren Arbeiten bekannt [21]. Der Übergang zu kleineren Zylinderquerschnitten bei sinkenden Temperaturen resultiert aus der geringeren Mobilität und dem damit einhergehenden geringeren Platzbedarf der Ketten. Auffällig ist die geringe Größe des Gitterparameters ($a = 4.28$ nm) im Vergleich zur Verbindung **C12/6** ($a = 4.50$ nm) mit wesentlich kürzeren Ketten, wofür es jedoch eine einfache Erklärung gibt. Durch die längeren lateralen Ketten kann eine gute Raumauffüllung auch mit weniger Molekülen pro Wand pro Elementarzelle (mit $h = 0.45$ nm) erreicht werden ($n_{\text{Wand}} = 1.2$ für **C16/12**, 1.6 für **C12/6**). Die dünneren Wände gehen mit verringertem Platzbedarf der Glycerol-Kopfgruppen einher, was zu einem kleineren Gitterparameter führt. Zusätzlich könnte eine side-by-side Packung der R_{F} -Ketten in einer segregierten Struktur zu einer „Verdünnung“ der Wände beitragen. Gegen eine vollständige Segregation spricht allerdings, dass bei einer segregierten Struktur ein Platzmangel in den R_{F} -Zylindern ($V_{\text{RF}} = 560 \text{ \AA}^3$) und eine mangelnde Raumauffüllung in den R_{H} -Zylindern ($V_{\text{RH}} = 413 \text{ \AA}^3$) resultieren. Daraus folgt, dass die Ketten innerhalb der Zylinder gemischt vorliegen müssen. Das Fehlen einer diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich und der intensive (10)-Reflex sprechen aber für eine segregierte Struktur mit Fernordnungscharakter. Möglicherweise wird dies dadurch erreicht, dass die Zylinder R_{F} - und R_{H} -Ketten in einem unterschiedlichen Verhältnis enthalten. Diese Struktur mit R_{F} -reicheren und R_{F} -ärmeren Zylindern trägt dabei einen Fernordnungscharakter, wobei die hohe Intensität des (10)-Reflexes auf eine Elektronendichtemodulation durch eine ausgeprägte core-shell Anordnung innerhalb der Zylinderinnenräume zurückzuführen sein könnte. Für die Ausbildung eines *p4gm* Gitters aus Quadraten und Dreiecken im Verhältnis 1:2, welches eine vollständige Segregation erlauben würde, sind die Volumina von R_{H} und R_{F} offensichtlich zu ähnlich [48]. Betrachtet man nun beide Modellvorschläge, erscheint der Zweite mit einer Struktur aus Dreieckszylindern mit

unterschiedlichem R_F/R_H -Verhältnis wahrscheinlicher. Dafür spricht auch, dass die pseudo-hexagonale Phase bei Verbindung **c16/10** lediglich in einem kleinen Temperaturintervall beobachtet wird, während die hexagonale kolumnare Phase der Verbindung **C16/12** unterhalb der Phasenumwandlung bei 152 °C bis zur Kristallisation beobachtet wird, wobei die Größe des Gitterparameters konstant bleibt.

Es wird also beim Abkühlen ein Übergang von Quadraten über Rhomben zu Dreiecken beobachtet. Dass trotz der langen R_F -Segmente keine vollständige Segregation beobachtet wird, kann an den unterschiedlichen Volumina der R_F - (560 Å³) und R_H -Kette (413 Å³) liegen, welches eine Mischung der beiden Ketten innerhalb der Zylinder erzeugt um den Raum trotzdem optimal ausfüllen zu können. Auch bewegt man sich mit den gewählten Kettenlängen genau an der Grenze zwischen Dreieckszylinderphasen und Zylinderphasen aus Quadraten, sodass die Phasensequenz von Dreiecken über Rhomben zu Quadraten bei Temperaturerhöhung mit der thermischen Expansion erklärt werden kann.

Die Verbindung **c18/12** mit einer um zwei Methylen-Einheiten längeren Alkylkette aus früheren Arbeiten zeigt eine ähnliche Mesophasensequenz (s. Tabelle 10) [16], wobei hier auf Grund einer fehlenden Mesophasen-Mesophasen-Umwandlung erster Ordnung die Variante mit der pseudo-hexagonalen Phase aus gemischten Rhomben wahrscheinlicher ist. Das geringfügig größere Gesamtvolumen der beiden lateralen Ketten scheint hier auch bei Mischung der Ketten nicht mehr mit einer Dreieckszylinderstruktur vereinbar zu sein.

2.2.2.3 Wabenstrukturen der Verbindung C20/12

Eine weitere Verlängerung der Alkylkette führt zu Verbindung **C20/12**. Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet man zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Übergang aus der isotropen Flüssigkeit zunächst eine Textur, welche durch vereinzelte stark doppelbrechende Filamente in einem sonst optisch isotropen Bereich geprägt ist (Abb. 25 (e)). Dies ist charakteristisch für uniaxiale kolumnare Mesophasen. Beim Abkühlen verwandeln sich ab 168 °C die optisch isotropen Bereiche zuerst in schwach doppelbrechende gestreifte mosaikartige Domänen. Anschließend nimmt die Doppelbrechung kontinuierlich zu und ist bei 158 °C ähnlich stark wie die der Filamente (Abb. 25 (a), (b), (c)). Die Struktur der Domänen bleibt dabei vollständig erhalten. Bei 152 °C beobachtet man eine signifikante Änderung der Textur (Abb. 25 (d)). Die früheren Filamente sind nicht mehr von den ehemals optisch isotropen Bereichen zu unterscheiden und es kommt neben der Struktur- auch zu einer Farbänderung. Bei weiterem Abkühlen fallen lediglich marginale Änderungen auf, bevor bei 110 °C die Kristallisation beobachtet wird. In der *DSC* Kühlkurve kann neben der Umwandlung von der

isotropen Flüssigkeit in die Mesophase bei 178 °C und der Kristallisation bei 104 °C eine weitere Phasenumwandlung bei 145 °C mit einer Umwandlungsenthalpie von $\Delta H = 2.4$ kJ/mol beobachtet werden (Abb. 25 (f)). Aufgrund der unterschiedlichen Kühlraten bei *POM* (10 K/min) und *DSC* Untersuchungen (2 K/min) kann angenommen werden, dass die Enthalpieänderung bei 145 °C mit der signifikanten Texturänderung bei 152 °C zusammenfällt.

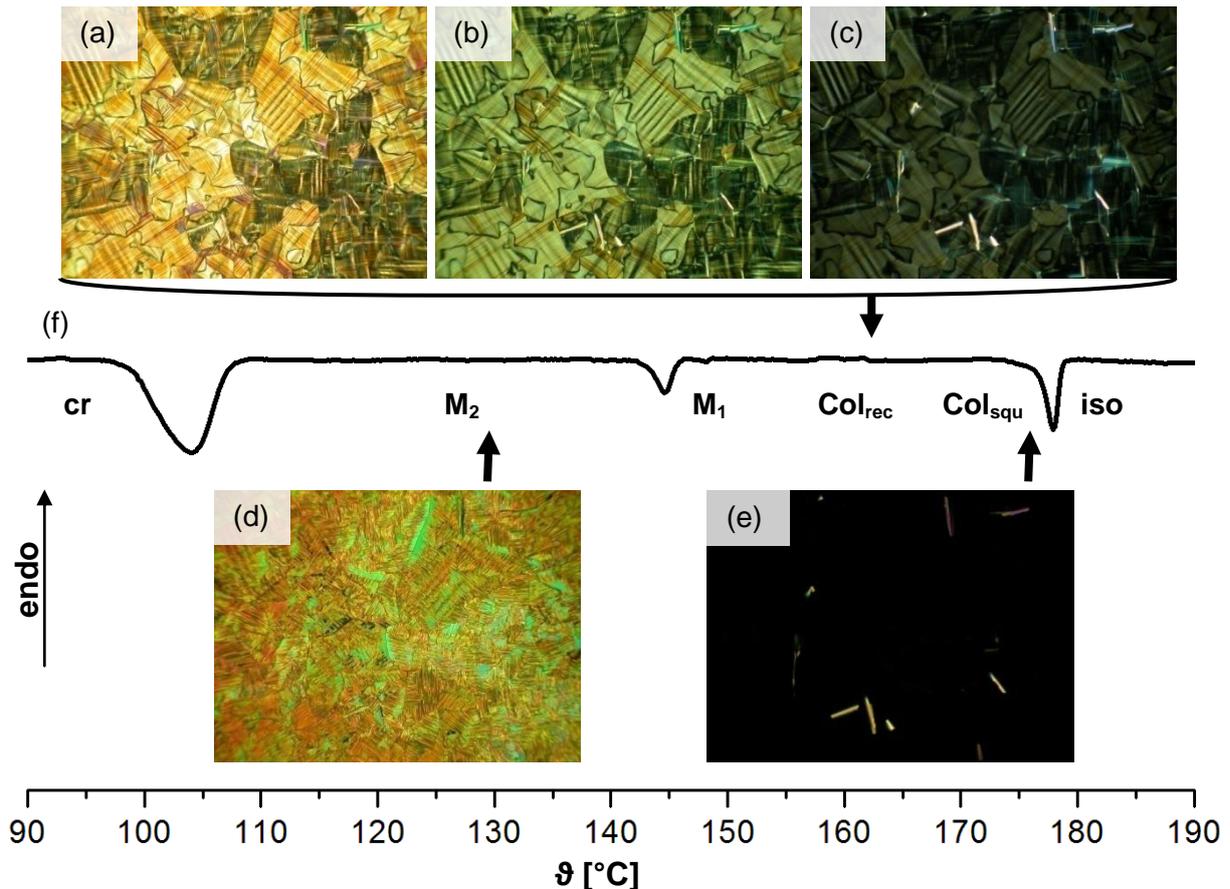


Abbildung 25: Verbindung **C20/12** (a), (b), (c), (d), (e) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, (a) 158 °C, (b) 164 °C, (c) 168 °C, (d) 128 °C, (e) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 175 °C, (f) *DSC* 2. Kühlkurve, Kühlrate 10 K/min.

Bei Röntgenuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung werden in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere verschiedene Mesophasen gefunden, wobei bis jetzt lediglich zwei davon erfolgreich indiziert werden konnten [27]. So beobachtet man beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit als erstes vier scharfe Reflexe, die einer quadratischen kolumnaren Phase mit $p4mm$ -Symmetrie und $a_{squ} = 4.14$ nm zugeordnet werden können (Abb. 26 (a), (b)). Zusätzlich findet man im Kleinwinkelbereich eine diffuse Streuung mit einem Maximum bei einem d -Wert von ~ 4.1 nm. Bei weiterem Abkühlen wird bei 160 °C eine rechtwinklig kolumnare Phase mit $c2mm$ -Symmetrie und den Gitterparametern

$a = 6.40$ nm und $b = 5.41$ nm beobachtet. Bei tiefen Temperaturen werden mindestens noch zwei weitere Mesophasen M_1 und M_2 beobachtet, welche allerdings noch nicht erfolgreich indiziert werden konnten. Die unbekannte Mesophase M_1 wird im Röntgenbeugungsbild nur im Gemisch mit der rechtwinkligen Phase beobachtet. In Tabelle 12 sind die berechneten Packungsparameter für die einzelnen Mesophasen zusammengestellt.

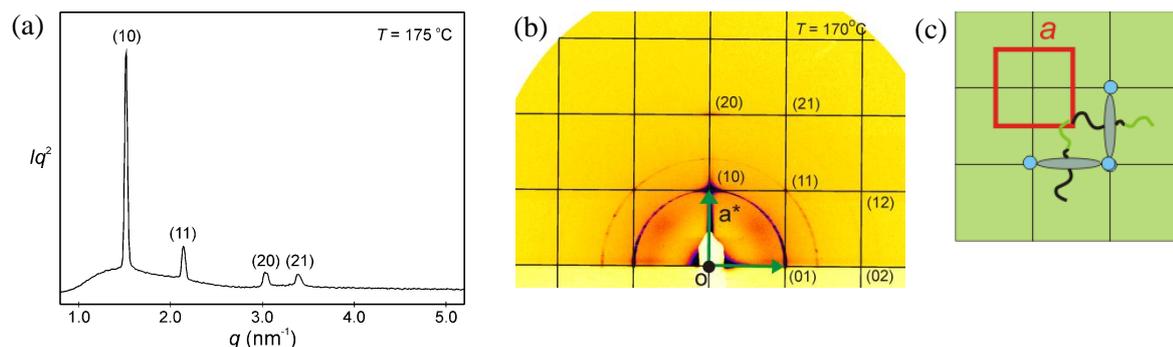


Abbildung 26: Verbindung **C20/12** (a) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich (Synchrotron Röntgenquelle) der $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 175 °C [27], (b) Streubild Kleinwinkelbereich einer orientierten Probe (GISAXS Synchrotron Röntgenquelle) der $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 170 °C [27], (c) Modell, $Col_{squ}/p4mm$ -Phase - Querschnitt durch die Wabenstruktur aus quadratischen Zylindern (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, hellgrün – Bereiche der gemischten lateralen R_F - und R_H -Ketten).

Tabelle 12: Packungsparameter der Mesophasen der Verbindung **C20/12**

Phase	a, b [nm]	$V_{Molekül}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{Zelle,krist}$	$n_{Zelle,flü}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
$Col_{squ}/p4mm$	4.14	1.92	7.71	4.02	3.16	3.59	1.79
$Col_{rec}/c2mm$	6.40, 5.41	1.92	15.58	8.12	6.38	7.25	1.81

Basierend auf den verschiedenen Beobachtungen werden folgende Strukturmodelle vorgeschlagen. Bei der quadratischen kolumnaren Hochtemperaturphase sollte es sich analog zur Hochtemperaturphase von **C16/12** um eine Zylinderstruktur aus einfachen Quadraten mit lediglich lokaler Segregation der Ketten innerhalb der Zylinder handeln (Abb. 26 (c)). Dafür spricht die Größe des Gitterparameters mit $a_{squ} = L_{Mol}$. Die Lage der diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich und die verhältnismäßig große Anzahl von Molekülen pro Wand (~ 1.80) sprechen auch hier für den lokalen Einbau von zusätzlichen Molekülen in die Zylinderwände um die Zylinderinnenräume optimal auszufüllen (analog zu **C16/12**). Die rechtwinklige kolumnare Phase weist auf eine beginnende

Deformation der Quadrate zu Rhomben hin, wobei die Größe der Gitterparameter eine lediglich marginale Deformation im Vergleich zu den Rhomben der Verbindung **C16/12** zeigt. Der Nahordnungscharakter der Segregation bleibt erhalten. Da die Diffraktogramme der Tieftemperaturphasen noch nicht indiziert werden konnten, können keine Aussagen zur Organisation der Moleküle gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich bei den unbekanntem Tieftemperaturphasen um Strukturen, die Ähnlichkeiten mit der 3D Phase der homologen Verbindung **C22/12** mit um zwei Methyleinheiten längerer Alkylkette aufweisen. Diese wird im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

2.2.2.4 Zweifarbige Parkettierungen aus Quadraten, Rhomben und eine tetragonale 3D-Struktur der Verbindung **C22/12**

Die Verbindung **C22/12** als nächst höheres Homologes der Reihe mit $C_{12}F_{25}$ zeigt ebenfalls mehrere verschiedene Mesophasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter dem Polarisationsmikroskop sieht man zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Übergang aus der isotropen Flüssigkeit ab 185 °C zunächst das Wachstum einzelner stark doppelbrechender Domänen, teils mit sphärolitischer Struktur, neben optisch isotropen Bereichen (Abb. 27 (b)). Dies deutet auf eine uniaxiale kolumnare Mesophase hin. Beim Abkühlen werden ab 171 °C die optisch isotropen Bereiche zuerst schwach doppelbrechend (Abb. 27 (a)) und zeigen sich ab 168 °C als gestreifte Domänen mit stärkerer Doppelbrechung (Abb. 27 (d)). Bei 165 °C beobachtet man nochmal eine stärkere Änderung der Textur (Abb. 27 (c)). Diese Struktur bleibt unverändert, bevor es bei 110 °C zur Kristallisation kommt. In der DSC Kühlkurve kann neben der Umwandlung von der isotropen Flüssigkeit in die Mesophase bei 185 °C und der Kristallisation bei 117 °C eine Phasenumwandlung bei 161 °C mit einer Umwandlungsenthalpie von $\Delta H = 4.8$ kJ/mol beobachtet werden (Abb. 27 (e)).

Bei den Röntgenuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung werden in Abhängigkeit von der Temperatur fünf verschiedene Mesophasen gefunden [27]. Die vier scharfen Reflexe der Hochtemperaturphase können einer quadratischen kolumnaren Phase mit $p4mm$ -Symmetrie und einem Gitterparameter von $a_{\text{squ}} = 4.13$ nm zugeordnet werden (Abb. 28 (a)). Bei 171 °C wird ebenfalls eine quadratische kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie gefunden ($\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm^{\text{LT}}$). Allerdings ist der Gitterparameter mit $a_{\text{squ}} = 5.83$ nm wesentlich größer als bei der Hochtemperaturphase ($\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm^{\text{HT}}$) und neben dem (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflex werden auch der (22)-, (31)- und (32)-Reflex beobachtet (Abb. 28 (b)). Bei 168 °C können die zahlreichen Reflexe einer rechtwinklig kolumnaren Phase mit $p2mm$ -Symmetrie ($\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm^{\text{HT}}$) und den Gitterparametern $a = 6.2$ nm und $b = 5.5$ nm zugeordnet werden (Abb. 28 (c)). Bei allen drei Mesophasen fällt im 2θ -Scan eine diffuse Streuung im

gesamten Kleinwinkelbereich auf, wobei die diffuse Streuung der quadratisch kolumnaren Hochtemperaturphase ein Maximum bei $d = 5.4$ nm aufweist. Unterhalb der rechtwinklig kolumnaren Phase wird eine tetragonale 3D-Struktur mit nicht-zentriertem Gitter ($P4/mmm$) und den Gitterparametern $a = b = 4.23$ nm und $c = 7.18$ nm gefunden (Abb. 29 (a)) [27]. Als Tieftemperaturphase wird erneut eine rechtwinklige kolumnare Phase mit $p2mm$ -Symmetrie ($Col_{rec}/p2mm^{LT}$) und den Gitterparametern $a = 6.3$ nm und $b = 4.6$ nm beobachtet (Abb. 29 (f)). Sowohl bei der 3D-Struktur als auch bei der rechtwinklig kolumnaren Tieftemperaturphase wird neben den scharfen Reflexen keinerlei diffuse Streuung mehr beobachtet.

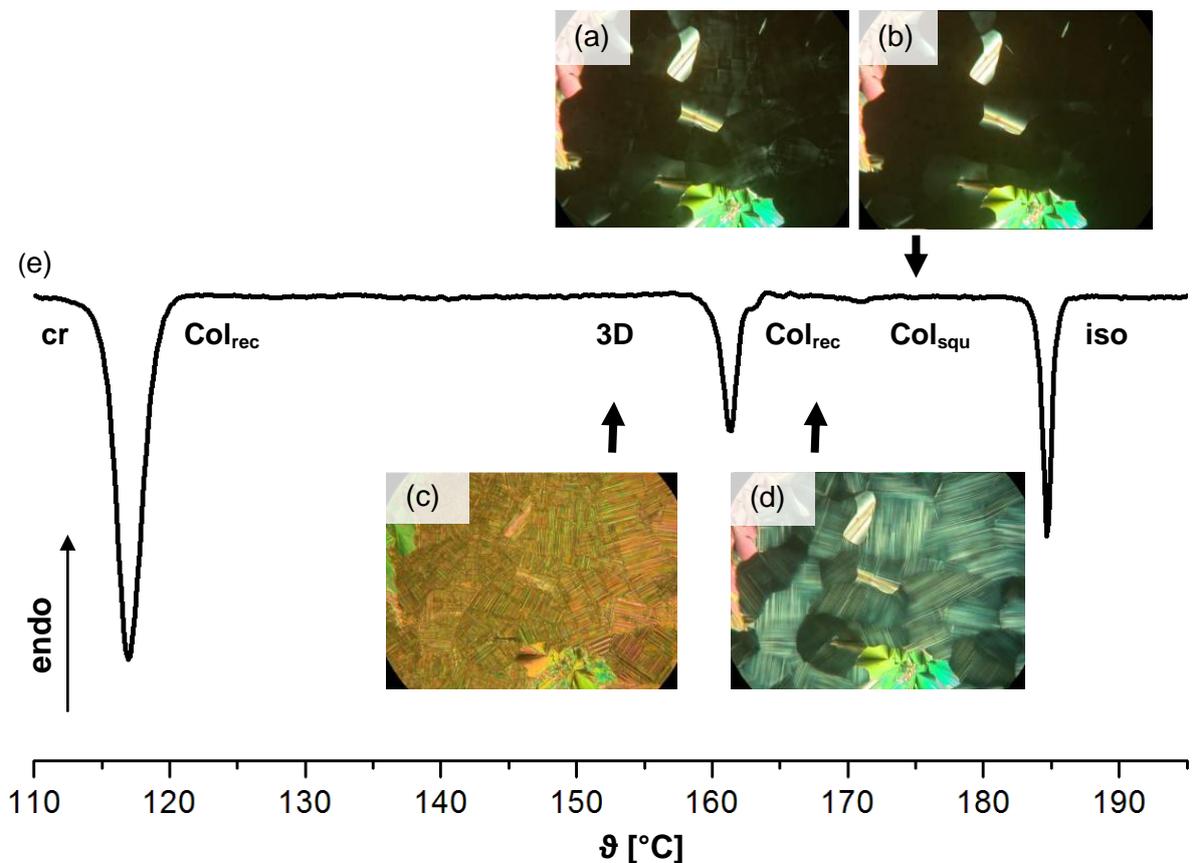


Abbildung 27: Verbindung **C22/12** (a), (b), (c), (d) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, (a) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 170 °C, (b) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 174 °C, (c) tetragonale 3D-Phase bei 152 °C, (d) $Col_{rec}/p2mm$ -Phase bei 168 °C, (e) DSC 2. Kühlkurve, Kühlrate 10 K/min.

In Tabelle 13 sind die berechneten Packungsparameter für die einzelnen Mesophasen zusammengestellt.

Tabelle 13: Packungsparameter der Mesophasen der Verbindung **C22/12**

Phase	a, b, c [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm^{\text{HT}}$	4.13	1.97	7.68	3.90	3.06	3.48	1.74
$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm^{\text{LT}}$	5.83	1.97	15.30	7.77	6.10	6.93	1.73
$\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm^{\text{HT}}$	6.2, 5.5	1.97	15.35	7.79	6.12	6.96	1.74
3D/P4/ mmm	4.23 (a, b), 7.18	1.97	128.47	65.21	46.58	55.90	
$\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm^{\text{LT}}$	6.3, 4.6	1.97	13.37	6.79	5.33	6.06	1.51

Ausgehend von den beschriebenen Beobachtungen werden folgende Modelle für die einzelnen LC Phasen vorgeschlagen. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase wird zunächst eine quadratische kolumnare Phase bestehend aus Zylindern mit quadratischem Querschnitt und gemischten Ketten innerhalb der Zylinder ausgebildet ($\text{Col}_{\text{squ}}^{\text{HT}}$, $a_{\text{squ}} = L_{\text{Mol}}$, Abb. 28 (d)). Diese Phase wird auch bei den kürzeren Homologen **C16/12**, **c18/12** und **C20/12** als Hochtemperaturphase beobachtet. Der Gitterparameter der Col_{squ} -Phase ändert sich dabei trotz Verlängerung der Alkylkette um sechs Methyleinheiten nur marginal. Die Anzahl der Moleküle pro Wand pro Elementarzelle mit $h = 0.45$ nm ist mit 1.7 Molekülen weiterhin sehr hoch, nimmt aber in der Reihe von **C16/12** → **C22/12** kontinuierlich ab, was bei dem größeren Gesamtvolumen der lateralen Ketten und der damit besseren Raumauffüllung zu erwarten ist.

Der Gitterparameter der $\text{Col}_{\text{squ}}^{\text{LT}}$ Phase bei tiefer Temperatur steht im Verhältnis $a = 2L_{\text{Mol}}/\sqrt{2}$ und ist kennzeichnend für eine Struktur aus quadratischen Zylindern, wo die chemisch inkompatiblen lateralen Ketten in unterschiedliche Zylinder (interkolumnar) segregiert sind (Abb. 28 (e)). Beim Abkühlen wird also im Unterschied zu den zuvor diskutierten Verbindungen erstmal keine Deformation der Quadrate zu Rhomben beobachtet, sondern eine Entmischung der R_{H} - und R_{F} -Ketten und Segregation in verschiedene Zylinder mit Fernordnungscharakter unter Beibehaltung der quadratischen Zylinderquerschnitte. Ein Grund für das Auftreten dieser als Schachbrett-Parkettierung bezeichneten Struktur können die sehr ähnlichen Volumina der Ketten sein ($R_{\text{F}} 560 \text{ \AA}^3$, $R_{\text{H}} 562 \text{ \AA}^3$). Die diffuse Streuung im 2θ -Scan der HT-Phase, die ihr Maximum bei einem vergleichbaren d -Wert wie der (10)-Reflex der darunterliegenden LT-Phase hat, kann mit dem Vorliegen von einzelnen segregierten Bereichen ohne Fernordnung bereits in der HT-Phase diskutiert werden. Bei weiterem Abkühlen wird eine rechtwinklige kolumnare Phase beobachtet. Die Größe der Gitterparameter passt

zu einer beginnenden Deformation der Quadrate zu Rhomben, wobei in dem Fall das primitive Gitter die Beibehaltung der interkolumnaren Segregation mit Fernordnungscharakter belegt (Abb. 28 (f)).

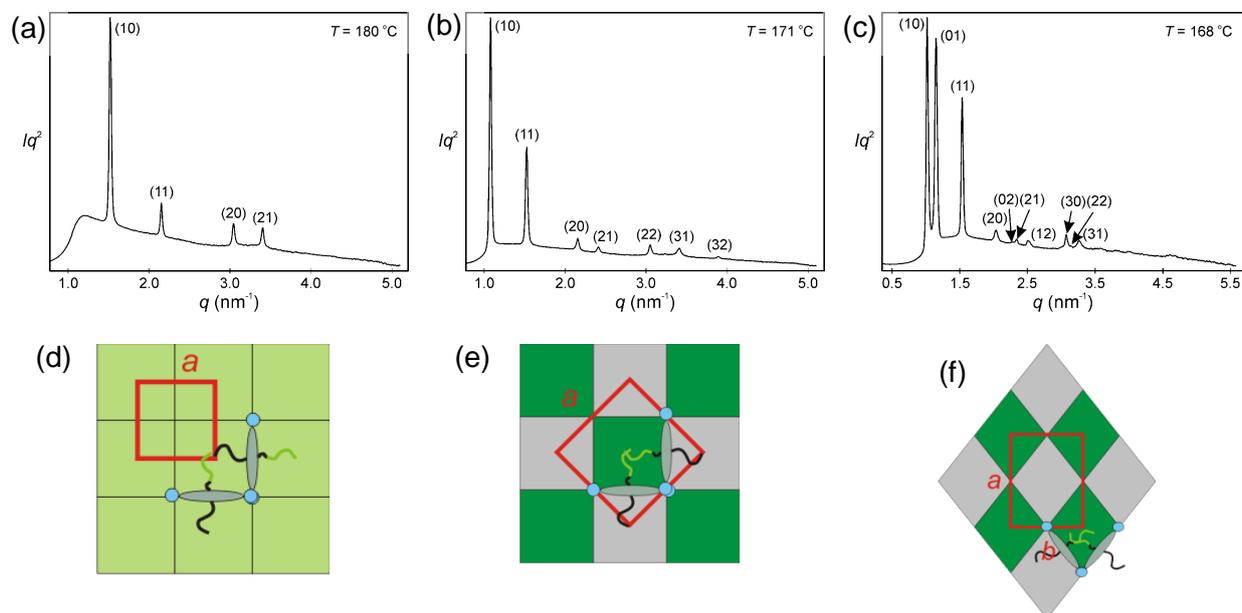


Abbildung 28: Verbindung **C22/12** (a), (b), (c) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (a) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase bei 180 °C, (b) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase bei 171 °C, (c) $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase bei 168 °C, (d), (e), (f) Modelle, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus polygonalen Zylindern (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, grün – Bereiche der lateralen R_{F} -Ketten, grau – Bereiche der lateralen R_{H} -Ketten), d) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase aus gemischten Quadraten, e) $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase aus segregierten Quadraten, f) $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase aus segregierten Rhomben.

Bei weiterer Temperaturniedrigung wird nun der Übergang zu einer nicht-zentrierten tetragonalen 3D-Struktur beobachtet. Diese Umwandlung ist erster Ordnung und kann sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen im *DSC* beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen wird erneut eine rechtwinklig kolumnare Phase mit primitivem Gitter beobachtet, was ebenfalls auf eine Struktur aus Rhomben mit interkolumnarer Segregation hindeutet, wobei die Rhomben stärker gestaucht sind und eine kleinere Querschnittsfläche aufweisen als bei der rechtwinkligen kolumnaren Phase bei höheren Temperaturen (Abb. 29 (g)). Im Folgenden soll eine mögliche Struktur der 3D-Phase diskutiert werden. Die Größe der Gitterparameter a und b entspricht mit 4.23 nm der Länge eines Moleküls und spricht für eine Wabenstruktur aus einfachen Quadraten mit Einfarbparkettierung. Dass die bei höheren Temperaturen bereits nachgewiesene teilweise Segregation der lateralen Ketten bei Temperaturniedrigung wieder verloren geht, erscheint allerdings unwahrscheinlich. Gegen eine Segregation lediglich mit Nahordnungscharakter spricht außerdem das komplette Fehlen einer diffusen Streuung. Ein Wechsel von segregierten Bereichen mit R_{F} - und R_{H} -Ketten innerhalb eines Zylinders in

definierten Abständen (c) wäre denkbar, erfüllt aber nicht die Bedingungen eines primitiven Gitters. Geht man davon aus, dass die Segregation der R_H - und R_F -Ketten erhalten bleibt, kommt unter Erhalt der Wabenstruktur der Wechsel von einer interkolumnaren zu einer intrakolumnaren Segregation in Frage. Dass heißt, es kommt zu einer Kern-Schale-Anordnung, wobei sich die Alkylketten mit den Alkylspacern der Semiperfluoralkylketten mischen und im Außenraum der Zylinder (= Schale) befinden (Abb. 29 (c)). Den Kern bilden die Perfluorsegmente. Diese strenge core-shell-Anordnung bedingt eine starke Elektronendichtemodulation entlang a und b (Ebene senkrecht zu den Spaltenlängsachsen), wie sie die hohe Intensität der entsprechenden Reflexe bestätigt. Das Kalottenmodell in Abbildung 29 (e) zeigt, dass eine gute Raumauffüllung erst erreicht wird, wenn man von annähernd zwei Molekülen pro Wand ausgeht. Diese Wanddicke wird allerdings normalerweise nur für Mesophasen von T-förmigen Bolapolyphilen mit nur einer lateralen Kette beobachtet. Ebenfalls mit diesem Modell im Moment nicht plausibel erklärbar ist, wodurch die zusätzliche Periodizität entlang der Säulen in c -Richtung hervorgerufen wird. Eine Undulation der Zylinder wäre denkbar, aber um ein primitives Gitter zu gewährleisten, müssen die Ausbuchtungen der Säulen auf einer Höhe liegen (Abb. 29 (d)). Dies widerspricht der normalerweise beobachteten alternierenden Packung zur Optimierung der Raumauffüllung. Deshalb soll ein alternatives Modell vorgeschlagen werden, wo die Wabenstruktur aufgebrochen ist und es zur Ausbildung einer Schichtstruktur kommt (Abb. 29 (b)). Die drei unterschiedlich gefüllten Schichten (Aromaten + Glycerolgruppen, R_F -Ketten, R_H -Ketten) alternieren in der in Abbildung 29 (b) dargestellten Weise. Zur besseren Übersicht ist das Modell in c -Richtung gestreckt und somit nicht maßstabsgerecht. Die Aromaten stehen senkrecht zur Schichtnormalen und sind innerhalb ihrer Schichten ebenfalls in Schichten (smektisch) angeordnet. Der Schichtabstand entspricht dem Gitterparameter c und beträgt 7.18 nm. Bei einer angenommenen Dicke der aromatischen Schichten von 0.68 nm ($0.45 \text{ nm} * 1.5 \text{ Moleküle}$) ergibt sich eine Dicke der Schichten, welche mit den lateralen Ketten gefüllt sind, von 1.1 nm. Das heißt, die Ketten müssen parallel zu den Aromaten angeordnet und im Falle der R_F -Ketten (Querschnitt einer R_F -Kette beträgt 0.55 nm) extrem dicht gepackt sein. Die Größe der Gitterparameter a und b wird durch die Moleküllänge (3.9-4.4 nm) bestimmt. Auffällig ist, dass die schichtübergreifende parallele Anordnung der Aromaten verloren geht, wenn eine mit R_H -Ketten gefüllte Schicht dazwischen liegt. Der Umstand, dass die R_H -Ketten bei annähernd paralleler Anordnung zur rigiden Einheit deutlich über diese und die Glycerol-Kopfgruppen hinausragen und wesentlich länger als die R_F -Ketten sind, verhindert möglicherweise aus Platzmangel eine perfekt parallele Anordnung der Alkylketten zu den Aromaten und führt somit zur Entkopplung der Schichten. Dass die Aromaten in der nächsten Schicht dann genau orthogonal zu denen der gegenüberliegenden Schicht angeordnet sind, scheint ungewöhnlich, resultiert aber vielleicht aus

Quadrupolwechselwirkungen zwischen den eng benachbarten Schichten aus aromatischen Segmenten. Auch mit diesem Modell nicht zu erklären ist die starke Elektronendichtemodulation in a und b -Richtung, da das beschriebene Schichtmodell die höchste Elektronendichtemodulation in c -Richtung aufweisen sollte.

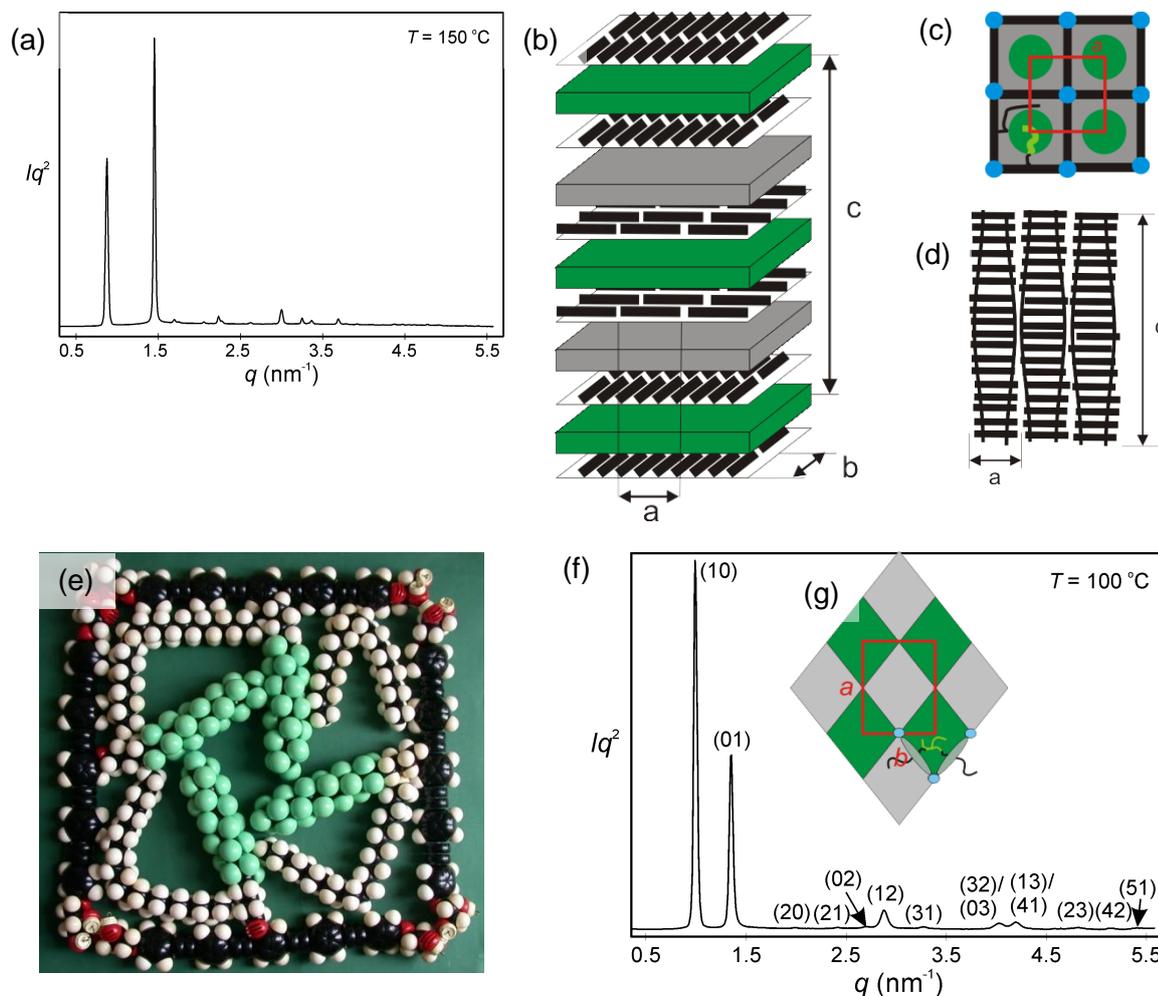


Abbildung 29: Verbindung **C22/12** (a), (f) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich (Synchrotron Röntgenquelle) [27], (a) tetragonale 3D-Phase bei 150 °C, (f) $Col_{rec}/p2mm$ -Phase bei 100 °C, (b), (c), (d), (g) Modelle (graue/schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, grün – Bereiche der lateralen R_F -Ketten, grau – Bereiche der lateralen R_H -Ketten), (b) tetragonale 3D-Phase, Schichtstruktur, (c), (d) tetragonale 3D-Phase, Wabenstruktur, (c) Querschnitt durch die Kolumnen, (d) Längsschnitt durch die Kolumnen (g) $Col_{rec}/p2mm$ -Phase aus segregierten Rhomben, (e) Kalottenmodell zu (c).

Die Struktur der tetragonalen Phase konnte daher noch nicht abschließend geklärt werden. Insgesamt werden für Verbindung **C22/12** bei Temperaturerniedrigung zuerst der Übergang von einer Einfarb- zu einer Zweiparkettierung und anschließend die Deformation der Quadrate hinzu Rhomben

beobachtet. Für die bei tiefen Temperaturen stabile 3D-Struktur kann bisher kein eindeutiges Modell vorgeschlagen werden.

Die Verbindung **C24/12** soll hier nicht detailliert besprochen werden, da bisher die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen mit Synchrotron-Strahlung fehlen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die homologe Verbindung **C22/12** (Abb. 30 (a)-(e)).

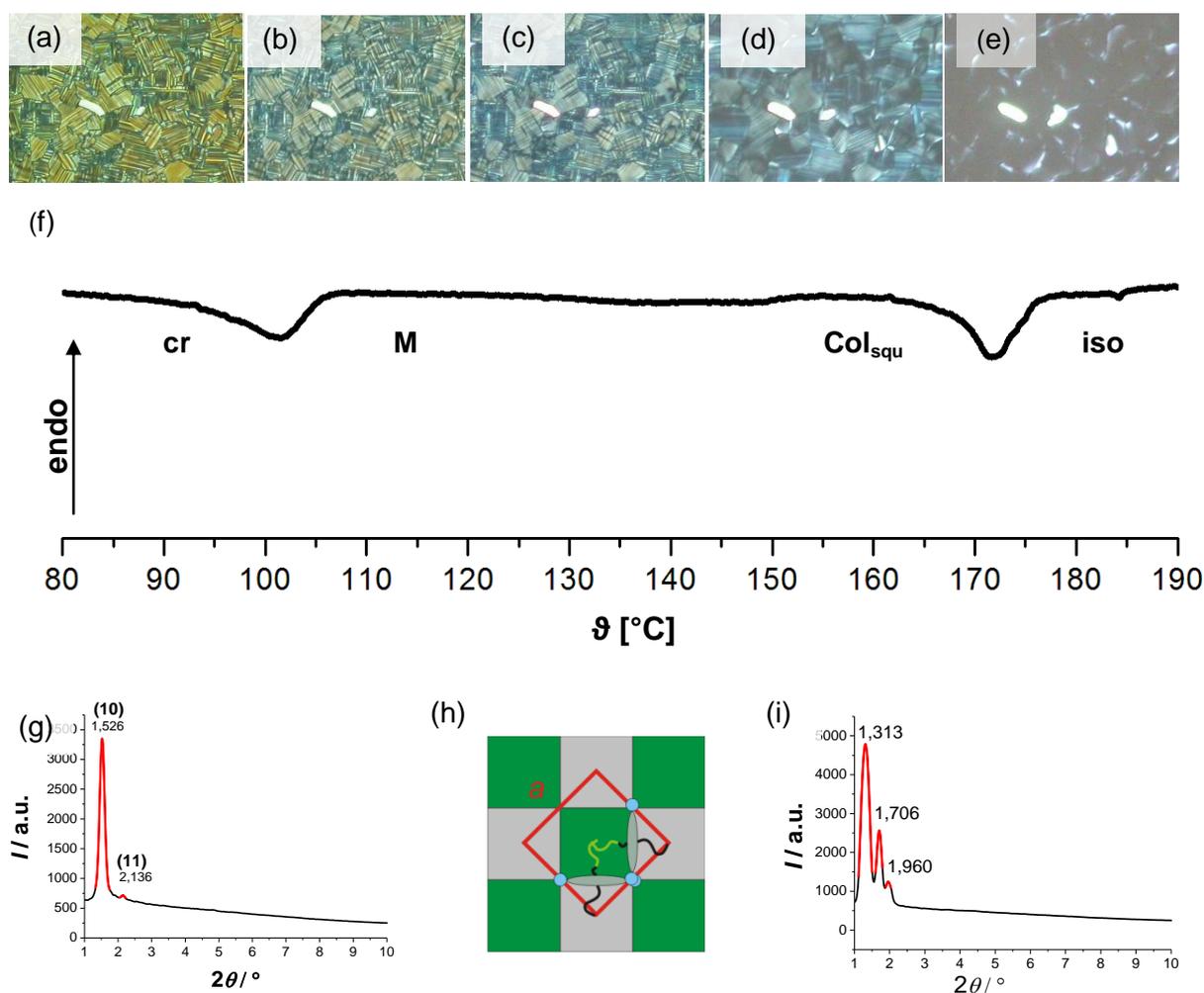


Abbildung 30: Verbindung **C24/12** (a), (b), (c), (d), (e) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, (a) bei 139 °C, (b) bei 147 °C, (c) bei 151 °C, (d) bei 158 °C, (e) bei 174 °C, (f) DSC 2. Kühlkurve, Kühlrate 10 K/min, (g), (i) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich, (i) $Col_{squ}/p4mm$ -Phase bei 160 °C, (i) unbekannte Phase M bei 140 °C, (h) Modell $Col_{squ}/p4mm$ -Phase aus segregierten Quadraten, Querschnitt durch die Wabenstruktur aus polygonalen Zylindern (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, grün – Bereiche der lateralen R_F -Ketten, grau – Bereiche der lateralen R_H -Ketten).

In der *DSC* Kühlkurve kann die Umwandlung von der isotropen Flüssigkeit in die Mesophase bei 174 °C und die Kristallisation bei 102 °C beobachtet werden (Abb. 30 (f)). Durch eigene Röntgenuntersuchungen kann lediglich eine quadratische kolumnare Hochtemperaturphase mit $a = 5.75$ nm belegt werden (Abb. 30 (g)). Es sollte sich hierbei um die Schachbrett-Struktur handeln, da $a_{\text{squ}} = 2L_{\text{Mol}}/\sqrt{2}$ (Abb. 30 (h)). Bei weiterem Abkühlen findet man dann drei Reflexe, die aber bis jetzt nicht indiziert werden konnten (Abb. 30 (i)).

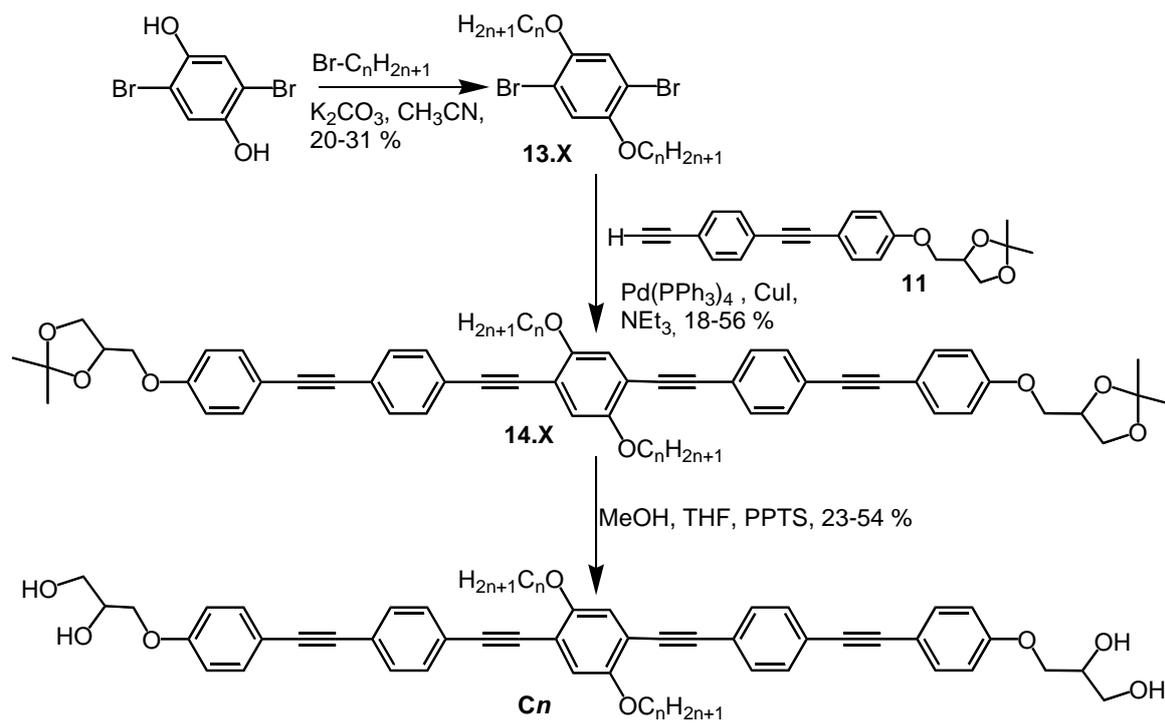
Alle Verbindungen **Cn/m** zeigen LC Phasen, wobei kolumnare Mesophasen mit Wabenstruktur überwiegen. Bei Temperaturniedrigung findet ein Übergang von quadratischen über rhombische hin zu dreieckigen Zylinderquerschnitten statt. Auch die Segregation der beiden chemisch inkompatiblen lateralen Ketten in verschiedene Zylinder wird bei tieferen Temperaturen begünstigt. Bei der Verbindung **C22/12** wurde auch eine 3D-Struktur gefunden.

2.3 Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst und zwei gleichen lateralen Alkylketten C_n

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, sind die Oligo(phenylenethinyl)-basierten Verbindungen nicht nur bezüglich ihrer Selbstorganisation in LC Phasen interessant, sondern können aufgrund der mit der Dicke der hydrophoben Bereiche von Phospholipiddoppelmembranen vergleichbaren Länge der rigiden Einheit als Membranmodifikatoren von Bedeutung sein. Zu diesem Zwecke sollen neben den tetraphilen Verbindungen **C_{n/m}** auch ausgewählte Vertreter triphiler Verbindungen mit zwei identischen lateralen Ketten synthetisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine homologe Reihe der Verbindungen **C_n** mit zwei lateralen Alkylketten und einfachen Glycerol-Kopfgruppen dargestellt, wo die Länge der Alkylketten folgendermaßen variiert wurde ($n = 6, 12, 18$).

2.3.1 Synthese

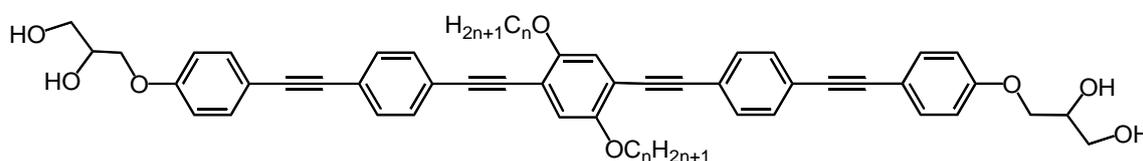
Die Synthese erfolgt analog zu den 5-Alkyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2-semiperfluoralkyloxybenzolen **C_{n/m}** (s. 2.2.1). Lediglich die Darstellung der 2,5-Dibromhydrochinonether **13.X** ist aufgrund der gleichen lateralen Substituenten wesentlich einfacher und erfolgt durch Williamson-Veretherung des 2,5-Dibromhydrochinons mit 2 Äquivalenten der entsprechenden 1-Bromalkane in einer Stufe [49]. Anschließend führt der Aufbau des aromatischen Grundgerüsts durch Sonogashira-Kreuzkupplung zu den geschützten Verbindungen **14.X**. Im letzten Schritt liefert die Entschützung der Diolgruppen unter milden sauren Bedingungen die Zielverbindungen **C_n**.

Schema 9: Synthese der Bolapolyphile **Cn**.

2.3.2 Mesomorphe Selbstorganisation

Alle drei Verbindungen zeigen eine thermotrope LC Phase. Während die Verbindungen **C6** und **C12** über einen kleinen Temperaturbereich eine enantiotrope Mesophase ausbilden, wird bei Verbindung **C18** lediglich eine monotrope Mesophase beobachtet. Eine Übersicht der im Heizzyklus beobachteten Umwandlungstemperaturen und –enthalpien, Phasentypen und Gitterparameter der Verbindungen **C_n** gibt Tabelle 14.

Tabelle 14: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungsenthalpien und Gitterparameter der Verbindungen **C_n** a)



n	Verb.	T [°C]		Gitterparameter [nm]
		ΔH [kJ/mol]		
6	C6	cr 216 N 224 iso	-	-
		56.3	1.3	
12	C12	cr 177 Col _{hex} /p6mm 182 iso	$a_{hex} = 4.24$	
		62.4	4.0	
18	C18	cr 158 (Col _{hex} /p6mm 156) iso	$a_{hex} = 4.28$	
		70.3	(2.7)	

a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min)

Bei Untersuchungen am Polarisationsmikroskop beobachtet man für Verbindung **C6** zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit neben ausgedehnten optisch isotropen Bereichen die Ausbildung einer Schlierentextur mit hoher Fluidität. Basierend auf diesen Beobachtungen sollte es sich um eine nematische Phase handeln. Eine Schlierentextur wird zwar auch bei smektischen Phasen mit geneigten Molekülen innerhalb der Schichten (SmC) beobachtet, aufgrund der Biaxialität der SmC Phase wären allerdings keine optisch isotropen Bereiche neben der Textur sichtbar. Für die Verbindungen **C12** und **C16** werden stark doppelbrechende Texturen mit sphärolitischer Struktur neben optisch isotropen Bereichen beobachtet, welche charakteristisch für uniaxiale kolumnare Mesophasen sind (Abb. 31 (b), (c)). Die Untersuchungen mit λ -Plättchen belegen

ein negatives Vorzeichen der Doppelbrechung, was auf Wabenstrukturen hinweist (Abb. 31 (b), unten).

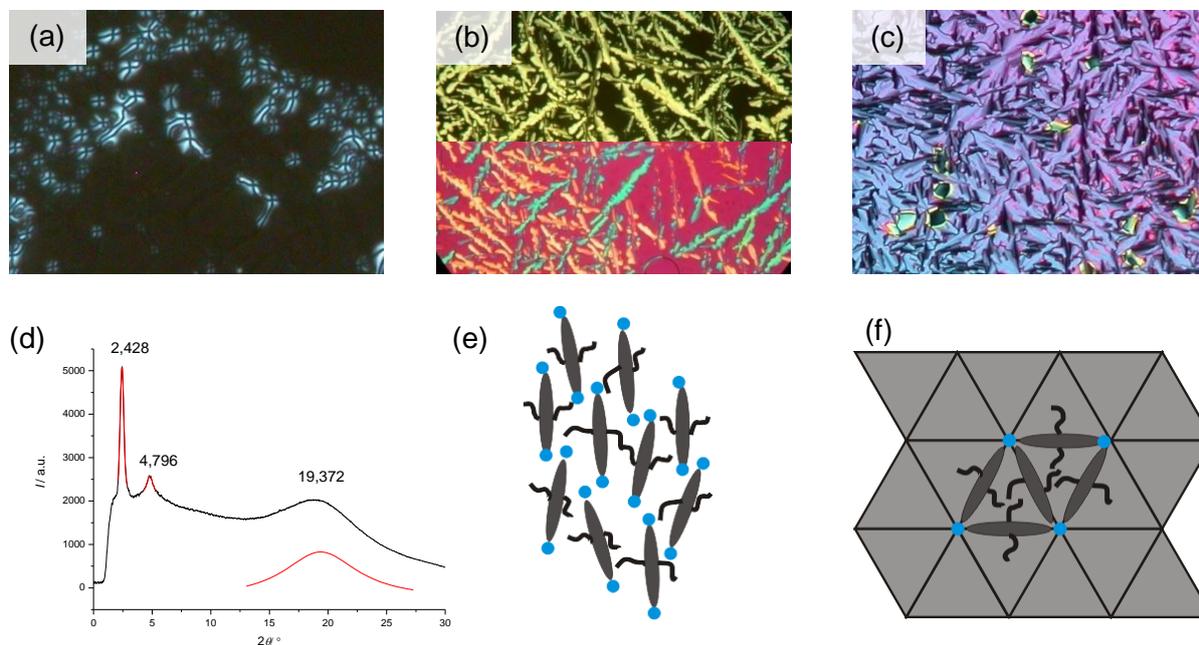


Abbildung 31: Verbindungen **C_n** (a), (b), (c) Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren, (a) **C₆** bei 213 °C, (b) **C₁₂** bei 181 °C, (c) **C₁₈** bei 160 °C, (d) 2θ -Scan einer Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich der Verbindung **C₁₂**, (e), (f) Modelle, (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Glycerolgruppen, grau – Bereiche der R_H-Ketten, schwarz – Alkylketten), (e) nematische Phase der Verbindung **C₆**, (f) Dreieckszylinderphase der Verbindungen **C₁₂** und **C₁₈**.

Für die Verbindungen **C₁₂** und **C₁₈** wurden sehr ähnliche Röntgenbeugungsmuster gefunden (Abb. 31 (d)). Im Weitwinkelbereich ist deutlich eine diffuse Streuung mit einem Maximum bei $d = 0.46$ nm zu sehen. Dies entspricht dem mittleren Abstand der rotationsungeordneten Aromaten und dem der Alkylketten. Im Kleinwinkelbereich findet man zwei scharfe Reflexe im reziproken Verhältnis 1:2. Diese können als (10)- und (20)-Reflex entweder einer hexagonalen ($p6mm$) oder einer quadratischen ($p4mm$) kolumnaren Phase indiziert werden. Durch das Fehlen des (11)-Reflexes kann mittels Röntgenbeugung keine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden Phasensymmetrien erfolgen. Die Gitterparameter der beiden Verbindungen liegen in der gleichen Größenordnung und betragen für eine Indizierung als hexagonale kolumnare Phase $a_{\text{hex}} = 4.24$ nm (**C₁₂**) und $a_{\text{hex}} = 4.28$ nm (**C₁₈**), für die Indizierung als quadratische kolumnare Phase $a_{\text{squ}} = 3.67$ nm (**C₁₂**) und $a_{\text{squ}} = 3.71$ nm (**C₁₈**). In Tabelle 15 sind für Verbindung **C₁₂** für beide Symmetrietypen die Packungsparameter zusammengestellt. Für Verbindung **C₆** waren Röntgenuntersuchungen nicht möglich, da der Temperaturbereich der Mesophase (216 °C bis 224 °C) mit dem zur Verfügung stehenden Plattenofen nicht erreicht werden kann.

Tabelle 15: Packungsparameter der Mesophasen der Verbindung **C12**

Symmetrie	a [nm]	$V_{\text{Molekül}}$ [nm ³]	V_{Zelle} [nm ³]	$n_{\text{Zelle,krist}}$	$n_{\text{Zelle,flü}}$	n_{Zelle}	n_{Wand}
$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.24	1.47	7.00	4.75	3.73	4.24	1.41
$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	3.67	1.47	6.06	4.11	3.23	3.67	1.84

Anhand der experimentellen Daten werden folgende Strukturmodelle für die Mesophasen der Verbindungen **C6**, **C12** und **C18** vorgeschlagen. Bei den Verbindungen **C12** und **C18** liegen erwartungsgemäß kolumnare Phasen vor. Die negative Doppelbrechung spricht für kolumnare Phasen mit Wabenstruktur. Anhand der Röntgenbeugungsmuster kann zwar nicht eindeutig zwischen einer hexagonalen oder quadratischen Symmetrie unterschieden werden, aber bei angenommener hexagonaler Symmetrie entspricht der berechnete Gitterparameter mit $a_{\text{hex}} = 4.24$ nm der Länge eines Moleküls, während der Gitterparameter bei angenommener quadratischer Symmetrie mit $a_{\text{squ}} = 3.67$ nm deutlich kleiner als die Moleküllänge und auch die Gitterparameter der quadratischen Zylinderphasen der Verbindungen C16/12 und C20/12 mit $a_{\text{squ}} = 4.1$ nm ist. Demzufolge sollte es sich um eine Struktur aus einfachen Dreieckszylindern handeln, wie sie auch von der Verbindung **C12/6** ausgebildet wird.

In der nematischen Phase der Verbindung **C6** weisen die Moleküle lediglich eine Vorzugsorientierung mit Fernordnungscharakter entlang des Direktors n auf (Abb. 31 (e)). Der stäbchenförmige Charakter der Moleküle, geprägt durch die starke Formanisotropie der Moleküle mit den im Vergleich zum aromatischen Grundgerüst (*rigid core*, 4.0-4.4 nm) sehr kurzen Alkylketten (C_6H_{13} , ~ 0.7 nm), begünstigt eine solche Anordnung. Obwohl die Gestalt der Moleküle eher denen von Stäbchen als denen von typischen X-förmigen Bolapolyphilen entspricht, ermöglichen die kurzen lateralen Substituenten überhaupt erst die Ausbildung einer Mesophase, indem sie in einem kleinen Temperaturbereich die Packung der starren aromatischen Segmente in einem Kristallgitter stören und so die Kristallisation behindern. Ungewöhnlich ist dagegen, dass lediglich eine nematische Phase ausgebildet wird. Die Anordnung der Moleküle in einer Schichtstruktur (smektische Phase, SmA) würde zusätzlich zur Orientierungsfernordnung die Ausbildung von ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerken ermöglichen. Eine nematische Phase wurde auch bei X-förmigen Bolapolyphilen mit 4,4''''-Diphenyltetrathiophen Grundgerüst, Glycerol-Kopfgruppen und Alkylsubstituenten beobachtet [48]. Dort wird diese aber beim Übergang von einer kolumnaren Phase aus Dreiecken zu einer kolumnaren Phase aus Quadraten bei einer Kettenlänge von $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ beobachtet und stellt einen Sonderfall dar, wo innerhalb der nematischen Phase Cluster mit Zylinderstruktur

ausgebildet werden, welche allerdings nur Nahordnungscharakter aufweisen. Die Ausbildung von cybotaktischen Clustern, aufgrund der kurzen lateralen Substituenten allerdings aus Fragmenten mit Schichtstruktur, wäre auch für die nematische Phase von **C6** denkbar. Dass keine Schichtstruktur mit Fernordnungscharakter ausgebildet wird, könnte letztendlich an den hohen Temperaturen liegen, bei welchen die Mesophase beobachtet wird, da die Stabilität von Wasserstoffbrücken mit zunehmenden Temperaturen abnimmt.

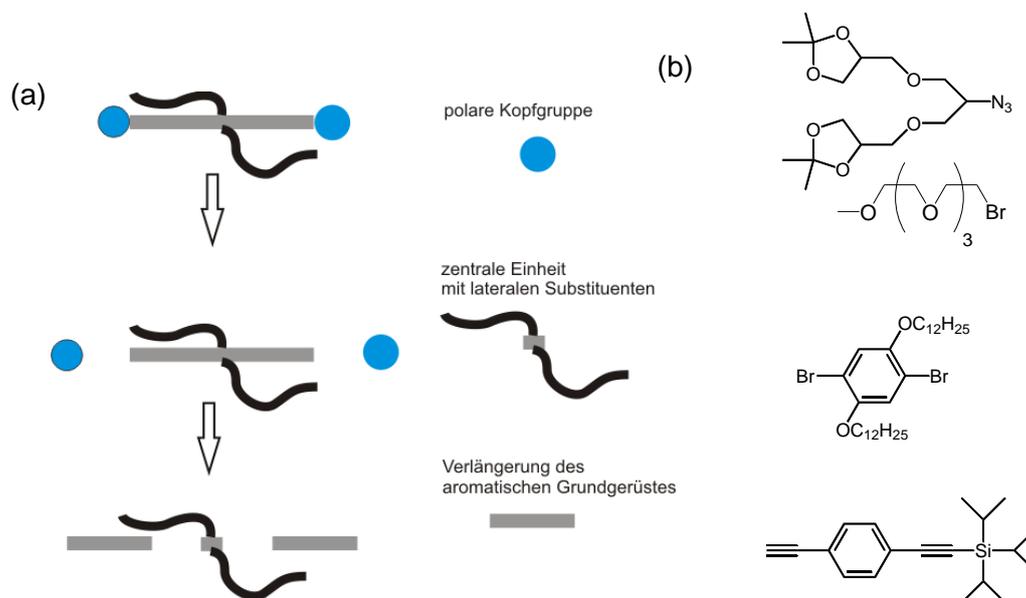
Diese Verbindungen wurden in Phospholipidmembranen eingebaut (*giant unilamellar vesicles* GUVs) und zeigen dort interessante Phänomene der Kompartimentierung, auf die in Kapitel 2.4.3 näher eingegangen werden soll.

2.4 Quarternäre Blockmoleküle mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst und modifizierten polaren Kopfgruppen Dn/y, En/y, Fn/m/y und Gn/y

Um die Löslichkeit in Wasser zu verbessern wurden Bolapolyphile mit erhöhter Hydrophilie, d. h. mit größeren Kopfgruppen benötigt. Da die Variation dieser polaren Gruppen unter Beibehaltung der lateralen Ketten ermöglicht werden soll, wird im Vergleich zu den Verbindungen Cn/m und Cn , wo die Variation der lateralen Ketten im Mittelpunkt stand und die Einbringung der polaren Gruppen am Anfang des Syntheseweges erfolgte, eine neue Synthesestrategie benötigt.

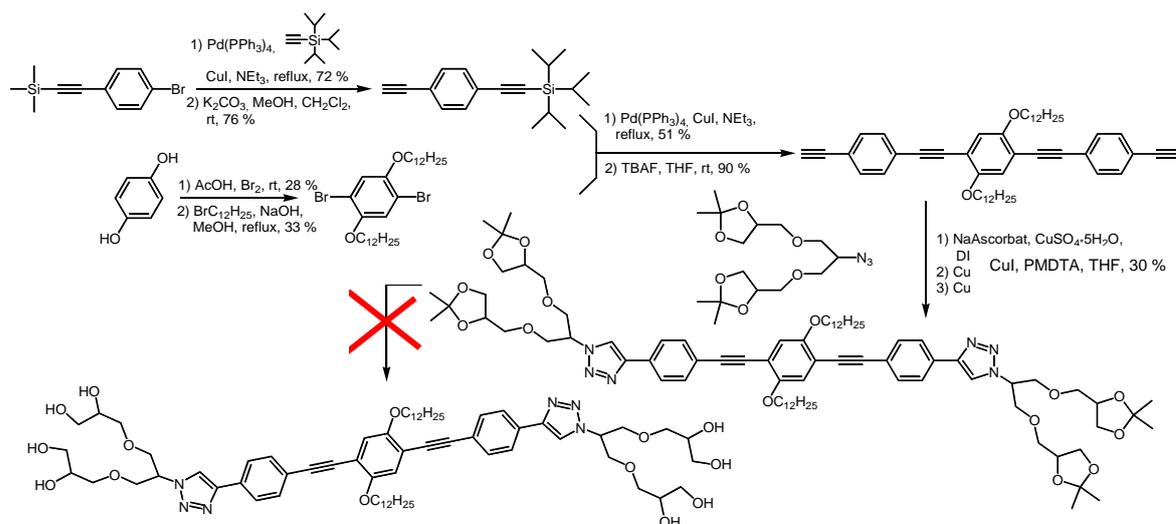
2.4.1 Synthese

Die Entwicklung einer Strategie zur Synthese von Bolapolyphilen mit größeren hydrophilen Gruppen bereitete zunächst einige synthetische Schwierigkeiten, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll. Die Syntheseroute sollte idealerweise eine einfache Variation sowohl der polaren Kopfgruppen als auch der lateralen Substituenten gewährleisten, weshalb in einer retrosynthetischen Analyse das zu synthetisierende X-förmige Bolapolyphil in der in Schema 10 gezeigten Weise in drei Grundbausteine zerlegt wurde.



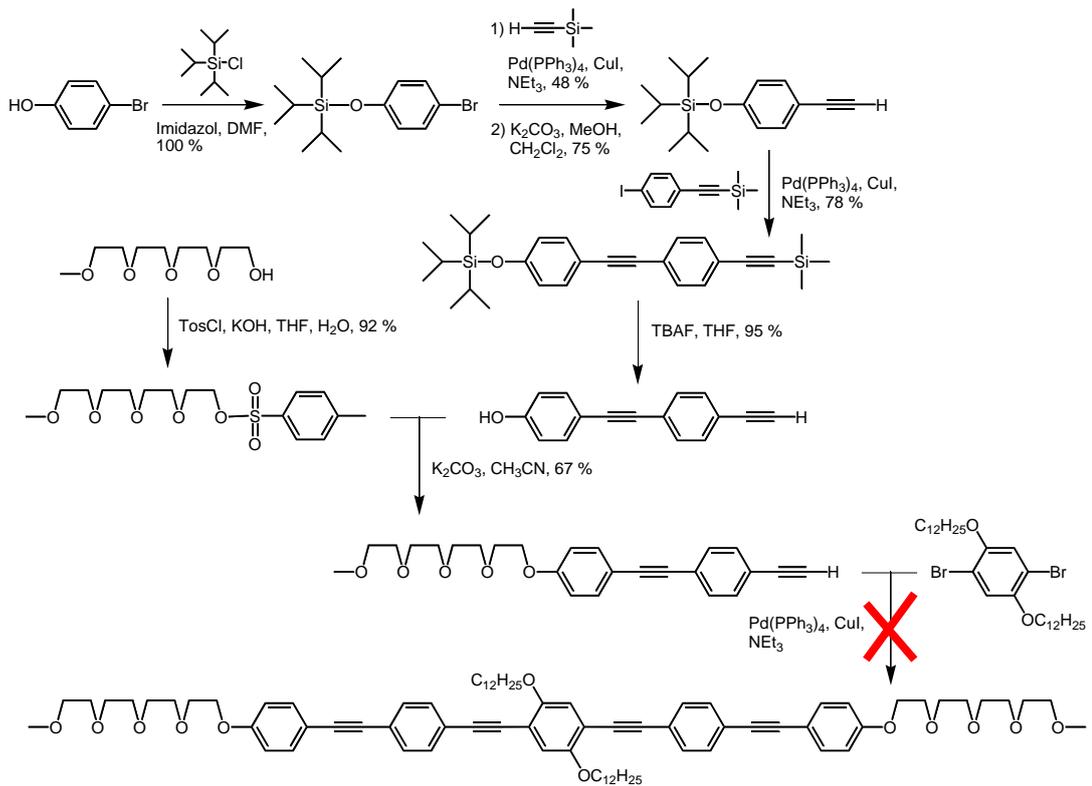
Schema 10: X-förmige Bolapolyphile mit modifizierten Kopfgruppen (a) schematische Retrosynthese (b) mögliche Strukturen für die einzelnen Komponenten.

Allen Syntheserouten gemeinsam ist, dass zunächst das aromatische Grundgerüst mit den lateralen Alkyl-/Semiperfluoralkylketten aufgebaut wird und die Anknüpfung der polaren Kopfgruppen im letzten Syntheseschritt erfolgt. Zunächst war für diesen letzten Schritt eine Verknüpfung über die Alkin-Azid Huisgen/Sharpless Click-Reaktion geplant (Schema 11a), wozu die 1,4-Bis(4-phenylethynyl)benzol-Einheit als rigide aromatische Einheit und ein Polyglycerol (zugänglich in 3 Stufen nach Literaturmethoden [50]) als hydrophile Gruppe anvisiert wurden. Die Reaktionen liefen bis zur Click-Reaktion in guten Ausbeuten. Für die Alkin-Azid Click-Reaktion wurde zuerst das System Cu(II)/NaAscorbat gewählt, wo das reaktive Cu(I) *in situ* gebildet wird [51]. Allerdings war das hydrophobe Acetylen nicht ausreichend im dafür benötigten Lösungsmittelgemisch THF/Wasser löslich. Daraufhin wurde zu einem System aus Cu(I)-iodid in THF übergegangen, was eine gute Löslichkeit gewährleisten sollte, allerdings hohe Anforderungen an die anaerobe Arbeitsweise stellt. Nach Variation der Base von DIPEA (Diisopropylethylamin) zu PMDTA (Pentamethyldiethylentriamin) konnte das Zielprodukt in mäßig guter Ausbeute (30 %) erhalten werden. Der in Schema 11a dargestellte Syntheseweg scheiterte jedoch am letzten Schritt, der Abspaltung der Acetonidschutzgruppen, da diese trotz umfangreicher Variation der Reaktionsbedingungen entweder nicht vollständig war (PPTS/THF/MeOH) oder zu teilweiser Zersetzung der Zielmoleküle führte (verd. HCl/MeOH, verd. H₂SO₄/MeOH, Dowex-50/MeOH). Das resultierende Gemisch konnte nicht erfolgreich chromatographisch gereinigt werden, da die Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (z.B. CHCl₃) nicht ausreichend war und in anderen (EE, THF) eine hinreichende Trennung durch Aggregatbildung verhindert wurde. Neben der Adsorptionschromatographie wurden auch Versuche zur Trennung des Gemisches mit Größenausschlusschromatographie unternommen. Die Differenzen der Molmassen der einzelnen Komponenten des Gemisches, welche lediglich in der Anzahl der Acetonidschutzgruppen variierten, waren allerdings zu gering um eine Trennung zu erzielen. Auch Kristallisationsversuche waren erfolglos. Versuche das Polyglycerol vor der Azid-Alkin Click-Reaktion zu entschützen oder die Acetalschutzgruppen durch basisch abspaltbare Acetatschutzgruppen zu ersetzen schlugen ebenfalls fehl. Dieser Syntheseweg wurde daher nicht weiterverfolgt.



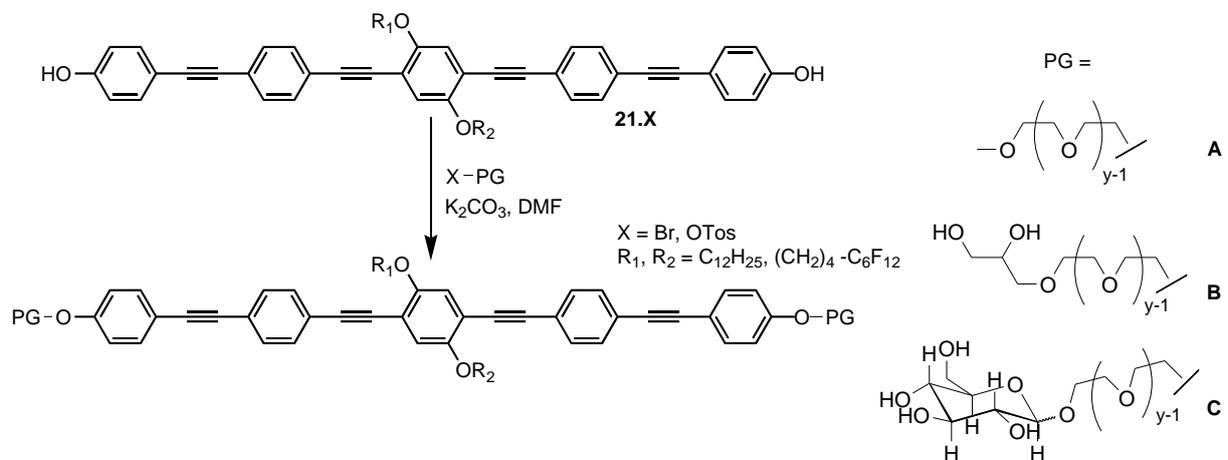
Schema 11a: Versuche der Synthese der X-förmigen Oligo(phenylethyne)-basierten Bolapolyphile über Alkin-Azid Click-Reaktion.

Um das Problem der Schutzgruppenabspaltung zu umgehen wurde zunächst zu Oligo(ethylenoxid) als hydrophilen Gruppen übergegangen (Verbindungen **D12/y**). Da auch die Alkin-Azid Huisgen/Sharpless Click-Reaktion keine guten Ausbeuten lieferte, sollte auch für diesen Reaktionsschritt nach einer möglichen Alternative gesucht werden. Allerdings konnte auf dem in Schema 11b dargestellten Syntheseweg im letzten Sonogashira Kupplungsschritt kein sauberes Produkt erhalten werden. Das Produkt der oxidativen Homokupplung (Diin) konnte aufgrund eines sehr ähnlichen Laufverhaltens bei chromatographischen Trennversuchen nicht vollständig von der Zielverbindung abgetrennt werden.



Schema 11b: Versuche der Synthese der X-förmigen Oligo(phenylenethynylen)-basierten Bolapolyphile über Alkin-Azid Click-Reaktion.

Erfolgreich war der in Schema 12 gezeigte Weg über das Diphenol **21.X** mit einer Williamson Veretherung als abschließenden Reaktionsschritt, welche nahezu quantitativ und ohne Nebenreaktionen verläuft.

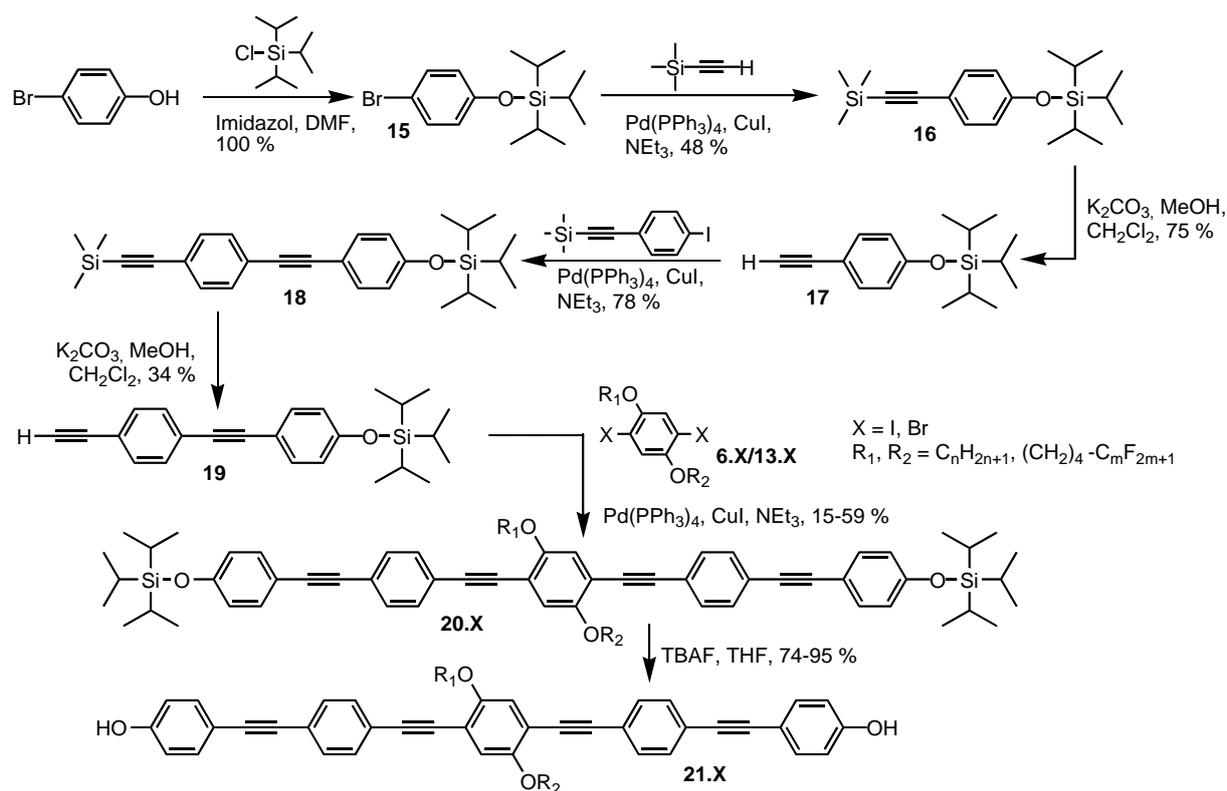


Schema 12: Synthese der X-förmigen Oligo(phenylenethynylen)-basierten Bolapolyphile über Williamson Veretherung des Diphenols **21.X**.

Dies ermöglichte einen Zugang zu den Oligo(ethylenoxid) substituierten Bolapolyphilen **D12/y**. Anschließend konnte diese Strategie auch zur Synthese von weiteren Bolapolyphilen mit größeren polaren Gruppen genutzt werden und stellt damit einen allgemein gültigen Weg zu kopfgruppenmodifizierten X-förmigen Bolapolyphilen dar. So wurden erfolgreich die Verbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst und größeren hydrophilen Gruppen (Oligo(ethylenoxid)-Ketten (EO Ketten), Polyhydroxy terminierte EO Ketten und Glucose terminierte EO Ketten) synthetisiert. Die detaillierte Beschreibung der Synthese erfolgt in den nächsten Abschnitten.

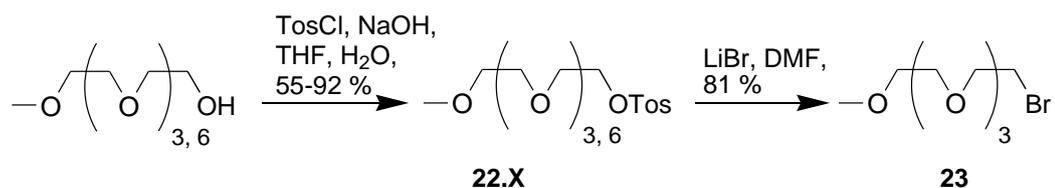
2.4.1.1 Synthese der Diphenole **21.X**

In Schema 13 ist die Synthese der Diphenole **21.X** dargestellt, welche als rigide aromatische Struktureinheit bei der Darstellung der Verbindungen **Dn/y**, **En/y**, **Fn/m/y** und **Gn/y** dient. Zuerst wird die phenolische Hydroxygruppe des kommerziell erhältlichen 4-Bromphenols durch Umsetzung mit Triisopropylsilylchlorid und Imidazol in Dimethylformamid als Triisopropylsilylether **15** geschützt [52]. Danach erfolgt die Verlängerung des rigiden aromatischen Grundgerüsts zum Acetylen **19** mittels zweier aufeinander folgender SONOGASHIRA-Kupplungen in para-Stellung zur Triisopropylsilylschutzgruppe. Dazu wird zunächst 4-Triisopropylsilyloxybrombenzol mit Ethynyltrimethylsilan umgesetzt. Das Kupplungsprodukt **16** wird säulenchromatographisch gereinigt und die Trimethylsilylschutzgruppe unter basischen Bedingungen abgespalten. Das entschützte Acetylen **17** wird dann mit kommerziell erhältlichem 4-Iodphenylethynyltrimethylsilan zu **18** verknüpft. Anders als bei der Umsetzung mit Bromiden erfolgt bei der SONOGASHIRA-Kupplung ausgehend von den reaktiveren Iodiden eine Umsetzung bereits bei Raumtemperatur, was auch die oxidative Homokupplung als Nebenreaktion zurückdrängt. Die abschließende Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe im basischen Milieu liefert das Acetylen **19**. Die Darstellung der Diphenole **21.X** erfolgt nun durch Verknüpfung des entsprechenden 2,5-Dibromhydrochinonethers **6.X/13.X** (s. 2.1.1 Schema 4) mit dem Acetylen **19** in zwei Reaktionsschritten (Schema 13). Hierzu werden zuerst in einer SONOGASHIRA-Kupplung 2.5 Äquivalente Acetylen **19** mit einem Äquivalent 2,5-Dibromhydrochinonether **6.X/13.X** zur Verbindung **10.X** umgesetzt. Die abschließende Entschützung der Hydroxygruppen erfolgt mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran [53] und liefert die Diphenole **21.X** in quantitativer Ausbeute.

Schema 13: Synthese der Diphenole **21.X**.

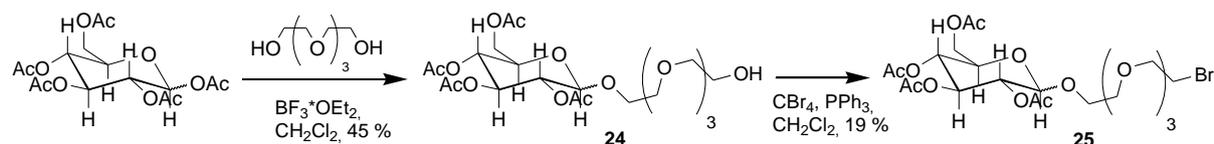
2.4.1.2 Synthese der hydrophilen Ketten

Für die Umsetzung mit den Diphenolen **21.X** müssen die hydrophilen Gruppen mit S_N-reaktiven Abgangsgruppen wie Br oder OTos funktionalisiert sein. Die Darstellung der Tosylate **22.X** erfolgt ausgehend von den entsprechenden kommerziell erhältlichen Oligo(ethylenglycol)monomethylethern (Schema 14) [54], [55]. Diese werden mit Tosylchlorid und Kaliumhydroxid als Base in einem THF/Wasser-Gemisch bei 0 °C umgesetzt. Diese Methode liefert für das vorliegende System im Vergleich zu den klassischen Methoden der Tosylierung mit Stickstoffbasen (Pyridin, besser: Triethylamin [56]) wesentlich bessere Ausbeuten, da die Base bei der Aufarbeitung in der wässrigen Phase verbleibt und nicht aufwendig entfernt werden muss. Im zweiten Schritt sollen die Tosylate **22.X** zu den entsprechenden Bromiden umgesetzt werden. Dazu werden sie mit Lithiumbromid in Dimethylformamid unter Rückfluss umgesetzt. Während das Bromid **23** mit sehr guten Ausbeuten erhalten werden konnte, konnte das Bromid der längeren Oligo(ethylenoxid)kette aufgrund der höheren Polarität nicht aus der wässrigen Phase extrahiert werden, weshalb hier das Tosylat für die nachfolgende Umsetzung eingesetzt wird.



Schema 14: Synthese der hydrophilen Ketten **22.X** und **23**.

Das Bromid **25** ist ausgehend von kommerziell erhältlichem β -D-Glucosepentaacetat und Tetraethylenglycol in zwei Stufen zugänglich (Schema 15). Dazu werden diese zunächst in einer Glycosylierungsreaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Lewis-Säure in trockenem Methylenchlorid zum Alkohol **24** umgesetzt [57, 58]. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. Die Glycosylierung verläuft unter Erhalt der Konfiguration am anomeren Zentrum und liefert ausschließlich das β -Diastereomer, da die Größe der Kopplungskonstante zwischen den Protonen am C1 und C2 ($^3J = 7.8$ Hz) eine axiale Position der beiden Protonen belegt. Die Überführung des Alkohols **24** zum entsprechenden Bromid **25** erfolgt in einem Schritt mittels nucleophiler Substitutionsreaktion nach APPEL. Dazu wird der Alkohol mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt [59]. Die Reinigung erfolgt wiederum chromatographisch. Neben dem Bromid **25** entsteht auch das entsprechende Chlorid, wahrscheinlich durch den Einsatz von Methylenchlorid als Lösungsmittel. Dieser Reaktionsschritt kann auch mit Hinblick auf die doch eher geringe Ausbeute (19 %) noch optimiert werden.

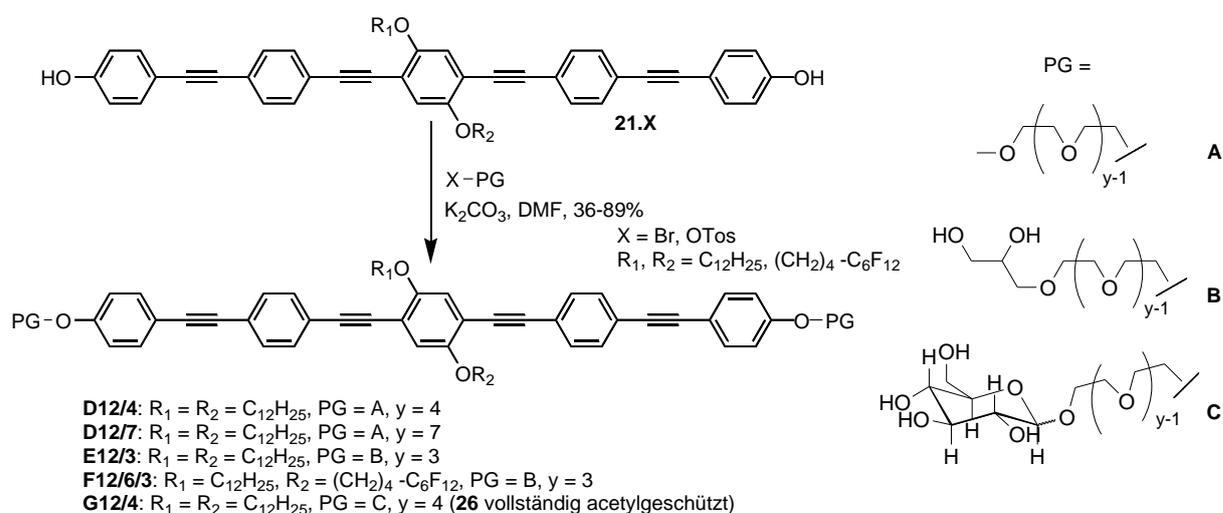


Schema 15: Synthese der hydrophilen Kette **25**.

2.4.1.3 Synthese der X-förmigen Bolapolyphile **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4**

Die Verbindungen **D12/4**, **D12/7** und **E12/3** sind direkt durch Veretherung der Diphenole **21.1** (zwei Alkylketten) und **21.2** (eine Alkyl- und eine Semiperfluoralkylkette) mit einer hydrophilen Gruppe (**22.2**, **23**, **25**) zugänglich (Schema 16). Die Darstellung der Verbindung **G12/4** erfordert im Anschluss an die Veretherung einen zusätzlichen Schritt zur Entschützung der Hydroxygruppen, wobei das Zwischenprodukt nicht isoliert wird. Die Veretherung wird nach WILLIAMSON mit K_2CO_3 als Base in Dimethylformamid als Lösungsmittel unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die entstehenden

disubstituierten Zielverbindungen werden mittels Chromatographie und/ oder Umkristallisieren gereinigt. Die Abspaltung der Acetylschutzgruppen der Verbindung **26** erfolgt unter basischen Bedingungen in Methanol. Die Reinigung erfolgt durch langsames Umkristallisieren aus Chloroform. Der Entschützungsprozess verläuft jedoch mit sehr schlechten Ausbeuten, was hauptsächlich an den Schwierigkeiten bei der wässrigen Aufarbeitung liegt. Die Reinheit und Identität der Zielverbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** wird mittels NMR-Spektroskopie, Dünnschichtchromatographie und HR-ESI-MS überprüft.



Schema 16: Synthese der Zielverbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4**.

2.4.2 Mesomorphe Eigenschaften

Die Verbindungen **D12/4**, **D12/7** und **G12/4** zeigen keinerlei LC Eigenschaften. Sowohl am Polarisationsmikroskop als auch in den DSC Untersuchungen wird lediglich der reversible Übergang vom kristallinen in den flüssig isotropen Zustand beobachtet. Die Schmelzpunkte liegen erwartungsgemäß bei allen Verbindungen deutlich unter denen der analogen Verbindung **C12** mit Glycerol-Kopfgruppen. Während Verbindung **E12/3** lediglich eine monotrope Mesophase zeigt, bildet **F12/6/3** als einzige Verbindung eine enantiotrope Mesophase aus. In Tabelle 16 sind die Umwandlungstemperaturen, -enthalpien und Gitterparameter der Verbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** zusammengestellt.

Tabelle 16: Umwandlungstemperaturen, -enthalpien und Gitterparameter der Verbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** ^{a)}

Verb.	T [°C]	Gitterparameter [nm]
	ΔH [kJ/mol]	
D12/4	cr 98 iso 52.22	-
D12/7	cr 87 iso 57.48	-
E12/3	cr 131 (M 130) iso 57.93 (1.56)	-
F12/6/3	cr 99 SmA 124 iso 39.67 1.01	$d = 4.38$
G12/4	cr 138 ^{b)} iso	-

a) Werte aus der zweiten DSC Heizkurve (Peaktemperatur, Heizrate 10 K/min), b) Kristallisationstemperatur wie unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet, M – unbekannte Mesophase

Lediglich Verbindung **F12/6/3** zeigt thermotropes LC Verhalten. Bei Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint eine Probe beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zunächst optisch isotrop, was charakteristisch für eine uniaxiale Mesophase ist. Durch mechanisches Scheren kommt es zur Ausbildung einer unspezifischen Textur (Abb. 32 (a)). Die Probe weist eine sehr hohe Fluidität auf. Die Röntgenuntersuchungen zeigen eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei 0.47 nm (Abb. 32 (b)). Im Kleinwinkelbereich ist lediglich ein schwacher Reflex mit einem d -Wert von 4.38 nm zu sehen (Abb. 32 (c)). Zusammen mit den Beobachtungen am Polarisationsmikroskop sprechen die Röntgenergebnisse für eine SmA Phase (Abb. 32 (f)). Dabei sind die Moleküle parallel zueinander und zur Schichtnormalen entlang des Direktors n angeordnet. Der gemessene Schichtabstand ist mit 4.38 nm deutlich kleiner als die mittlere Moleküllänge ($L_{\text{Mol}} = 6.1$ nm mit maximal gestreckter EO Kette, Abb. 32 (d)), aber größer als die Länge der aromatischen Einheit (~3.0 nm). Erklärbar ist dies mit einer starken Faltung der EO Ketten oder einer vollständigen Interkalation der EO Ketten. Dies separiert die aromatischen Segmente und ermöglicht die Anordnung der lateralen Ketten zwischen diesen (Abb. 32 (g)).

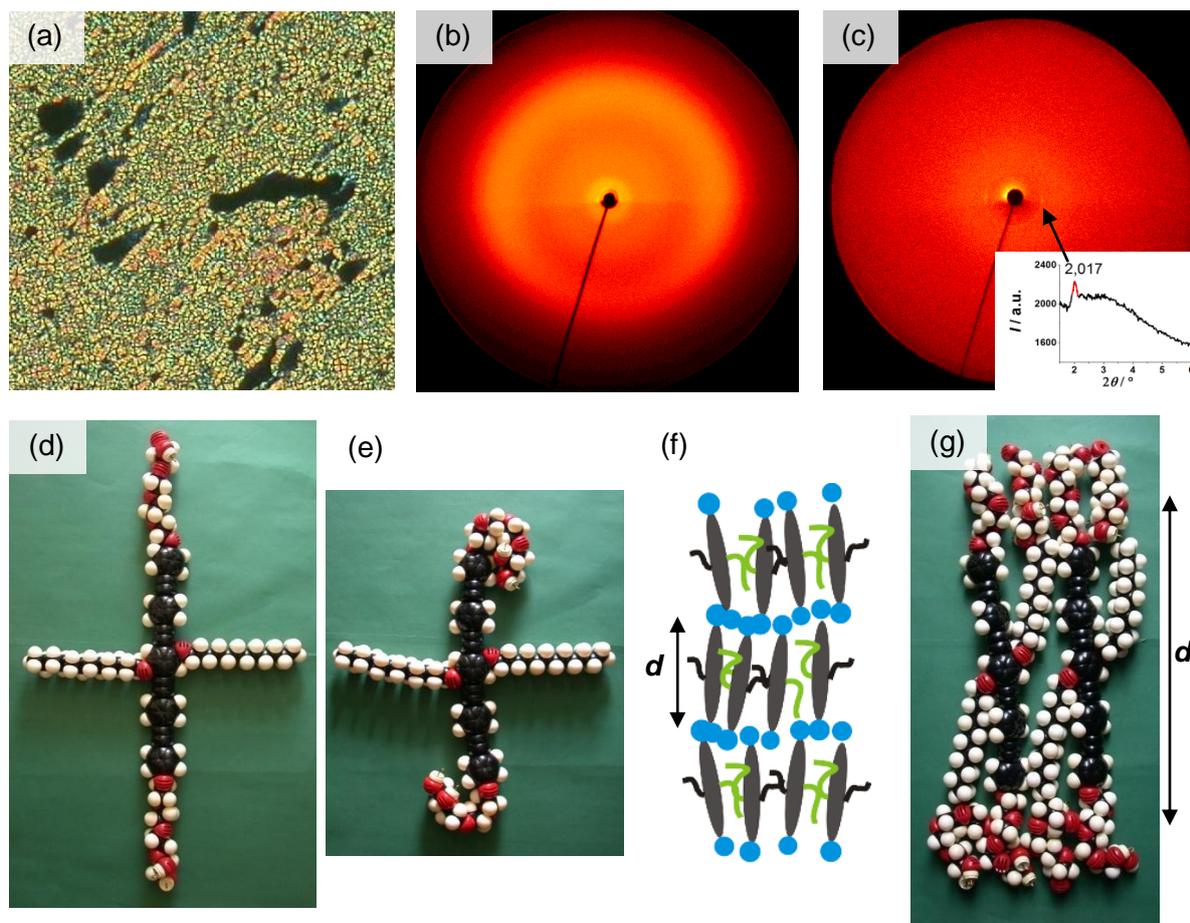


Abbildung 32: Verbindung **F12/6/3** (a) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 124 °C, (b) Pulveraufnahme im Weitwinkelbereich bei 110 °C, (c) Pulveraufnahme im Kleinwinkelbereich bei 110 °C, unten: 2θ -Scan dieses Röntgenbeugungsbildes, (d), (e), (f) Kalottenmodelle, (d) mit maximal gestreckter Konformation der Glycerol-terminierten EO Kette, (e) mit maximal gestauchter Konformation der Glycerol-terminierten EO Kette (g) Interkalation der Glycerol-terminierten EO Ketten übereinanderliegender Schichten, (f) Modell der smektischen Phase (graue Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Glycerolgruppen, schwarz – R_H -Ketten, grün – R_F -Ketten),.

Das thermotrope Mesophasenverhalten wird somit durch die Modifizierung der Kopfgruppen stark beeinflusst. So beobachtet man beim Fehlen der Protonendonorguppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken notwendig sind, den kompletten Verlust von LC Eigenschaften (Oligo(ethylenoxide) der Verbindungen **D12/4** und **D12/7**). Bei Vergrößerung der polaren Gruppe unter Einbeziehung der H-Donorgruppen durch Einführung eines EO Spacers zwischen Glycerol-Kopfgruppe und rigider aromatischer Einheit wird lediglich eine monotrope Mesophase ausgebildet (**E12/3**). Erst der Austausch einer Alkyl- durch eine Semiperfluoralkylkette führt hier zum Auftreten einer enantiotropen Mesophase (**F12/6/3**). Dort wird allerdings eine bei den Oligo(phenylenethinyl)-basierten Verbindungen noch nicht beobachtete einfache SmA Phase gefunden, während die analoge Verbindung **C12/6** ohne EO Spacer eine Wabenstruktur aus Dreieckszylindern zeigt. Da die

Vergößerung der hydrophilen Gruppen auch zur Verlängerung der Moleküle führt, reicht das Volumen der kurzen lateralen Substituenten scheinbar nicht aus, um einen Dreieckszylinder zu füllen. Gleichzeitig schafft die Separierung der Moleküle durch die sterisch anspruchsvollen polaren Gruppen genügend Platz für die lateralen Ketten unter Beibehaltung der Schichtstruktur. Erstaunlich ist, dass bei der Verbindung **G12/4** mit der Glucopyranosyl-terminierten EO-Kette keinerlei Mesophasenverhalten beobachtet wird, obwohl pro Kopfgruppe vier Hydroxygruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur Verfügung stehen. Hier verhindert offensichtlich die rasche, nicht unterkühlbare Kristallisation die Beobachtung einer eventuell vorhandenen LC Phase.

2.4.3 Membranmodifizierende Eigenschaften der Verbindungen **C12**, **C18**, **D12/7**, **E12/3** und **21.1**

Alle Verbindungen **C_n**, das Diphenol **21.1** und die Verbindungen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** mit modifizierten Kopfgruppen wurden im Rahmen der Forschergruppe 1145 auf ihr lyotropes und membranmodifizierendes Verhalten hin intensiv untersucht. Dazu wurden verschiedenste Experimente mit Mischungen der Bolapolyphile (BP) mit verschiedenen Phospholipiden (DPPC, DMPC, DOPC, POPC) und Lipidgemischen durchgeführt. Zum Einsatz kamen Filmwaagemessungen von Monoschichten, AFM der auf Substrat übertragenen Langmuir-Blodgett-Filme, DSC, Cryo-TEM, ATR-FTIR, Röntgenbeugung (alles B.-L. LECHNER, A. BLUME), ¹H (MAS) NMR und ³¹P NMR an multi-lamellaren Vesikeln (MLV) (A. ACHILLES, F. LANGE, K. SAALWÄCHTER) und konfokale Fluoreszenzmikroskopie an unilamellaren Riesenvesikeln (GUVs) (S. WERNER, K. BACIA). Da diese Arbeiten nicht Bestandteil der eigenen Arbeit sind, diese aber auf den von mir entwickelten Strukturen und synthetisierten Verbindungen beruhen, soll hier nur anhand ausgewählter Ergebnisse der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie an GUVs (*giant unilamellar vesicles*) ein kurzer Einblick in die faszinierenden Beobachtungen gegeben werden (Abb. 33).

Während die reinen DPPC Vesikel am Phasenübergang $L_{\alpha} \rightarrow L_{\beta}$ (Kristallisation der Alkylketten) instabil werden und aufbrechen (Abb. 33 (a)), bleibt beim Gemisch von Vesikeln mit 10 % einer der oben genannten Bolapolyphile (Abb. 33 (b)-(f)) die Struktur der GUVs erhalten, d. h. es findet eine Stabilisierung der Phospholipidmembran statt. Darüber hinaus beobachtet man eine Separation der Bolapolyphile in polyphilreiche Domänen.

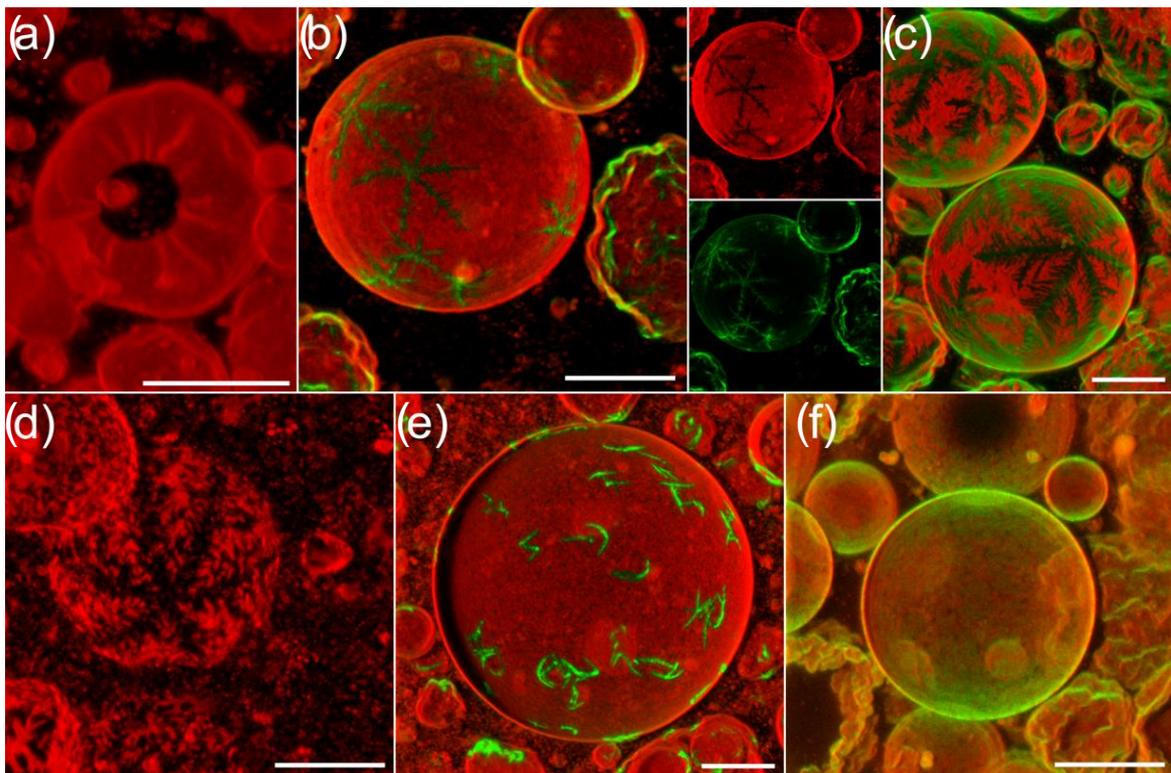


Abbildung 33: Bilder der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie von Rh-PE-gelabelten unilamellaren Riesenvesikeln (a) DPPC pur, DPPC kombiniert mit (b) **C12**, (c) **C18**, (d) **21.1**, (e) **E12/3**, (f) **D12/7**, (Verhältnis DPPC:BP = 10:1), rot: Fluoreszenzsignal von Rh-PE, grün: Autofluoreszenz der BPs, bei **21.1** wird aufgrund von Bleichungseffekten keine Autofluoreszenz beobachtet, Skalierung = 20 μm [60].

Im Falle der Verbindungen **C12**, **C18** und **21.1** mit relativ kleinen hydrophilen H-Donorgruppen (Glycerol bzw. Hydroxy) nahe dem aromatischen Grundgerüst weisen diese polyphilreichen Domänen eine charakteristische sternförmige, hexagonale Symmetrie auf (grün, Abb. 33 (b), (c)). Bei Verbindung **E12/3** mit zusätzlichem EO Spacer werden nur noch bogenförmige Domänen beobachtet, die als weniger geordnete Reste dieser Domänen betrachtet werden können. In den Domänen der Bolapolyphile sind noch ca. 3 Phospholipidmoleküle pro Bolapolyphil eingeschlossen. Auch außerhalb der polyphilreichen Domänen befinden sich Bolapolyphile zwischen den Lipidmolekülen. Es wird vermutet, dass die Moleküle starke Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Segmenten beibehalten, wobei Bänder/Strings gebildet werden, die homogen in der Lipidmembran verteilt sind. Die Verbindung **D12/7** mit EO Ketten ohne H-Donorgruppe erscheint homogen im Vesikel verteilt (Abb. 33 (f)). Allerdings konnte auch hier mittels NMR-Untersuchungen die Ausbildung grösserer Aggregate nachgewiesen werden. Anhand der vielfältigen Untersuchungen kann eine mittlere Orientierung der Bolapolyphile senkrecht zu den Schichten angenommen werden. Die sechszählige Symmetrie resultiert entweder durch die hexagonale Packung der Alkylketten beim

Übergang $L_\alpha \rightarrow L_\beta$ oder aus einer Anordnung der BPs in sechseckigen Waben, wobei jedoch die Orientierung der Aromaten im Gegensatz zu den LC Zylinderstrukturen parallel zu den Längsachsen der Waben erfolgt (Abb. 34). Diese Waben sind mit den überschüssigen Lipidmolekülen gefüllt. Diese beiden Modelle müssen noch durch weitere Untersuchungen verifiziert werden.

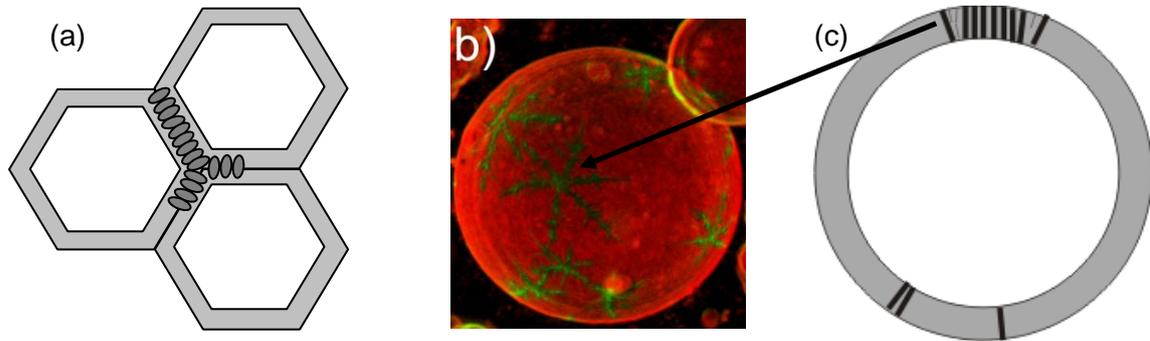
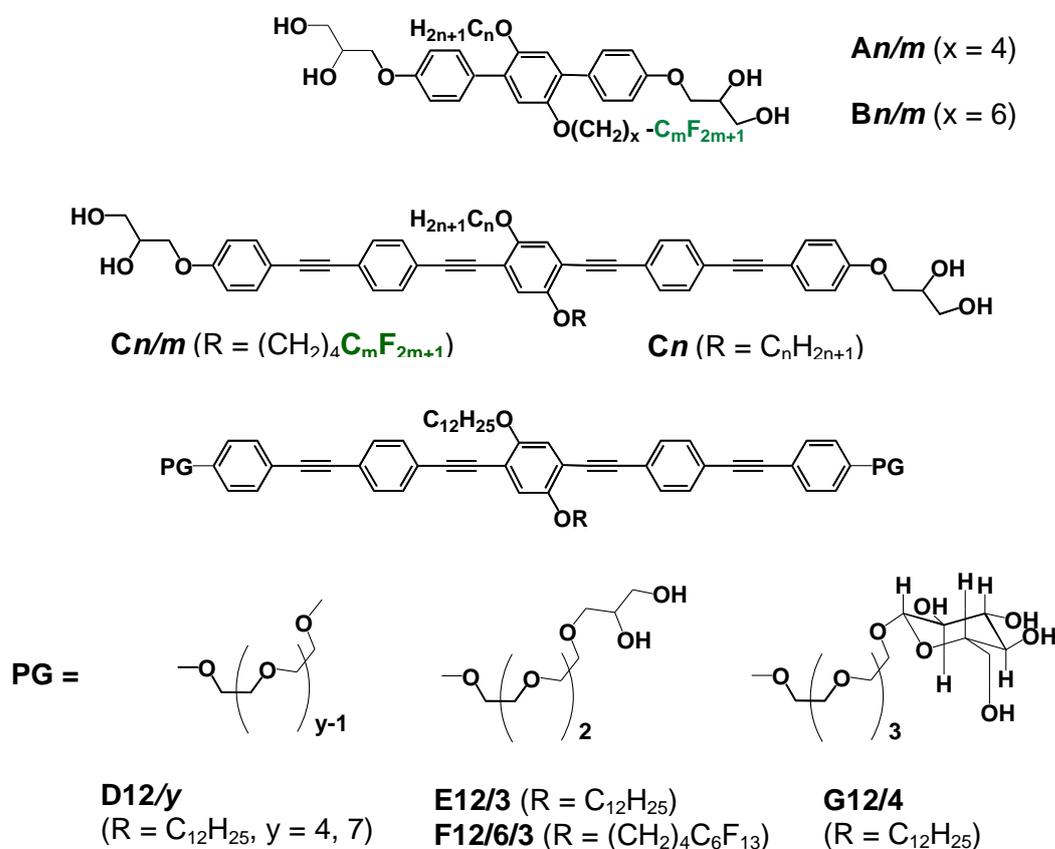


Abbildung 34: Modell der Anordnung der **C12** Moleküle in unilamellaren Riesenvesikeln aus DPPC (a) Draufsicht auf eine hexagonale Wabe in der Membran (grau - Grundgerüst aus BPs), (b) Bild der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie von Rh-PE-gelabeltem GUV aus DPPC:C12 (10:1) [60], (c) Querschnitt durch einen Vesikel (schwarz – C12, grau – Bereiche der DPPC Moleküle).

Es konnte somit gezeigt werden, dass diese Bolapolyphile in Phospholipidmembranen eingebaut werden können und zur Stabilisierung und Kompartimentierung der Membran führen. Dabei liegen in und auch außerhalb der Domänen die Bolapolyphile gemischt mit Phospholipiden vor, das genaue Verhältnis ist offensichtlich stark von der Länge der lateralen Ketten und der Struktur der Kopfgruppen abhängig. Systematische Untersuchungen mit homologen Verbindungen und anderen Lipiden sind zur weiteren Aufklärung der genauen Strukturen innerhalb der Membran geplant.

3 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer X-förmiger Bolapolyphile, die neuartige LC Phasenstrukturen zeigen und membranmodifizierende Eigenschaften aufweisen. Beim Design der Zielstrukturen sollte auf bestehenden Vorarbeiten aufgebaut werden und die beiden Prinzipien Formanisotropie und Amphiphilie in komplexer Weise kombiniert werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen bestehen aus einer rigiden aromatischen Einheit mit ausgeprägter Formanisotropie (Stäbchen), an welche zwei terminale hydrophile Kopfgruppen angeküpfert sind. Außerdem sind zwei laterale flexible lipophile Substituenten lateral und auf entgegengesetzten Seiten der rigiden Einheit angebracht. Der Fokus lag nun in der Variation der Länge des aromatischen Grundgerüsts (*p*-Terphenyl, Oligo(phenylenethinylen)), der Länge und chemischen Natur der lateralen Substituenten (Alkyl/Alkyl, Alkyl/Semiperfluoralkyl) und der Größe der polaren Kopfgruppen. Eine Übersicht über die synthetisierten Verbindungen zeigt Schema 17.



Schema 17: Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten Zielverbindungen.

Die Synthese der Verbindungen **An/m**, **Bn/m**, **Cn/m** und **Cn** erfolgte mittels Palladium(0)-vermittelter C-C Kreuzkupplungsreaktionen (SUZUKI, SONOGASHIRA) als Schlüsselschritt. Für die Verbindungen **Dn/y**, **En/y**, **Fn/m/y** und **Gn/y** mit modifizierter Kopfgruppe wurde eine komplett neue Synthesestrategie entwickelt, welche die Einbringung der polaren Gruppen im letzten Syntheseschritt ermöglicht. Die Identität der Zielverbindungen wurde mit NMR-Spektroskopie (^1H , ^{19}F) und hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt. Zur Untersuchung des thermotropen Mesophasenverhaltens kamen optische Polarisationsmikroskopie (*POM*), Differenzkalorimetrie (*DSC*) und Röntgenbeugung im Weitwinkel- (*WAXS*) und Kleinwinkelbereich (*SAXS*) zum Einsatz. Weiterhin wurden in Kooperation mit G. UNGAR et. al. (Universität Sheffield) bei einigen Verbindungen zusätzlich Pulveraufnahmen und *GISAXS* (*grazing incidence small angle x-ray scattering*) Untersuchungen mit Synchrotron-Strahlenquelle durchgeführt. Die Untersuchung der membranmodifizierenden Eigenschaften war Bestandteil weiterer Arbeiten im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR1145 [60].

Bei den Verbindungen **An/m** und **Bn/m** mit *p*-Terphenyl Grundgerüst, terminalen Glycerol-Kopfgruppen und zwei chemisch inkompatiblen lateralen Substituenten (Alkyl- und Semiperfluoralkyl) wurden neun verschiedene Mesophasen gefunden, wobei hier vor allem die Vielfalt an kolumnaren Phasen mit komplexer Zylindergeometrie auffällt (Abb. 35).

Beginnend bei den Verbindungen mit sehr kurzer Alkyl- aber langer Semiperfluoralkylkette (**B6/12**, **A4/12**, **B4/12**, **B4/10**, **B8/12**, **A6/12**) beobachtet man eine einfache hexagonale kolumnare Phase mit *p6mm*-Symmetrie, wo mit R_F -Ketten gefüllte Säulen in einem hexagonalen Gitter angeordnet und von einem Kontinuum bestehend aus den Aromaten, R_H -Ketten und den Glycerolgruppen umgeben sind (Abb. 35 (a)). Die Aromaten weisen innerhalb des Kontinuums eine gewisse Vorzugsorientierung parallel zu den R_F -Säulen auf. In dieser Mesophase wird lediglich eine Segregation der fluorierten von den nicht-fluorierten Molekülteilen mit Fernordnung (H-Brücken nur lokal) beobachtet. Die Verbindungen **B8/12** und **A6/12** zeigen zusätzlich kolumnare Tieftemperaturphasen, bei denen es sich vermutlich um Wabenstrukturen mit komplexer Zylindergeometrie handelt, welche bei Temperaturenniedrigung durch schrittweise lokale Ausbildung von Wasserstoffbrückennetzwerken und Fixierung der Aromaten senkrecht zur Kolumnenlängsachse aus der einfachen hexagonalen kolumnaren Hochtemperaturphase entstehen.

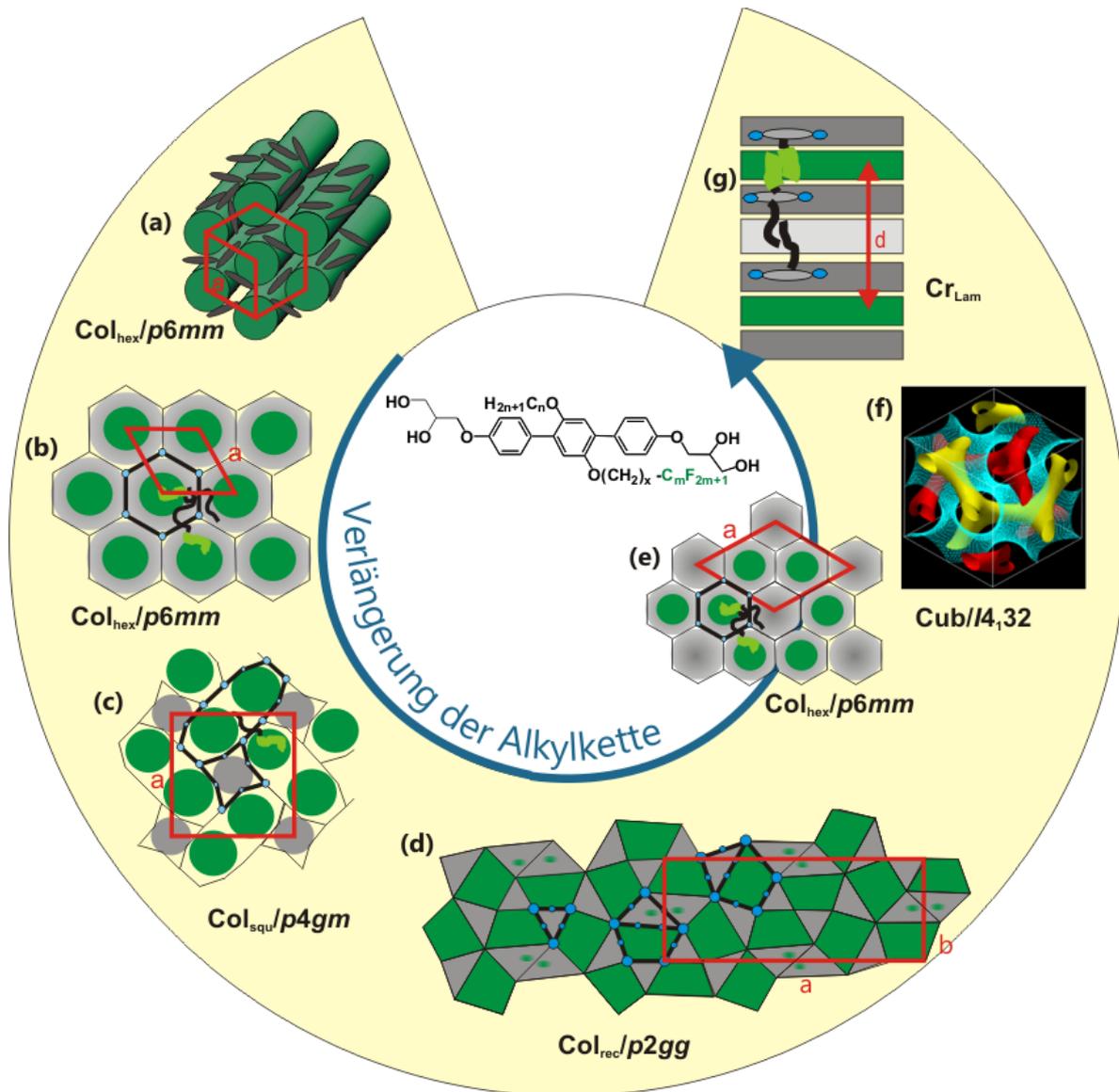


Abbildung 35: Mesophasen der *p*-Terphenyl-basierten X-förmigen Bolapolyphile An/m und Bn/m in Abhängigkeit der Länge des lateralen Alkylsubstituenten (a) einfache $Col_{hex}/p6mm$ -Phase, (b) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase aus hexagonalen Zylindern mit core-shell-Anordnung, (c) $Col_{squ}/p4gm$ -Phase aus 8-Quadraten und 12-Oktagonen, (d) $Col_{rec}/p2gg$ -Phase aus fünf verschiedenen Zylindertypen (6-Dreiecke, 2 x 7-Dreiecke, 2 x 9-Trapezoide), (e) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase mit zwei unterschiedlich gefüllten hexagonalen Zylindern, (f) $Cub/I4_132$ -Phase (gelb/rot – Netzwerke gefüllt mit den Ketten, türkis – Minimalflächen mit Terphenylen und Glycerolgruppen), (g) Cr_{Lam} -Phase, (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, schwarz – Alkylketten, grün – Semiperfluoralkylketten, grau – Bereiche mit Alkylketten, dunkelgrün – Bereiche der Perfluorsegmente).

Bei den Verbindungen **B8/8**, **A8/12** und **A12/12** mit geringfügig längerer Alkylkette beobachtet man eine hexagonale kolumnare Phase mit $p6mm$ -Symmetrie, für welche eine Wabenstruktur aus hexagonalen Zylindern vorgeschlagen wird (Abb. 35 (b)). Die Zylinderwände werden hier, wie auch

bei allen nachfolgend beschriebenen Wabenstrukturen, aus den parallel geordneten Terphenyl-Einheiten aufgebaut, welche senkrecht zu den Zylinderachsen orientiert und an den Ecken durch Wasserstoffbrückennetzwerke der polaren Glycerol-Kopfgruppen verknüpft sind. Im Inneren der Zylinder befinden sich die lateralen Ketten in einer Kern-Schale-Anordnung, d.h. die R_F -Segmente befinden sich im inneren Kern der Zylinder, während sich die R_H -Ketten mit den Alkyl-Spacern der Semiperfluoralkylketten mischen und am Rand der Zylinder (Schale) segregieren. In diesem Fall spricht man von einer intrakolumnaren Segregation. Die Verbindungen **B9/12** und **A14/12** zeigen eine quadratisch kolumnare Phase mit $p4gm$ -Symmetrie (Abb. 35 (c)). Diesselbe Phase wird bei den Verbindungen **A8/12** und **A12/12** ebenfalls als Tieftemperaturphase unterhalb der hexagonalen kolumnaren Phase Wabenstruktur aus hexagonalen Zylindern beobachtet. Bei der $Col_{sq}/p4gm$ -Phase handelt es sich um eine Wabenstruktur mit einer Parkettierung aus Quadraten und nicht-regulär gestauchten 8-Ecken. Die quadratischen Zylinder sind aus acht Molekülen aufgebaut (8-Quadrate), wobei jeweils zwei endverknüpfte Terphenyl-Grundkörper eine Kante bilden, und ausschließlich mit Alkylketten gefüllt. Der zweite Zylindertyp wird durch 12 Moleküle begrenzt (12-Oktagone) und enthält größtenteils Semiperfluoralkylketten. In dieser Mesophase kommt es also zur interkolumnaren Segregation. Lediglich an den Seiten, an denen zwei 12-Oktagone eine Zylinderwand teilen, kommt es zur Packungsfrustration und demzufolge zur Einmischung von Alkylketten in die oktagonale Zellen. Bei Verbindung **A8/12** mit einer vergleichsweise kurzen Alkylkette wird eine deutliche sternförmige Deformation der „quadratischen“ Zylinder beobachtet. Bei weiterer Vergrößerung des Alkylsubstituenten findet man bei den Verbindungen **A16/12** und **A18/12** eine rechtwinklige kolumnare Phase mit $p2gg$ -Symmetrie (Abb. 35 (d)). Es wird eine Wabenstruktur aus fünf verschiedenen Arten von Zylindern mit unterschiedlichem Querschnitt und Inhalt angenommen. Neben gleichseitig geformten dreieckigen Zylinder aus sechs Molekülen (6-Dreieck), welche ausschließlich mit Alkylketten gefüllt sind, gibt es zwei Typen stärker deformierter Dreieckszylinder aus sieben Molekülen (7-Dreieck), wobei ein Typ ausschließlich mit Alkylketten gefüllt ist, während Packungsprobleme bei dem anderen Typ zur Einmischung von Semiperfluoralkylketten in die 7-Dreiecke führen. Die R_F -gefüllten Zylinder weisen einen deformierten trapezförmigen Querschnitt auf und werden von insgesamt neun Molekülen umgrenzt, wobei drei Wände aus jeweils zwei Molekülen und eine Wand aus drei Molekülen aufgebaut sind (9-Trapezoid). Durch ihre unmittelbare Umgebung werden zwei Typen von Trapezoiden unterschieden. In der homologen Reihe der Verbindungen mit geringfügig kürzerem Perfluorsegment ($C_{10}F_{21}$) wird bei Verlängerung der Alkylkette anstelle der quadratisch und der rechtwinklig kolumnaren Phasen der Verbindungen mit $C_{12}F_{25}$ eine hexagonale kolumnare Phase mit interkolumnarer Segregation beobachtet (Abb. 35 (e)). So zeigen die Verbindungen **A18/10** und **A20/10** mit ähnlich langen R_H -Ketten eine Wabenstruktur, wo drei 6-

Hexagons in einer Elementarzelle organisiert sind, wobei mindestens zwei der drei Zylinder unterschiedlich gefüllt sind. Die Alkylketten segregieren in eigenen Zylindern, welche eine Fernordnung auf einem hexagonalen Übergitter annehmen. Die verbleibenden zwei Zylindertypen sind gleich ($p6mm$) und überwiegend mit Semiperfluoralkylketten. Bei den Verbindungen **A20/12** und **A22/10** mit dem größten Gesamtvolumen der lateralen Ketten beobachtet man den Übergang von den kolumnaren Phasen zu einer kubischen Mesophase (Abb. 35 (f)). In dieser kubischen LC Phase wird ebenfalls eine Segregation der R_H - und R_F -Ketten erreicht, wie sie für einige der kolumnaren Phasen beobachtet wurde. In der $I4_132$ Phase sind die zwei miteinander verwobenen Netzwerke durch eine Gyroid Minimalfläche getrennt. Durch die unterschiedliche Befüllung der beiden Netzwerke, ein Netzwerk enthält die R_F -Ketten und das andere enthält die R_H -Ketten, wird die Symmetrie der $Ia3d$ Struktur gebrochen und es resultiert eine kubische $I4_132$ Phase. Die aromatischen Segmente sind auf der Minimalfläche konzentriert. Die Verbindungen **A16/12**, **A18/12** und **A20/12** zeigen als Tieftemperaturphase noch eine kristalline lamellare Phase Cr_{Lam} (Abb. 35 (g)). Die Alkyl- und Semiperfluoralkylketten befinden sich in zwei unterschiedlichen Schichten, die durch eine Schicht, bestehend aus den Terphenyl-Grundkörpern und Glycerol-Kopfgruppen, getrennt sind. Die Ketten sind stark interkaliert und dicht gepackt, woraus der semikristalline Charakter resultiert. Die Terphenyl-Einheiten sind senkrecht zur Schichtnormalen orientiert, aber innerhalb der Schicht isotrop verteilt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Mesophasensequenz der X-förmigen Bolaamphiphile mit *p*-Terphenyl Grundgerüst bei systematischer Vergrößerung der lateralen Substituenten große Ähnlichkeit mit jener der T-förmigen Bolaamphiphile aufweist. So wird auch hier der typische Übergang von kolumnaren über kubische zu lamellaren LC Phasen beobachtet und innerhalb der kolumnaren Phasen ein Übergang von kleinen zu großen Zylinderquerschnitten. Durch Einbringung des zweiten, chemisch inkompatiblen, lateralen Substituenten wird allerdings die Komplexität der kolumnaren Phasen durch intra- und interkolumnare Segregation stark erhöht. Der Einfluss der Spacerlänge der Semiperfluoralkylkette auf das Mesophasenverhalten scheint eher gering zu sein. Für die Verbindungen **An/m** und **Bn/m** konnten die gleichen Mesophasen beobachtet werden.

Bei den Verbindungen **Cn/m** mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst, terminalen Glycerol-Kopfgruppen und zwei chemisch inkompatiblen lateralen Substituenten (Alkyl- und Semiperfluoralkyl) wurden verschiedene kolumnare Mesophasen gefunden (Abb. 36). Auffällig sind die sehr komplexen Mesophasensequenzen der einzelnen Verbindungen mit teilweise bis zu fünf verschiedenen LC Phasen, die in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden.

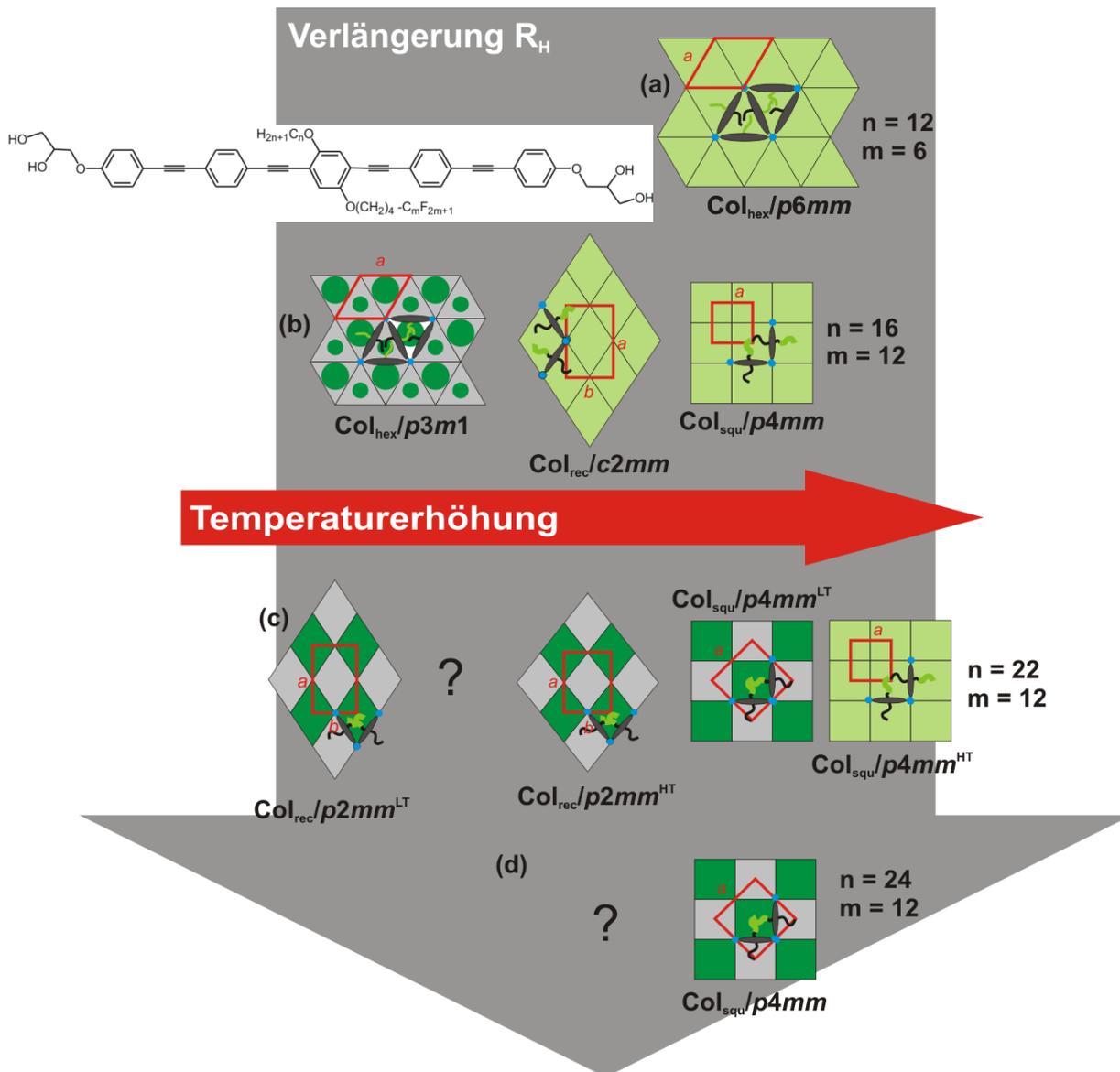


Abbildung 36: Mesophasen der Oligo(phenylenethinyl)-basierten X-förmigen Bolapolyphile Cn/m in Abhängigkeit der Länge des lateralen Alkylsubstituenten und der Temperatur (a) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase von **C12/6**, (b) **C16/12**: von links nach rechts $Col_{hex}/p3m1$ -Phase, $Col_{rec}/c2mm$ -Phase, $Col_{squ}/p4mm$ -Phase, (c) **C22/12**: von links nach rechts $Col_{rec}/p2mm^{LT}$ -Phase, 3D, $P4mmm$ -Phase, $Col_{rec}/p2mm^{HT}$ -Phase, $Col_{squ}/p4mm^{LT}$ -Phase, $Col_{squ}/p4mm^{HT}$ -Phase, (d) $Col_{squ}/p4mm$ -Hochtemperaturphase von **C24/12**, (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, schwarz – Alkylketten, grün – Semiperfluoralkylketten, grau – Bereiche mit Alkylketten, hellgrün – Bereiche der gemischten R_H - und R_F -Ketten).

So zeigt Verbindung **C12/6** mit zwei kurzen lateralen Substituenten eine hexagonale kolumnare Phase mit $p6mm$ -Symmetrie, wobei es sich um eine Wabenstruktur aus einfachen Dreieckszylindern handelt (Abb. 36 (a)). Die lateralen Ketten liegen innerhalb der Zylinder gemischt vor. Durch deutliche Verlängerung beider Substituenten erhält man Verbindung **C16/12**. Dort beobachtet man in

Abhängigkeit von der Temperatur drei verschiedene Mesophasen (Abb. 36 (b)). Als Hochtemperaturphase beobachtet man zunächst eine quadratische kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie. Es handelt sich um eine Wabenstruktur aus einfachen quadratischen Zylindern mit gemischten R_H - und R_F -Ketten in den Zylindern. Beim Abkühlen beginnt eine kontinuierliche Deformation der quadratischen zu rhombischen Zylinderquerschnitten und man beobachtet eine rechtwinklige kolumnare Phase mit $c2mm$ -Symmetrie, wo die lateralen Ketten immer noch gemischt vorliegen. Die Tieftemperaturphase ist eine hexagonale kolumnare Phase. Es wird eine Struktur angenommen, die aus R_F -reicheren und R_F -ärmeren Dreieckszylinder mit ausgeprägter core-shell Anordnung aufgebaut ist, was eine $p3m1$ -Symmetrie zur Folge hat. Die Verbindung **C22/12** mit deutlich längerer Alkylkette zeigt in Abhängigkeit der Temperatur fünf verschiedene Mesophasen (Abb. 36 (c)). Die Hochtemperaturphase ist analog zu Verbindung **C16/12** eine quadratische kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie aus einfachen quadratischen Zylindern mit gemischten R_H - und R_F -Ketten innerhalb der Zylinder. Beim Abkühlen beobachtet man den Übergang zu einer quadratischen kolumnaren Phase mit $p4mm$ -Symmetrie und deutlich größerem Gitterparameter. Dieser resultiert aus der beginnenden Entmischung der lateralen Ketten und Segregation derselben in unterschiedliche Zylinder, was zur sogenannten Schachbrettstruktur, einer Zweifarbparkettierung aus quadratischen Zylindern, führt. Anschließend wird bei weiterer Temperaturniedrigung zunächst die beginnende Deformation der Quadrate zu Rhomben beobachtet ($Col_{rec}/p2mm^{HT}$ -Phase), bevor das System eine äußerst stabile 3D-Phase mit tetragonalem primitivem Gitter ausbildet, deren Struktur noch nicht geklärt ist. Vor der Kristallisation wird nochmal die rechtwinklige kolumnare Phase aus Rhomben mit Zweifarbparkettierung beobachtet, wobei die Rhomben stärker gestaucht sind als bei der $Col_{rec}/p2mm^{HT}$ -Phase bei höheren Temperaturen. Verbindung **C24/12** (Abb. 36 (d)) mit der längsten Alkylkette zeigt neben noch nicht aufgeklärten Tieftemperaturphasen eine quadratische kolumnare Hochtemperaturphase mit Schachbrett-Struktur.

Beim Austausch des lateralen Semiperfluoralkylsubstituenten der Verbindung **C12/6** durch einen zweiten Alkylsubstituenten gleicher Länge (**C12**) wird ebenfalls eine hexagonale kolumnare Phase mit Wabenstruktur aus einfachen Dreieckszylindern beobachtet (Abb. 37 (c)). Lediglich die Innenräume der Zylinder sind nun ausschließlich mit Alkylketten gefüllt. Die Verbindung **C6** mit zwei sehr kurzen Alkylketten bildet eine cybotaktische nematische Phase aus, wo lediglich eine Vorzugsorientierung der „stäbchenförmigen“ Moleküle beibehalten wird (Abb. 37 (b)). Durch Einführung eines Oligo(ethylenoxid)-Spacers zwischen rigider aromatischer Einheit und Glycerolkopfgruppen der Verbindung **C12/6** erhält man die Verbindung **F12/6/3** mit größerer polarer Gruppe. Diese bildet keine kolumnare sondern eine smektische Phase aus (Abb. 37 (d)), wobei die Moleküle parallel zueinander

in Schichten angeordnet sind, welche durch die Wasserstoffbrückennetzwerke der polaren Gruppen verknüpft sind. Die Einführung größerer polarer Gruppen (Oligo(ethylenoxid)-Ketten (EO Ketten), Polyhydroxy terminierte EO Ketten und Glucose terminierte EO Ketten) ausgehend von Verbindung **C12** führt überwiegend zum Verlust der thermotropen LC Eigenschaften.

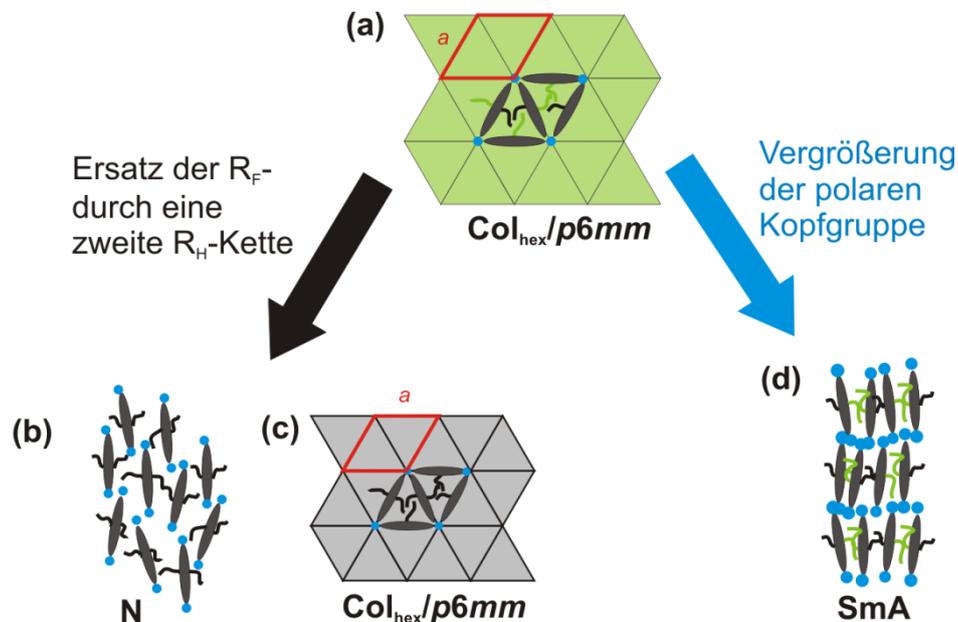


Abbildung 37: Mesophasen der Oligo(phenylenethinyl)-basierten X-förmigen Bolapolyphile (a) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase von **C12/6**, (b) nematische Phase von **C6**, (c) $Col_{hex}/p6mm$ -Phase von **C12** und **C18**, (d) SmA -Phase von **F12/6/3** (schwarze Stäbchen – aromatisches Grundgerüst, blau – Wasserstoffbrückennetzwerke, schwarz – Alkylketten, grün – Semiperfluoralkylketten, grau – Bereiche mit Alkylketten, hellgrün – Bereiche der gemischten R_H - und R_F -Ketten).

Alle Verbindungen **C_n** und die Verbindungen mit modifizierten polaren Kopfgruppen **D12/4**, **D12/7**, **E12/3**, **F12/6/3** und **G12/4** zeigen ein sehr interessantes Verhalten bei Mischung mit Phospholipiden. Es wird unter anderem der Einbau in Phospholipiddoppelschichten und eine Domänenbildung innerhalb der Membran beobachtet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Untersuchungsmethoden

Die Aufnahme der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Gemini 2000 (200 und 400 MHz) und Inova Unity 500 (beide Fa. *Varian*). Die Signalmultiplizitäten in den ^1H -NMR-Spektren sind folgendermaßen gekennzeichnet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dublett), t (Triplet), pt (Pseudotriplett) und m (Multiplet). Alle angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich auf H, H -Kopplungen. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden alle protonenentkoppelt aufgenommen.

Die zur Identitäts- und Reinheitskontrolle durchgeführten hochaufgelösten massenspektrometrischen Untersuchungen fanden mittels HR-ESI-TOF (Fa. *Bruker*) am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe von PROF. BINDER statt. Die Messungen wurden alle im Negativ-Modus unter Zusatz von wässriger LiCl-Lösung aufgenommen. Als Lösungsmittel für die Substanz wurde THF/MeOH (V/V 9:1) verwendet.

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät DSC-7 (Fa. *Perkin Elmer*) und soweit nicht anders angegeben mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min durchgeführt. In der Arbeit sind jeweils die Peaktemperaturen angegeben.

Für polarisationsmikroskopische Untersuchungen stand ein Optiphot 2 Polarisationsmikroskop (Fa. *Nikon*) verbunden mit einem FP 82 HT Heiztisch und einer FP 90 Kontrolleinheit (beide Fa. *Mettler*) zur Verfügung. Texturaufnahmen wurden mit einer Coolpix 995 Digitalkamera (Fa. *Nikon*) dokumentiert.

Die röntgenographischen Untersuchungen orientierter und nicht-orientierter Proben wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg von mir selbstständig durchgeführt. Die Proben wurden durch langsames Abkühlen eines isotropen Tropfens der Substanz auf einem Glasträger erhalten und mittels eines HI-STAR Flächendetektors (Fa. *Siemens/Bruker*) untersucht. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 27.0 cm (SAXS) bzw. 8.9 cm (WAXS). Als monochromatische Röntgenstrahlung diente Cu K_α Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.15418$ nm. Aus den Röntgenbeugungsbildern erhält man direkt den 2θ -Scan, wo die Intensität gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen ist. Daraus lassen sich mittels Bragg'scher Gleichung (10) die d -Werte der einzelnen Reflexe berechnen.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

Anschließend erfolgt die Indizierung der einzelnen Reflexe anhand der reziproken Verhältnisse der Reflexe zueinander, welche spezifisch für die verschiedenen Symmetrien/Raumgruppen sind (auch spezifische Auslöschungen). Die Verhältnisse folgen aus der quadratischen Form der Braggschen Gleichung. Diese ist in Gleichung 11 für hexagonale Phasen dargestellt.

$$\frac{1}{d_{hk}} = \frac{1}{a} \cdot \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)} \quad (11)$$

Daraus folgt ein Verhältnis von: $d_{10} : d_{11} : d_{20} : d_{21} : d_{30} : d_{22} = 1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12} \dots$ für hexagonale Phasen. Nach der Indizierung lassen sich aus den d -Werten die Gitterparameter berechnen.

Die Röntgenexperimente mit Synchrotronquelle wurden von der Arbeitsgruppe von PROF. G. UNGAR durchgeführt, ausgewertet und Elektronendichterekonstruktionen durchgeführt.

4.2 Synthesen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardmethoden gereinigt, getrocknet und gelagert. Die kommerziell erworbenen Reagenzien wurden soweit nicht anders beschrieben ohne weitere Reinigung umgesetzt. Als Schutzgas kam Argon zum Einsatz.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm bzw. 0.063 – 0.200 mm, Fa. *Merck*) verwendet, für die fliehkraftvermittelte chromatographische Trennung gipshaltiges Kieselgel 60 (PF₂₅₄, Fa. *Merck*). Die Dünnschichtchromatographie wurde auf kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. *Merck*) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm bzw. Cer-Molybdän-Sprühareagenz (Ce(SO₄)₂, Phosphormolybdänsäure und konz. Schwefelsäure).

Für die fliehkraftvermittelte präperative Chromatographie kam ein Chromatotron (Fa. *Harrison Research*) zum Einsatz. Für die Hydrierungen unter Wasserstoffüberdruck wurde eine Hydrierapparatur (Fa. *Parr Instruments*) verwendet.

Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die, nach den angegebenen Methoden gereinigten und isolierten, reinen Produkte. Die einzelnen Syntheseschritte wurden nicht optimiert.

4.2.1 Verwendete Chemikalien

Benzylchlorid

1-Bromdodecan (*Lancaster*)

1-Bromhexadecan (*Merck*)

1-Bromoctadecan (*Merck*)

1-Bromeicosan (*Aldrich*)

1-Bromdocosan (*Aldrich*)

4-Bromphenol (*ACROS*)

Triisopropylchlorid (*Sigma Aldrich*)

Ethynyltrimethylsilan (*Fluka*)

4-Bromphenylethynyltrimethylsilan (*Sigma Aldrich*)

4-Iodphenylethynyltrimethylsilan (*Sigma Aldrich*)

Pd/C (*Aldrich*)

Pyridinium-4-toluolsulfonat (*ACROS, Merck*)

Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF) (*Aldrich*)

3-Buten-1-ol (*Fluka*)

Perfluorhexyliodid (*ABCR*)

Perfluordodecyliodid (*ABCR*)

β -D-Glucosepentaacetat (*Sigma*)

Tetraethylenglycol (*Sigma Aldrich*)

3,6,9,12-Tetraoxatridecan-1-ol (*Sigma Aldrich*)

3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxidocosan-1-ol (*Sigma Aldrich*)

p-Toluolsulfonylchlorid (*Sigma Aldrich*)

Folgende Substanzen wurden im Rahmen früherer Projekte synthetisiert oder standen bereits in der Arbeitsgruppe zur Verfügung:

1-Brombutan

1-Bromhexan

1-Bromoctan

1-Bromnonan

1-Bromtetracosan

2,5-Dibromhydrochinon

4-(4-Bromphenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

5'-Dodecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol
4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-tetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol
5'-Hexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol
4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol
5'-Eicosyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol
4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-benzolboronsäure
7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tridecafluordodecylbromid
7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecylbromid
7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosafluorhexadecylbromid
7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafluoroctadecylbromid
5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafluorhexadecylbromid
11,12-Dihydroxy-3,6,9-trioxadodecylbromid
Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)

4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

4.3.1 WILLIAMSON-Veretherung I

Eine Suspension des entsprechenden Phenols (1 eq), Bromids (1 oder 1.1 eq) und Kaliumcarbonat (2 oder 5 eq) in wasserfreiem Acetonitril (50 ml) wird für acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird auf Raumtemperatur abgekühlt, dest. Wasser (30 ml) zugegeben und 30 Minuten gerührt.

4.3.1.1 Aufarbeitungsmethode A

Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, und das Rohprodukt anschließend chromatographisch und/ oder durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.1.2 Aufarbeitungsmethode B

Die Suspension wird dreimal mit Chloroform (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und das Rohprodukt chromatographisch und durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.1.3 Aufarbeitungsmethode C

Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen. Danach kann das Rohprodukt für die nächste Reaktion verwendet werden, oder es wird chromatographisch oder durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.2 WILLIAMSON-Veretherung II

2,5-Dibromhydrochinon **3** (1 eq) und KOH (1 eq, gepulvert) werden in Methanol (50 ml) gelöst. 1-Bromalkan (1 eq) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit konz. HCl angesäuert und in Diethylether/Wasser (je 50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige

Phase noch dreimal mit Diethylether (je 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit gesättigter Natriumcarbonat- und Natriumchlorid-Lösung (je 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt chromatographisch und durch Umkristallisieren.

4.3.3 WILLIAMSON-Veretherung III

Das entsprechende Bisphenol (1 eq), Bromid bzw. Tosylat (2 oder 2.2 eq) und Kaliumcarbonat (10 eq) werden in wasserfreiem Dimethylformamid (30 ml) suspendiert und für acht Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird auf Raumtemperatur abgekühlt, Wasser zugegeben (30 ml) und die entstandene Suspension dreimal mit Essigsäureethylester (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung (je 30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch oder durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.4 SUZUKI-Kupplung

Das substituierte Dibrombenzol **6.X** (1 eq), 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzylboronsäure (2.4 eq) und Pd(PPh₃)₄ (3 mol-%) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (30 ml) gelöst. Danach wird 2 M Natriumcarbonat-Lösung im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktion für sechs Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Tetrahydrofuran vorsichtig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser/Methylenchlorid (je 75 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid (je 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt chromatographisch und durch Umkristallisieren.

4.3.5 SONOGASHIRA-Kupplung

4.3.5.1 Methode 1

Das entsprechende Arylbromid (1 eq), Pd(PPh₃)₄ (3 mol-%) und Kupfer(I)-iodid (2 mol-%) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Triethylamin (50 ml) suspendiert. Im Anschluss wird das entsprechende Acetylen (1 oder 1.1 eq) im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktion für acht

Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser/Diethylether (je 100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt chromatographisch und durch Umkristallisieren.

4.3.5.2 Methode 2

Unter Argonatmosphäre wird ein Gemisch des entsprechenden substituierten Dibrombenzols **6.X**/**13.X** (1 eq), 4-{4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylacetylen **11** (2.5 eq), Pd(PPh₃)₄ (3 mol-%) und Kupfer(I)-iodid (2 mol-%) in trockenem Triethylamin (30 ml) für sieben Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in Chloroform/Wasser (je 50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Chloroform (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das Rohprodukt wird chromatographisch oder durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.6 Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe

Zu einer Lösung der trimethylsilylgeschützten Verbindung (1 eq) in Methanol oder Methanol/CH₂Cl₂ (2:1 oder 1:2) wird Kaliumcarbonat (5 eq) gegeben und für zehn Stunden (bzw. zwei Stunden bei gleichzeitig vorhandener Triisopropylschutzgruppe) bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand in Diethylether/Wasser (je 100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt chromatographisch und durch Umkristallisieren.

4.3.7 Abspaltung der Triisopropylsilylschutzgruppe

Die triisopropylsilylgeschützte Verbindung **20.X** (1 eq) wird in Tetrahydrofuran gelöst, Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (1 M in THF) (0.4 eq) zugegeben und die Lösung bei

Raumtemperatur gerührt. Sobald dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsstoff mehr nachgewiesen werden kann (ca. zwei Stunden), erfolgt die Zugabe von Methylenchlorid/Wasser (je 50 ml) zur Reaktionslösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt chromatographisch und durch Umkristallisieren.

4.3.8 Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe

Unter Argonatmosphäre wird die benzylgeschützte Verbindung **4.X** in einem Hydriergefäß in Tetrahydrofuran bzw. Essigsäureethylester (100 ml) gelöst und eine katalytische Menge Palladium auf Aktivkohle (0.3 g, 10 wt % Pd) zugegeben. Anschließend wird die Apparatur dreimal mit Wasserstoff gespült und danach unter Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 3 bar und Raumtemperatur für 24 Stunden geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Das Rohprodukt wird chromatographisch oder durch Umkristallisieren gereinigt.

4.3.9 Hydrolytische Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen

4.3.9.1 Methode 1

Das entsprechende Bisacetonid **12.X/ 14.X** (1 eq) und Pyridinium-*p*-toluensulfat (0.2 eq) werden im angegebenen Verhältnis Tetrahydrofuran/Methanol gelöst und anschließend drei Tage bei 60 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen. Das ungelöste Pyridinium-*p*-toluensulfat wird abfiltriert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels fließkraftvermittelter Chromatographie und Umkristallisieren.

4.3.9.2 Methode 2

Zu einer Lösung des entsprechenden Bisacetonids **7.X** in Methanol (25 ml) wird verdünnte Salzsäure (25 ml, 10 %ig) gegeben und anschließend 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Im Anschluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt und

das Methanol unter vermindertem Druck vorsichtig abdestilliert (schäumt stark). Der dabei aus der wässrigen Phase ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisieren.

4.3.10 Tosylierung

Der entsprechende Alkohol (1 eq) und gepulvertes Kaliumhydroxid (1.5 eq) werden in Tetrahydrofuran/Wasser (7:1 V:V) gelöst. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt, langsam *p*-Toluolsulfonylchlorid (1.1 eq), gelöst in wenig Tetrahydrofuran, zugetropft und eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt noch drei Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf Eiswasser (100 ml) gegeben und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Chromatographie.

4.3.11 Synthese der semiperfluorierten Alkohole

Unter Schutzgasatmosphäre wird trockenes *n*-Hexan (120 ml) im Kolben vorgelegt. Danach werden Perfluoralkyliodid (1 eq), 3-Buten-1-ol (1 eq) und Pd(PPh₃)₄ (3 mol %) im Argongegenstrom zugegeben und die Suspension für zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck (bei kurzen Perfluoralkylen unter Normaldruck) eingedampft. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (1 eq) in trockenem Diethylether (50 ml) wird vorsichtig das Rohprodukt (1 eq), ebenfalls gelöst in trockenem Diethylether (120 ml), zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird sehr vorsichtig tropfenweise mit verdünnter Salzsäure (50 ml) hydrolysiert (Achtung: schäumt stark). Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck (bei kurzen Perfluoralkylen unter Normaldruck) eingedampft. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt.

4.3.12 Synthese der semiperfluorierten Alkylbromide

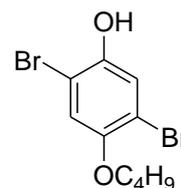
Eine Mischung aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure, konzentrierter Schwefelsäure, Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und semiperfluoriertem Alkohol **1.X** wird für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser und Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das Rohprodukt wird chromatographisch oder durch Vakuumsublimation gereinigt.

In den folgenden Abschnitten sind die Synthesevorschriften exemplarisch für jeweils einen Vertreter der drei verschiedenen Verbindungsklassen dargestellt: **B4/6** als *p*-Terphenylbasiertes Bolapolyphil (4.4), **C12** als Oligo(phenylenethinyl)-basiertes Bolapolyphil (4.5) und **D12/7** als Oligo(phenylenethinyl)-basiertes Bolapolyphil mit modifizierten Kopfgruppen (4.6). Die Synthesevorschriften aller anderen Ziel- und Zwischenverbindungen befinden sich im Anhang.

4.4 Synthese von 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **B4/6**

4.4.1 2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol **5.1**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.2.

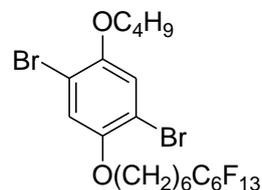


Ansatz:	4.00 g (0.015 mol)	2,5-Dibromhydrochinon
	2.06 g (0.015 mol)	1-Brombutan
	0.85 g (0.015 mol)	KOH
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /Petrolether 1:1 V/V)	
Ausbeute:	0.63 g (13 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 62-64 °C
Analytik:	C ₁₀ H ₁₂ Br ₂ O ₂	M = 324.01 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 5.08 (s, 1H, OH), 3.92 (t, J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 – 1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.56 – 1.44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

4.4.2 1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)benzol 6.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.



Ansatz:	250 mg (0.77 mmol)	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1
	373 mg (0.77 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tridecafluordodecylbromid
	532 mg (3.86 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

Reinigung: Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 500 mg (89 % d. Th.)

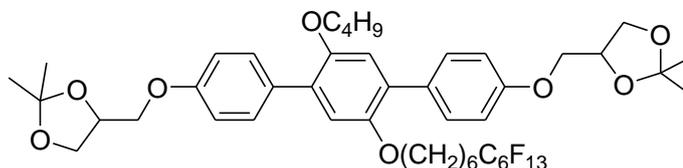
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 48-50 °C

Analytik: C₂₂H₂₃Br₂F₁₃O₂ M = 726.21 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 2.18 – 1.99 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.86 – 1.73 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.68 – 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.58 – 1.40 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃)

4.4.3 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

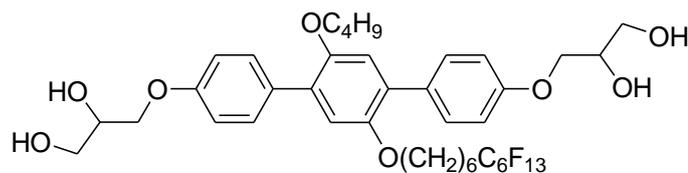


Ansatz:	500 mg (0.69 mmol)	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,- 12,12,12-tridecafluordodecyloxy)benzol 6.1
	417 mg (1.65 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy- benzolboronsäure
	24 mg (0.021 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Petrolether/CHCl ₃ 2:1 V/V)	
Ausbeute:	500 mg (74 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 73-75 °C
Analytik:	C ₄₆ H ₅₃ F ₁₃ O ₈	M = 980.90 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.02 – 6.92 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.55 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.25 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.03 (m, 2H, CH₂O), 4.03 – 3.82 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.08 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.49 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H, CH₃), 1.43 – 1.26 (m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂, CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

4.4.4 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **B4/6**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2



Ansatz:	500 mg (0.510 mmol)	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.1
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0.2 V/V)	
Ausbeute:	284 mg (62 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelbes, hochviskoses Öl	
Analytik:	C ₄₀ H ₄₅ F ₁₃ O ₈	M = 900.77 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.17 – 4.04 (m, 6H, CHOH, OCH_2), 3.92 – 3.82 (m, 6H, CH_2OH , OCH_2CH_2), 3.80 – 3.72 (m, 2H, CH_2OH), 2.08 – 1.89 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71 – 1.60 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.60 – 1.48 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.45 – 1.30 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3)

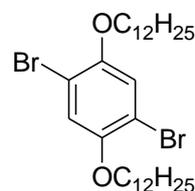
^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.73 – (-80.84) (m), -114.17 – (-114.46) (m), -121.80 – (-122.07) (m), -122.75 – (-123.00) (m), -123.38 – (-123.62) (m), -126.03 – (-126.23) (m)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 935.2523 (calc. 935.2590)

4.5 Synthese von 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol C12

4.5.1 1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzol 13.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.2, Produkt fällt aus und wurde nach Reaktionsende abgesaugt, Niederschlag mit MeOH waschen.



Ansatz:	4.00 g (0.015 mol)	2,5-Dibromhydrochinon
	9.22 g (0.037 mol)	1-Bromdodecan
	2.08 g (0.037 mol)	KOH
	60 ml	MeOH

Reinigung: Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 2.60 g (29 % d. Th.)

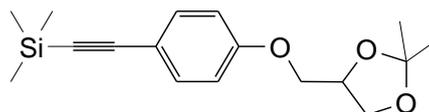
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 72-74 °C

Analytik: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_2$ M = 604.55 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.06 (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 1.84 – 1.70 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.51 – 1.39 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.13 (m, 32H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8$), 0.86 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_2CH_3)

4.5.2 4-[4-(Trimethylsilylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **8**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.1



Ansatz:	12.0 g (0.04 mol)	4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
	4.91 g (0.05 mol)	Ethynyltrimethylsilan
	1.39 g (1.2 mmol)	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
	0.15 g (0.8 mmol)	$\text{Cu}(\text{I})$ -iodid
	100 ml	Triethylamin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3)

Ausbeute: 10.58 g (87 % d. Th.)

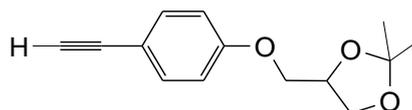
Eigenschaften: gelbes Öl

Analytik: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ $M = 304.46$ g/mol

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.42 – 7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.91 – 6.71 (m, 2H, Ar-H), 4.63 – 4.30 (m, 1H, CH), 4.14 (dd, $J = 8.6, 6.4$ Hz, 1H, OCH_2), 4.02 (dd, $J = 9.6, 5.4$ Hz, 1H, CH_2O), 3.92 (dd, $J = 9.6, 5.8$ Hz, 1H, CH_2O), 3.87 (dd, 1H, $J = 8.6, 5.8$ Hz, 1H, OCH_2), 1.44 (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 0.21 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

4.5.3 4-(4-Ethynylphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **9**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.6.

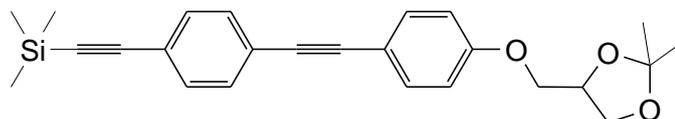


Ansatz:	10.58 g (0.035 mol)	4-[4-(Trimethylsilylethynyl)phenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 8
	9.52 g (0.069 mol)	K ₂ CO ₃
	100 ml	MeOH
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.	
Ausbeute:	7.73 g (95 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelbes Öl	
Analytik:	C ₁₄ H ₁₆ O ₃	M = 232.28 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.42 – 7.36 (m, 2H, Ar-H), 6.86 – 6.80 (m, 2H, Ar-H), 4.48 – 4.41 (m, 1H, CH), 4.14 (dd, *J* = 8.5, 6.4 Hz, 1H, OCH₂), 4.03 (dd, *J* = 9.5, 5.4 Hz, 1H, CH₂O), 3.92 (dd, *J* = 9.5, 5.8 Hz, 1H, CH₂O), 3.87 (dd, *J* = 8.5, 5.8 Hz, 1H, OCH₂), 2.98 (s, 1H, C≡CH), 1.44 (s, 3H, CH₃), 1.38 (s, 3H, CH₃)

4.5.4 4-{4-[(4-Trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]phenoxyethyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **10**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.1

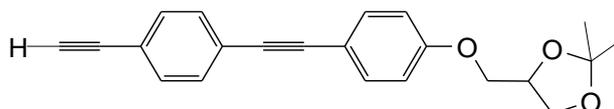


Ansatz:	5.73 g (24.7 mmol)	4-Bromphenylethynyltrimethylsilan
	5.21 g (20.6 mmol)	4-(4-Ethynylphenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 9
	0.64 g (0.6 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	0.07 g (0.4 mmol)	Cu(I)-iodid
	60 ml	Triethylamin
Reinigung:	Flash-Chromatographie (Eluent: CHCl ₃)	
Ausbeute:	5.75 g (57 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 110-112 °C
Analytik:	C ₂₅ H ₂₈ O ₃ Si	M = 404.57 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.32 – 7.22 (m, 6H, Ar-H), 6.75 – 6.67 (m, 2H, Ar-H), 4.36 – 4.24 (m, 1H, CH), 3.99 (dd, $J = 8.5, 6.4$ Hz, 1H, OCH_2), 3.89 (dd, $J = 9.5, 5.4$ Hz, 1H, CH_2O), 3.78 (dd, $J = 9.6, 5.8$ Hz, 1H, CH_2O), 3.72 (dd, $J = 8.5, 5.8$ Hz, 1H, OCH_2), 1.28 (s, 3H, CH_3), 1.22 (s, 3H, CH_3), 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

4.5.5 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **11**

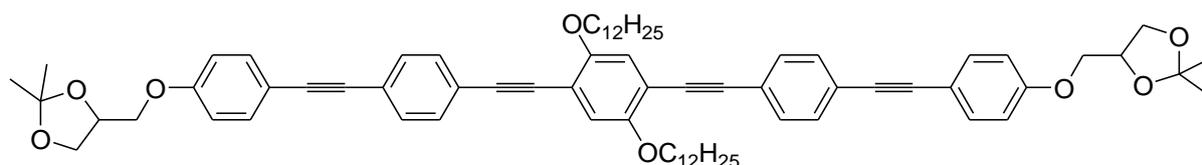
Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.6.



Ansatz:	2.75 g (6.8 mmol)	4-{4-[(4-Trimethylsilylethynyl)phenylethynyl]-phenoxyethyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 10
	2.05 g (14.8 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	MeOH
	25 ml	CH_2Cl_2
Reinigung:	Flash-Chromatographie (Eluent: CHCl_3)	
Ausbeute:	1.69 g (75 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff	Smp.: 118-121 °C
Analytik:	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$	M = 332.39 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.47 – 7.40 (m, 6H, Ar-H), 6.90 – 6.84 (m, 2H, Ar-H), 4.51 – 4.42 (m, 1H, CH), 4.15 (dd, $J = 8.5, 6.4$ Hz, 1H, OCH_2), 4.05 (dd, $J = 9.5, 5.4$ Hz, 1H, CH_2O), 3.95 (dd, $J = 9.5, 5.8$ Hz, 1H, CH_2O), 3.89 (dd, $J = 8.5, 5.8$ Hz, 1H, OCH_2), 3.14 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.45 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3)

4.5.6 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis(4-[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]phenylethynyl)benzol **14.2**

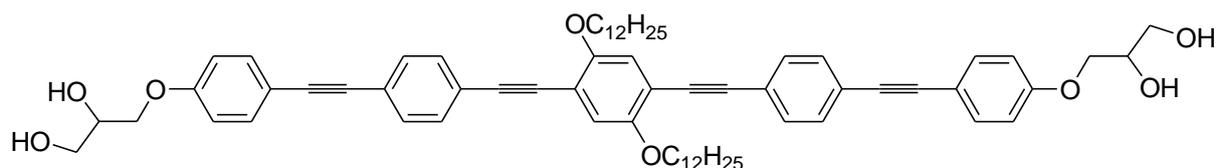


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	500 mg (0.83 mmol)	1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzol 13.2
	660 mg (1.99 mmol)	4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	29 mg (0.025 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	3 mg (0.017 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	513 mg (56 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 152-154 °C
Analytik:	C ₇₄ H ₉₀ O ₈	M = 1107.52 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.41 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.92 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.51 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.5, 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.06 (dd, *J* = 9.6, 5.4 Hz, 2H, CH₂O), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.96 (dd, *J* = 9.5, 5.9 Hz, 2H, CH₂O), 3.90 (dd, *J* = 8.5, 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 1.90 – 1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.61 – 1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39 - 1.17 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₂CH₃)

4.5.7 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol **C12**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

Ansatz:	100 mg (0.090 mmol)	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-benzol 14.2
	6 mg (0.018 mmol)	PPTS
	50 ml	THF
	10 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester), Umkristallisieren aus THF/CHCl ₃	
Ausbeute:	50 mg (54 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff cr 177 Col _{hex} /p6mm 182 iso	
Analytik:	C ₆₈ H ₈₂ O ₈	M = 1027.39 g/mol

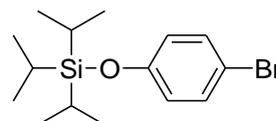
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) δ 7.48 (s, 8H, Ar-H), 7.43 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 4.17 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, CHOH), 4.09 – 4.02 (m, 6H, OCH₂CH₂), 3.96 (dd, *J* = 9.5, 6.1 Hz, 2H), 3.92 – 3.85 (m, 2H, CH), 3.74 (dd, *J* = 5.8 Hz, 2H, CH₂OH), 3.65 – 3.49 (m, 4H), 1.91 – 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.65 – 1.53 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.48 – 1.18 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH₃)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1061.5708 (calc. 1061.5693)

4.6 Synthese von 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12-tetraoxatridecyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol

D12/4

4.6.1 4-Triisopropylsilyloxybrombenzol 15



4-Bromphenol (0.06 mol, 10.0 g) und Imidazol (0.12 mol, 7.9 g) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DMF (75 ml) gelöst. Anschließend wird Triisopropylchlorid (0.07 mol, 13.4 g, 14.9 ml) über ein Septum zugegeben und die Lösung für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser gequench und die Reaktionsmischung zweimal mit *n*-Hexan (je 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit gesättigter LiCl-Lösung (je 50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Ausbeute: 19.8 g (100 % d. Th.)

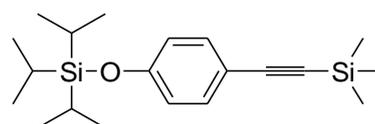
Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C₁₅H₂₅BrOSi M = 329.35 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.30 – 7.26 (m, 2H, Ar-H), 6.76 – 6.71 (m, 2H, Ar-H), 1.23 (m, 3H, SiCH), 1.14 – 1.00 (m, 18H, CHCH₃)

4.6.2 1-Triisopropylsilyloxy-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 16

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.1.



Ansatz:	19.8 g (0.06 mol)	4-Triisopropylsilyloxybrombenzol 15
	7.3 g (0.07 mol)	Ethynyltrimethylsilan
	2.1 g (1.86 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	0.2 g (1.24 mmol)	Cu(I)-iodid
	50 ml	Triethylamin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: Petrolether)

Ausbeute: 10.0 g (48 % d. Th.)

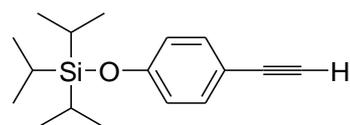
Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C₂₀H₃₄OSi₂ M = 346.66 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.35 – 7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.80 – 6.75 (m, 2H, Ar-H), 1.29 – 1.16 (m, 3H, SiCH), 1.10 – 1.04 (m, 18H, CHCH₃), 0.24 – 0.19 (m, 9H, SiCH₃)

4.6.3 4-Ethynylphenoxytriisopropylsilan **17**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.6.



Ansatz:	5.4 g (15.6 mmol)	1-Triisopropylsilyloxy-4-trimethylsilylethynylbenzol 16
	8.6 g (62.4 mmol)	K ₂ CO ₃
	100 ml	CH ₂ Cl ₂
	50 ml	MeOH

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: Petrolether)

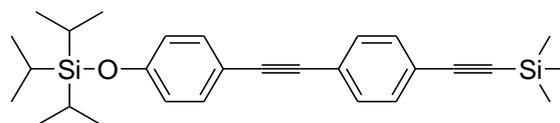
Ausbeute: 3.2 g (75 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C₁₇H₂₆OSi M = 274.48 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.28 – 7.23 (m, 2H, Ar-H), 6.73 – 6.68 (m, 2H, Ar-H), 2.88 (s, 1H, C≡CH), 1.20 – 1.07 (m, 3H, SiCH), 1.02 – 0.93 (m, 18H, CHCH₃)

4.6.4 1-[4-(Triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 18



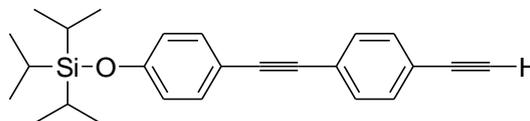
Unter Schutzgasatmosphäre werden (4-Ethynylphenoxy)triisopropylsilan **17** (11.7 mmol, 3.2 g), (4-Iodphenyl)ethynyltrimethylsilan (11.7 mmol, 3.5 g), Pd(PPh₃)₄ (0.26 mmol, 0.3 g) und Kupfer(I)-iodid (0.17 mmol, 0.03 g) in trockenem Triethylamin (100 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Wasser/Diethylether (je 100 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt chromatographisch mit *n*-Hexan als Eluent.

Ausbeute: 4.5 g (87 % d. Th.)
 Eigenschaften: farbloses, hochviskoses Öl
 Analytik: C₂₈H₃₈OSi₂ M = 446.78 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.43 – 7.34 (m, 6H, Ar-*H*), 6.89 – 6.75 (m, 2H, Ar-*H*), 1.33 – 1.17 (m, 3H, SiCH₃), 1.17 – 1.04 (m, 18H, CHCH₃), 0.23 (s, 9H, SiCH₃)

4.6.5 [4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]triisopropylsilan 19

Die Darstellung erfolgt nach
 der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.6.



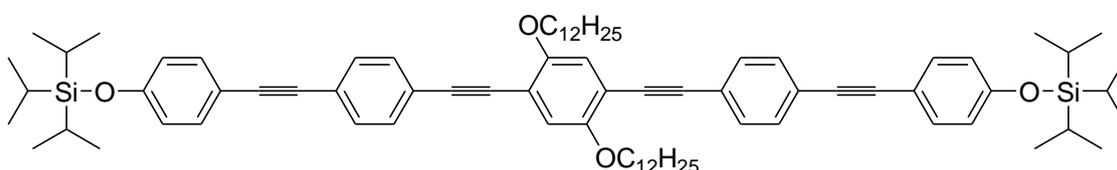
Ansatz: 4.5 g (10.1 mmol) 1-[4-(Triisopropylsilyloxy)phenyl]ethynyl-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **18**
 2.8 g (20.2 mmol) K₂CO₃
 50 ml CH₂Cl₂
 25 ml MeOH

Reinigung: Präparative Mitteldruckflüssigchromatographie (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute:	1.3 g (34 % d.Th.)	
Eigenschaften:	hellgelber, kristalliner Smp.: 35-38 °C Feststoff	
Analytik:	C ₂₅ H ₃₀ OSi	M = 374.60 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.45 (s, 4H, Ar-H), 7.42 – 7.36 (m, 2H, Ar-H), 6.88 – 6.82 (m, 2H, Ar-H), 3.16 (s, 1H, C≡CH), 1.33 – 1.20 (m, 3H, SiCH), 1.13 – 1.06 (m, 18H, CHCH₃)

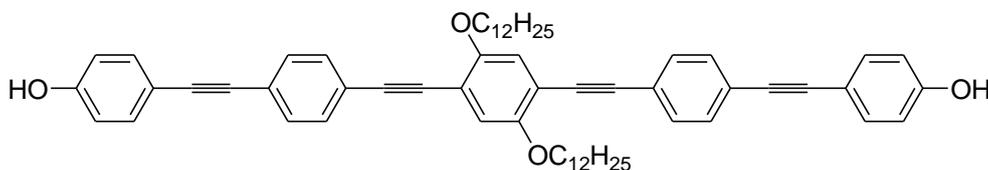
4.6.6 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol 20.1



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	437 mg (0.72 mmol)	1,4-Dibrom-2,5-bisdodecyloxybenzol 13.2
	650 mg (1.74 mmol)	{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy}- triisopropylsilan 19
	50 mg (0.04 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	6 mg (0.03 mmol)	Cu(I)-iodid
	50 ml	NEt ₃
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/CHCl ₃ 3:1 → 2:1 V/V)	
Ausbeute:	510 mg (59 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff Smp.: 97-100 °C	
Analytik:	C ₈₀ H ₁₁₀ O ₄ Si ₂	M = 1191.92 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.42 (m, 8H, Ar-H), 7.41 – 7.35 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.86 – 6.81 (m, 4H, Ar-H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 1.89 – 1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58 – 1.46 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.43 – 1.17 (m, 38H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈, SiCH), 1.09 (m, 36H, CHCH₃), 0.85 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, CH₂CH₃)

4.6.7 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis[4-(4-hydroxyphenylethynyl)phenylethynyl]benzol 21.1

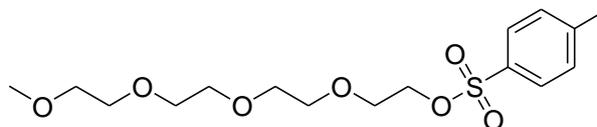
Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.7.

Ansatz:	510 mg (0.43 mmol)	2,5-Bis(dodecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]phenyl-ethynyl}benzol 20.1
	0.2 ml (0.17 mmol)	Tetrabutylammoniumfluorid (Lösung 1 M in THF)
	10 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0 → 10:0.05 V/V), Umkristallisieren aus THF/Petrolether	
Ausbeute:	277 mg (74 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff	Smp.: 184-188 °C
Analytik:	C ₆₂ H ₇₀ O ₄	M = 879.23 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.44 (m, 8H, Ar-H), 7.43 – 7.39 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.84 – 6.76 (m, 4H, Ar-H), 4.83 (s, 2H, OH), 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.85 – 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56 – 1.45 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40 – 1.17 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, CH₂CH₃)

4.6.8 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat 22.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.10.

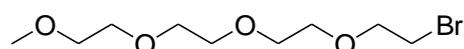


Ansatz:	10.0 g (0.048 mol)	3,6,9,12-Tetraoxatridecan-1-ol
	4.0 g (0.072 mol)	KOH
	10.1 g (0.053 mol)	<i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid
	120 ml	THF
	15 ml	Wasser (dest.)
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	

Ausbeute: 16.0 g (92 % d. Th.)
Eigenschaften: farbloses Öl
Analytik: $C_{16}H_{26}O_7S$ $M = 362.44$ g/mol

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 4.15 – 4.10 (m, 2H, $SOCH_2$), 3.68 – 3.63 (m, 2H), 3.63 – 3.57 (m, 6H), 3.55 (s, 4H), 3.51 (dd, $J = 5.5, 3.8$ Hz, 2H), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 2.41 (s, 3H, $PhCH_3$)

4.6.9 3,6,9,12-Tetraoxatridecylbromid 23

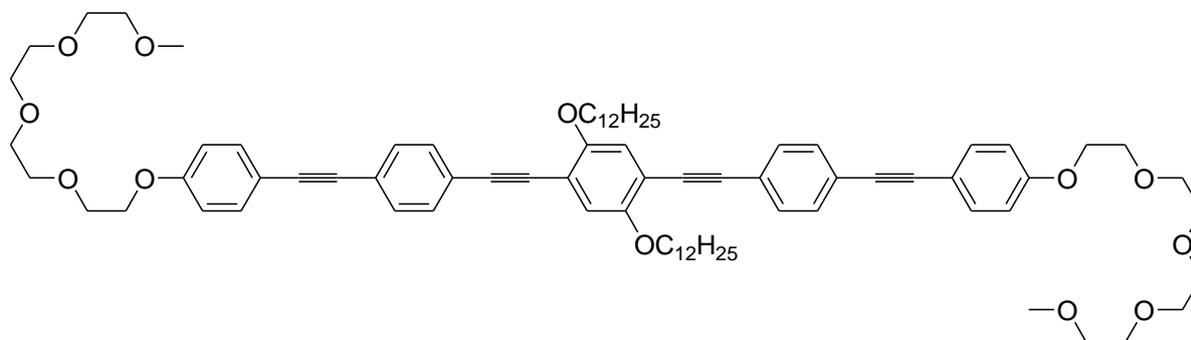


Das Tosylat **22.1** (10.0 g, 0.027 mol) und Lithiumbromid (7.2 g, 0.083 mol) werden in Dimethylformamid gelöst und für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von Wasser/Diethylether zum Reaktionsgemisch. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung (je 30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 5.9 g (81 % d. Th.)
Eigenschaften: farbloses Öl
Analytik: $C_9H_{19}BrO_4$ $M = 271.15$ g/mol

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.76 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2CH_2Br), 3.73 – 3.53 (m, 10H, OCH_2CH_2), 3.53 – 3.47 (m, 2H, OCH_2), 3.42 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H CH_2Br), 3.33 (s, 3H, OCH_3)

4.6.10 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12-tetraoxatridecyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol **D12/4**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.3.

Ansatz:	70 mg (0.08 mmol)	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(hydroxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 21.1
	48 mg (0.18 mmol)	3,6,9,12-Tetraoxatridecylobromid 23
	110 mg (0.79 mmol)	K ₂ CO ₃
	30 ml	DMF (trocken)

Reinigung: Umkristallisieren aus THF/MeOH

Ausbeute: 90 mg (89 % d. Th.)

Eigenschaften: Gelber, stark fluoreszierender Feststoff
Smp.: 98 °C

Analytik: C₈₀H₁₀₆O₁₂ M = 1259.71 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.41 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, *J* = 19.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 – 6.84 (m, 4H, Ar-H), 4.18 – 4.11 (m, 4H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 3.89 – 3.81 (m, 4H), 3.76 – 3.69 (m, 4H), 3.69 – 3.60 (m, 16H), 3.55 – 3.50 (m, 4H), 3.36 (s, 6H, OCH₃), 1.88 – 1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.57 – 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.42 – 1.16 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₂CH₃)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Li]⁺ 1265.7877 (calc. 1265.7841)

Literaturverzeichnis

-
- [1] a) J. W. Steed, D. R. Turner, K. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, 2007; b) P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry (Oxford Chemistry Primers)*, Oxford University Press, 1999; c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2000; d) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2245; b) S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902; c) W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1179; d) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 566; e) L. Maggini, D. Bonifazi, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 211.
- [3] O. Stamatoiu, J. Mirzaei, X. Feng, T. Hegmann, *Top. Curr. Chem.*, 2012 318, 331-394.
- [4] a) C. H. Yu, C. P. J. Schubert, C. Welch, B. J. Tang, M.-G. Tamba, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5076; b) J. Dintinger, B.-J. Tang, X. Zeng, F. Liu, T. Kienzler, G. H. Mehl, G. Ungar, C. Rockstuhl, T. Scharf, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1999.
- [5] Kato, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7847–7848.
- [6] H. Takezoe, *Top. Curr. Chem.*, 2012, **318**, 303.
- [7] a) D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, b) J. W. Goodby, P. J. Collings, H. Gleeson, P. Raynes, T. Kato, C. Tschierske, *Handbook of Liquid Crystals, 2nd ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [8] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1930-1970.
- [9] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface Focus*, 2012, **2**, 669-680.
- [10] a) I. W. Hamley, *The Physics of Block-Copolymers*, Oxford University Press: Oxford, 1998; b) N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003; c) V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **189**, 125-212.; d) O. Ikkala, G. ten Brinke, *Chem. Commun.*, 2004, 2131-2137.
-

-
- [11] a) K. Hayashida, N. Saito, S. Arai, A. Takano, N. Tanaka and Y. Matsushita, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3695-3699; b) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Phys.*, 2005, **43**, 2427-2432; c) Y. Matsushita, *Polymer J.*, 2008, **40**, 177-183; d) Y. Matsushita, A. Takano, K. Hayashida, T. Asari, A. Noro, *Polymer J.*, 2009, **50**, 2191-2203.
- [12] a) M. Kölbl, T. Beyersdorff, X.-H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6809-6818; b) X.-H. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10977-10996; c) X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12930-12940; d) M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 8118-8121; e) M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 6352-6368; f) M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 8002-8005; g) X. Cheng, X. Dong, R. Huang, X. Zeng, G. Ungar, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4729-4738; h) M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 8118-8121; i) R. Kieffer, M. Prehm, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, H. Hahn, H. Lang, G. Ungar, C. Tschierske, *Soft Matter*, 2009, **5**, 1214-1227.
- [13] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6846-6849.
- [14] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14922-14923.
- [15] R. Kieffer *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2007**.
- [16] H. Ebert *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2009**.
- [17] F. Liu, R. Kieffer, X. Zeng, K. Pelz, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, *Nature Commun.*, 2012, **3**, 1104.
- [18] B. Glettner *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2008**.
- [19] C. Nürnberger *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle **2012**.
- [20] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9063-9066.
- [21] X. B. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske, G. Ungar, *Science*, 2011, **331**, 1302-1306.
- [22] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828 – 8878.
- [23] L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12142-12149; N. Sakai, K. C. Brennan, L. A. Weiss, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 8726-8727.
- [24] J. M. Moszynski, T. M. Fyles, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 5139-5149.
-

-
- [25] T. Muraoka, T. Shima, T. Hamada, M. Morita, M. Takagi, K. Kinbara, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 194-196.
- [26] a) M. Schulz, A. A. Olebummo, W. H. Binder, *Soft Matter*, 2012, **18**, 4849-4864; b) Adekunle, O.; Schulz, M.; Lechner, B.-D.; Scholtysek, P.; Bacia, K.; Blume, A.; Kressler, J.; Binder, W, *ACS-Nano*, 2012, **6**, 8713-8727; c) M. Schulz, D. Glatte, A. Meister, P. Scholtysek, A. Kerth, A. Blume, K. Bacia, W. H. Binder, *Soft Matter*, 2011, **7**, 8100-8110; d) W. H. Binder, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 3136-3139.
- [27] F. Liu, X. B. Zeng, G. Ungar, unpublizierte Ergebnisse.
- [28] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules*, 1996, **29**, 646-660.
- [29] A. Fkyerat, G.-M. Dubin, R. Tabacci, *Helv. Chim. Acta*, 1999, **82**, 1418-1422.
- [30] L.-F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart, 1981.
- [31] A. Amini, K. Bates, A. C. Benniston, D. J. Lawrie, E. Soubeyrand-Lenoir; *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 8245-8248.
- [32] a) W. H. Hartung, R. Simonoff, *Org. React.*, 1953, **7**, 263, b) A. Ek, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5579.
- [33] a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513-519; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457-2483.
- [34] A. C. Benniston, G. Copley, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **16**, 2705-2713.
- [35] Immirzi, A.; Perini, B. *Acta Cryst. Sect. A*, 1977, **33**, 216-218.
- [36] Kitaigorodski, A. I. in "Molekülkristalle", Akademie-Verlag Berlin, Deutschland 1979.
- [37] X. Cheng, X. Dong, G. Wei, M. Prehm and C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 8158-8161.
- [38] K. Michielsen, H. De Raedt, D. G. Stavenga, *J. R. Soc. Interface*, 2010, **7**, 765-771.
- [39] T. H. Epps, E. W. Cochran, T. S. Bailey, R. S. Waletzko, C. M. Hardy, F. S. Bates, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8325-8341.
- [40] J. J. K. Kirkensgaard, *Phys. Rev. E*, 2012, **85**, 031802.
- [41] F. Liu, M. Prehm, X.B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2011, **123**, 10787-10790; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10599-10602.
- [42] M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4906-4916.
- [43] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16578-16591.
- [44] W. Williamson, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1851, **77**, 37-49.
-

-
- [45] V. VanRheenen, D. Y. Cha, W. M. Hartley, *Org. Synth.*, 1979, **58**, 43.
- [46] M. Kitamura, M. Isobe, Y. Ichikawa, T. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3252-3257.
- [47] Übersichtsartikel SONOGASHIRA-Reaktion: R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 874-922.
- [48] X. Cheng, H. Gao, X. Tan, X. Yang, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 3317-3331.
- [49] a) Vahlenkamp, T.; Wegner, G., *Makromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 1933; b) A. Lüttringhaus and H. Gralheer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1942, **550**, 67-98.
- [50] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 9202-9214.
- [51] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 952-981.
- [52] M. E. Hart, K. L. Suchland, M. Miyakawa, J. R. Bunzow, D. K. Grandy and T. S. Scanlan, *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 1101-1112.
- [53] C. Rücker, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1009-1064.
- [54] A. Saha, S. Ramakrishnan, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4956-4959.
- [55] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. M. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **26**, 6175-6182.
- [56] Y. Yoshida, Y. Sakakura, N. Aso, S. Okada, Y. Tanabe, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 2183-2192.
- [57] Übersichtsartikel Glycosylierungsmethoden: R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 212-235.
- [58] I.-B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 6247-6254.
- [59] L. Lartigue et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10459-10472.
- [60] S. Werner, B.-D. Lechner, K. Bacia et. al, unpublizierte Ergebnisse.
-

Inhaltsverzeichnis Anhang

An 1 Synthese Zielverbindungen An 1

An 1.1	Synthese der 5'-Alkyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxy-propyloxy)-2'-semiperfluor alkyloxy- <i>p</i> -terphenyle An/m und Bn/m	An 1
An 1.1.1	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B4/8	An 1
An 1.1.2	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B4/10	An 2
An 1.1.3	5'-Butyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A4/12	An 3
An 1.1.4	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B4/12	An 4
An 1.1.5	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B6/8	An 5
An 1.1.6	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A6/12	An 6
An 1.1.7	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuoroctadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl B6/12	An 7
An 1.1.8	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl B8/8	An 8
An 1.1.9	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl A8/12	An 9
An 1.1.10	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuoroctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl B8/12	An 10
An 1.1.11	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuoroctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-nonyloxy- <i>p</i> -terphenyl B9/12	An 11
An 1.1.12	5'-Dodecyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A12/12	An 12
An 1.1.13	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-tetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl A14/12	An 13

An 1.1.14	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexadecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A16/12	An 14
An 1.1.15	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl A18/10	An 15
An 1.1.16	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl A18/12	An 16
An 1.1.17	5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A20/10	An 17
An 1.1.18	5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A20/12	An 18
An 1.1.19	5'-Docosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- <i>p</i> -terphenyl A22/10	An 19
An 1.2	Synthese der 2,5-Dialkyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzole Cn	An 20
An 1.2.1	2,5-Dihexyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol C6	An 20
An 1.2.2	1,4-Bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-dioctadecyloxybenzol C18	An 21
An 1.3	Synthese der 5-Alkyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}-2-semiperfluoralkyloxy-benzole Cn/m	An 22
An 1.3.1	5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C12/6	An 22
An 1.3.2	2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosa-fluorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C16/12	An 23
An 1.3.3	5-Eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C20/12	An 24
An 1.3.4	5-Docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C22/12	An 25
An 1.3.5	2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}-5-tetracosyloxybenzol C24/12	An 26

An 1.4	Synthese der Kopfgruppen-modifizierten 2,5-Alkyl/-Semiperfluoralkyloxy-1,4-bis{4-[4-hydroxyphenylethynyl]-phenylethynyl}benzole D12/4, D12/7, E12/3, F12/6/3 und G12/4	An 27
An 1.4.1	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12,15,18,21-heptaoadecyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol D12/7	An 28
An 1.4.2	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11,12-dihydroxy-3,6,9-trioxadodecyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol E12/3	An 29
An 1.4.3	5-Dodecyl-1,4-bis{4-[4-(11,12-dihydroxy-3,6,9-trioxadodecyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol F12/6/3	An 30
An 1.4.4	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosyl)-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol 26	An 31
An 1.4.5	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11- β -D-glucopyranosyl)-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol G12/4	An 32

An 2 Synthese der Zwischenverbindungen An 34

An 2.1	Synthese der semiperfluorierten ω -Bromalkane 2.X	An 34
An 2.1.1	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecanol 1.1	An 34
An 2.1.2	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuor-hexadecanol 1.2	An 34
An 2.1.3	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecylbromid 2.1	An 35
An 2.1.4	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuor-hexadecylbromid 2.2	An 35
An 2.2	Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonether 6.X und 13.X	An 36
An 2.2.1	4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3	An 36
An 2.2.2	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-hexyloxybenzol 4.1	An 37
An 2.2.3	-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-octyloxybenzol 4.2	An 37
An 2.2.4	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-dodecyloxybenzol 4.3	An 38
An 2.2.5	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-hexadecyloxybenzol 4.4	An 39
An 2.2.6	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-eicosyloxybenzol 4.5	An 40
An 2.2.7	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-docosyloxybenzol 4.6	An 40
An 2.2.8	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-tetracosyloxybenzol 4.7	An 41
An 2.2.9	2,5-Dibrom-4-hexyloxyphenol 5.2	An 42
An 2.2.10	2,5-Dibrom-4-octyloxyphenol 5.3	An 42
An 2.2.11	2,5-Dibrom-4-nonyloxyphenol 5.4	An 43
An 2.2.12	2,5-Dibrom-4-dodecyloxyphenol 5.5	An 44
An 2.2.13	2,5-Dibrom-4-hexadecyloxyphenol 5.6	An 44
An 2.2.14	2,5-Dibrom-4-eicosyloxyphenol 5.7	An 45
An 2.2.15	2,5-Dibrom-4-docosyloxyphenol 5.8	An 45

An 2.2.16	2,5-Dibrom-4-tetracosyloxyphenol 5.9	An 46
An 2.2.17	1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol 13.1	An 47
An 2.2.18	1,4-Dibrom-2,5-dioctadecyloxybenzol 13.3	An 47
An 2.2.19	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)benzol 6.2	An 48
An 2.2.20	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)benzol 6.3	An 49
An 2.2.21	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)benzol 6.4	An 49
An 2.2.22	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)benzol 6.5	An 50
An 2.2.23	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.6	An 51
An 2.2.24	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.7	An 52
An 2.2.25	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.8	An 52
An 2.2.26	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.9	53
An 2.2.27	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.10	An 54
An 2.2.28	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.11	An 55
An 2.2.29	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5-nonyloxybenzol 6.12 ..	An 55
An 2.2.30	1,4-Dibrom-5-dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol 6.13	An 56
An 2.2.31	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxybenzol 6.14	An 57
An 2.2.32	1,4-Dibrom-5-eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)benzol 6.15	An 58
An 2.2.33	1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)benzol 6.16	An 58
An 2.2.34	1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)benzol 6.17	An 59
An 2.2.35	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-tetracosyloxybenzol 6.18	An 60
An 2.3	Synthese der 5'-Alkyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2'-semiperfluoralkyloxy- <i>p</i> -terphenyle 7.X	An 61

An 2.3.1	5 ² -Butyloxy-2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetra-decyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.2	An 61
An 2.3.2	5 ² -Butyloxy-2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.3	An 62
An 2.3.3	5 ² -Butyloxy-2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.4	An 63
An 2.3.4	5 ² -Butyloxy-2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,18-pentacosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.5	An 64
An 2.3.5	2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5 ² -hexyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.6	An 65
An 2.3.6	2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -hexyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.7	An 66
An 2.3.7	2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -hexyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.8	An 67
An 2.3.8	2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5 ² -octyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.9	An 68
An 2.3.9	2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -octyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.10	An 69
An 2.3.10	2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -octyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.11	An 70
An 2.3.11	2 ² -(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -nonyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.12	An 71
An 2.3.12	5 ² -Dodecyloxy-2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.13	An 72
An 2.3.13	2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5 ² -tetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.14	An 72
An 2.3.14	2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafleurhexadecyloxy)-5 ² -hexadecyloxy-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.15	An 73
An 2.3.15	2 ² -(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafleurhexadecyloxy)-4,4 ²² -bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5 ² -octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.16	An 74

- An 2.3.16 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl **7.17**..... An 75
- An 2.3.17 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafluortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **7.18**..... An 76
- An 2.3.18 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **7.19**..... An 76
- An 2.3.19 5'-Docosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafluortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **7.20**..... An 77
- An 2.4 Synthese der 2,5-Dialkyloxy-1,4-bis(4-{4-((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylethynyl}phenylethynyl)-benzole **14.X** An 79
- An 2.4.1 2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol **14.1**..... An 79
- An 2.4.2 1,4-Bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-phenylethynyl)-2,5-dioctadecyloxybenzol **14.3** An 80
- An 2.5 Synthese der 5-Alkyloxy-1,4-bis(4-{4-((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylethynyl}phenylethynyl)-2-semiperfluoralkyloxybenzole **12.X**... An 81
- An 2.5.1 5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-phenylethynyl)-benzol **12.1**..... An 81
- An 2.5.2 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol **12.2**..... An 82
- An 2.5.3 5-Eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-phenylethynyl)benzol **12.3** An 83
- An 2.5.4 5-Docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol **12.4**..... An 84
- An 2.5.5 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-5-tetracosyloxybenzol **12.5**..... An 85
- An 2.5.6 5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol **20.2** . An 86
- An 2.5.7 5-Dodecyloxy-1,4-bis[4-(4-hydroxyphenylethynyl)phenylethynyl]-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol **21.2** An 87
- An 2.6 Synthese der hydrophilen Ketten **22.2** und **25** An 87
- An 2.6.1 3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxidocosyl-*p*-toluolsulfonat **22.2** An 87
- An 2.6.2 1-(11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid **24** An 88

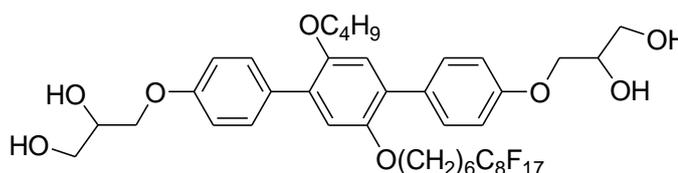
An 2.6.3	1-(11-Bromo-3,6,9-trioxaundecyl)- 2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosid 25	An 89
Danksagung		An 90
Lebenslauf		An 91
Publikationen und Konferenzbeiträge		An 92
Eidesstattliche Erklärung		An 93

An 1 Synthese Zielverbindungen

An 1.1 Synthese der 5'-Alkyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-2'-semiperfluoralkyloxy-*p*-terphenyle An/m und Bn/m

An 1.1.1 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl B4/8

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	160 mg (0.148 mmol)	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.2
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	20 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	50 mg (34 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr ₁ 30 cr ₂ 88 iso	
Analytik:	C ₄₂ H ₄₅ F ₁₇ O ₈	M = 1000.79 g/mol

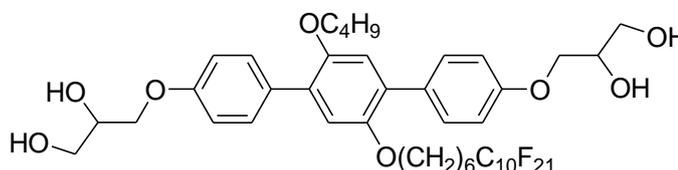
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.62 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.92 (s, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.93 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.69 (m, 2H, CH₂OH), 2.09 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.59 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.48 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.45 – 1.31 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.71 – (-80.81) (m), -114.13 – (-114.49) (m), -121.53 – (-122.04) (m), -122.69 (s, $J = 64.3$ Hz), -123.46 (s, $J = 65.8$ Hz), -125.87 – (-126.27) (m)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 1035.2411 (calc. 1035.2526)

An 1.1.2 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl B4/10

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	319 mg (0.270 mmol)	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.3
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	40 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	158 mg (53 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr_1 98 cr_2 103 $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 107 $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 115 iso	
Analytik:	$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_{21}\text{O}_8$	$M = 1100.80$ g/mol

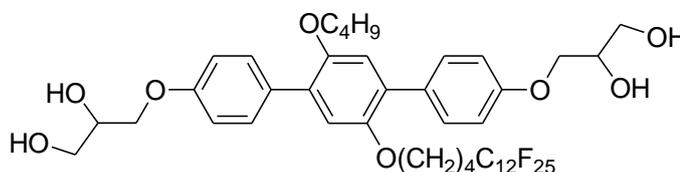
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.03 (m, 6H, CHOH , OCH_2), 3.97 – 3.81 (m, 6H, CH_2OH , OCH_2CH_2), 3.81 – 3.72 (m, 2H, CH_2OH), 2.07 – 1.92 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.72 – 1.60 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.59 – 1.49 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.43 – 1.29 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3)

^{19}F NMR (188 MHz, CDCl_3) δ -81.16 (t, $J = 9.7$ Hz), -114.68 (s), -122.13 (s), -123.08 (s), -124.04 (s), -126.48 (s)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 1135.2318 (calc. 1135.2462)

An 1.1.3 **5'-Butyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-
16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-
p-terphenyl A4/12**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	353 mg (0.282 mmol)	5'-Butyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,- 13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyl- oxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)- methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.4
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	30 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus EtOH	
Ausbeute:	200 mg (61 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff cr 138 ($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 128) iso	
Analytik:	$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{F}_{25}\text{O}_8$	$M = 1172.76$ g/mol

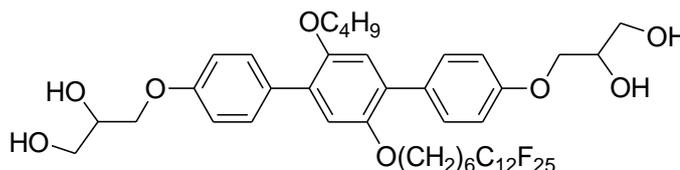
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 7.00 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.02 (m, 6H, CHOH , OCH_2), 3.97 – 3.81 (m, 6H, CH_2OH , OCH_2CH_2), 3.81 – 3.67 (m, 2H, CH_2OH), 2.10 – 1.92 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.79 – 1.60 (m, 6H, OCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.45 – 1.32 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.74 (t, $J = 10.0$ Hz), -114.40 (s), -121.45 – (-121.99) (m), -122.65 (s), -123.20 – (-123.69) (m), -125.98 – (-126.14) (m)

HR-ESI-MS: m/z $[M+Cl]^-$ 1207.2067 (calc. 1207.2085)

An 1.1.4 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,18-pentacosafluorooctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl B4/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	315 mg (0.256 mmol)	5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafluorooctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.5
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	229 mg (74 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff cr 100 Col _{hex} /p6mm 148 iso	
Analytik:	C ₄₆ H ₄₅ F ₂₅ O ₈	M = 1200.82 g/mol

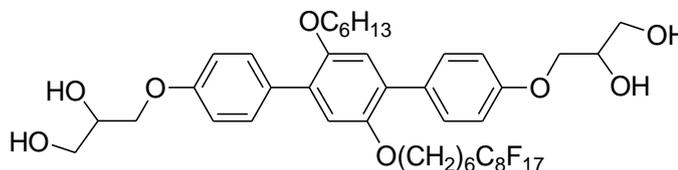
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.47 (m, 4H, Ar-*H*), 6.99 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.18 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.94 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.81 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.09 – 1.91 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.45 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.44 – 1.29 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 0.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -81.05 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.57 (s), -121.77 – (-122.16) (m), -123.17 (s), -123.71 – (-123.94) (m), -126.26 – (-126.59) (m)

HR-ESI-MS: m/z $[M+Cl]^-$ 1235.2248 (calc. 1235.2398)

An 1.1.5 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl B6/8

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	350 mg (0.316 mmol)	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.6
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	30 ml	MeOH
Reinigung:	Säulenchromatographisch (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0.1 V/V)	
Ausbeute:	242 mg (74 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr < 20	
Analytik:	C ₄₄ H ₄₉ F ₁₇ O ₈	M = 1028.84 g/mol

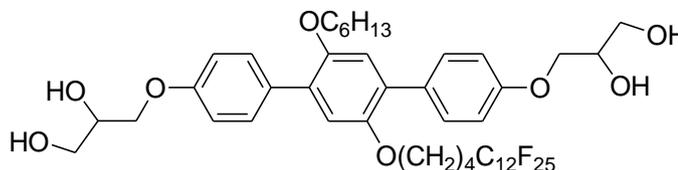
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.18 – 4.05 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.91 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.79 – 3.73 (m, 2H, CH₂OH), 2.09 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.48 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.43 – 1.19 (m, 10H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₃), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.76 (t, *J* = 10.0 Hz), -114.13 – (-114.48) (m), -121.41 – (-122.06) (m), -122.69 (s), -123.46 (s), -125.98 – (-126.17) (m)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1063.2789 (calc. 1063.2839)

An 1.1.6 **2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A6/12**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	320 mg (0.250 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.7
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	30 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus EtOH	
Ausbeute:	87 mg (29 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	M 96 Col _{hex} / <i>p</i> 6mm 113 iso	
Analytik:	C ₄₆ H ₄₅ F ₂₅ O ₈	M = 1200.82 g/mol

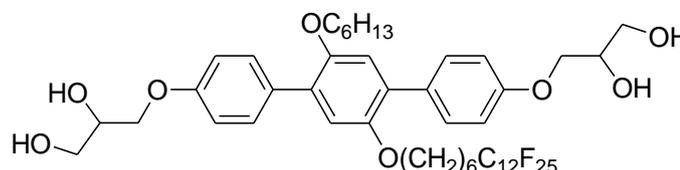
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.99 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.94 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.72 (m, 2H, CH₂OH), 2.11 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.61 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.42 – 1.14 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₃), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, cdcl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.40 (s), -121.43 – (-121.98) (m), -122.66 (s), (-123.22) – (-123.67) (m), -125.93 – (-126.11) (m)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1235.2344 (calc. 1235.2398)

An 1.1.7 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl B6/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	171 mg (0.131 mmol)	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadecyloxy)-5'- hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4- yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.8
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	96 mg (60 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 91 (M 83) Col _{hex} / <i>p</i> 6mm 123 iso	
Analytik:	C ₄₈ H ₄₉ F ₂₅ O ₈	M = 1228.87 g/mol

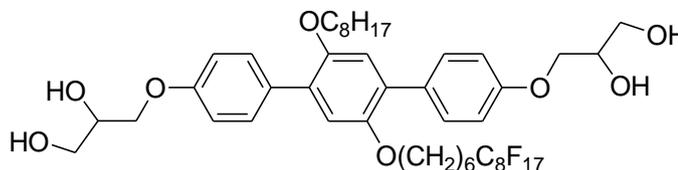
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.16 – 4.03 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.92 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.81 – 3.70 (m, 2H, CH₂OH), 2.08 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.48 (m, 2H CH₂CH₂CF₂), 1.43 – 1.18 (m, 10H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₃), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -81.11 (t, *J* = 9.8 Hz), -114.67 (s), -121.89 – (-122.34) (m), -123.03 (s), -123.69 – (-123.94) (m), -126.32 – (-126.56) (m)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1263.2763 (calc. 1263.2711)

An 1.1.8 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy-*p*-terphenyl B8/8

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	144 mg (0.127 mmol)	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)- 4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.9
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	20 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	27 mg (20 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 78 Col _{hex} /p6mm 83 iso	
Analytik:	C ₄₆ H ₅₃ F ₁₇ O ₈	M = 1056.89 g/mol

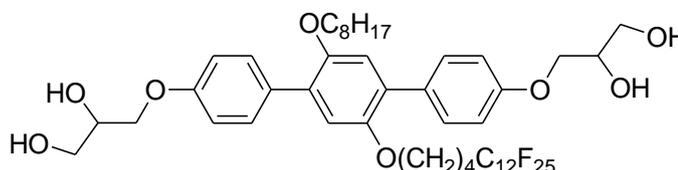
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.17 – 4.03 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.93 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.72 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.61 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.43 – 1.15 (m, 14H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₅), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.18 (t, *J* = 9.6 Hz), -114.29 – (-115.44) (m), -122.26 (s), -123.09 (s), -123.87 (s) -126.51 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1091.3027 (calc. 1091.3152)

An 1.1.9 **2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy-*p*-terphenyl A8/12**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	114 mg (0.087 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.10
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	40 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	62 mg (58 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 84 M 92 Col _{squ} /p4gm 105 Col _{hex} /p6mm 114 iso	
Analytik:	C ₄₈ H ₄₉ F ₂₅ O ₈	M = 1228.87 g/mol

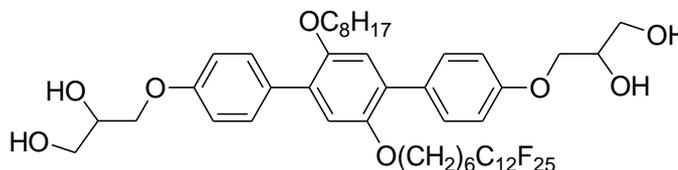
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 7.00 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.20 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.97 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.81 – 3.72 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.61 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.39 – 1.12 (m, 10H, OCH₂CH₂(CH₂)₅), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, J = 9.9 Hz), -114.41 (s), -121.44 – (-122.07) (m), -122.66 (s), -123.42 (s), -126.07 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1263.2538 (calc. 1263.2711)

An 1.1.10 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octyloxy-*p*-terphenyl B8/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	200 mg (0.149 mmol)	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecyloxy)- 4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- 5'-octyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.11
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	150 mg (80 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr ₁ 70 cr ₂ 85 Col _{hex} /p6mm Col _{rec} /p2mm 91 Col _{hex} /p6mm 103 iso	
Analytik:	C ₅₀ H ₅₃ F ₂₅ O ₈	M = 1256.92 g/mol

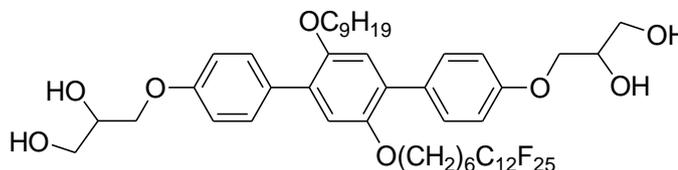
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.47 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.18 – 4.04 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.92 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.11 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74 – 1.61 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.61 – 1.47 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.43 – 1.16 (m, 14H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₅), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.17 (t, *J* = 9.7 Hz), -114.67 (s), -122.07 (s), -123.04 (s), -123.86 (s) - 126.45 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1291.3068 (calc. 1291.3024)

An 1.1.11 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-nonyloxy-*p*-terphenyl B9/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	60 mg (0.044 mmol)	2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadecyloxy)- 4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- 5'-nonyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.12
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	28 mg (50 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff cr 82 Col _{squ} /p4gm 108 iso	
Analytik:	C ₅₁ H ₅₅ F ₂₅ O ₈	M = 1270.95 g/mol

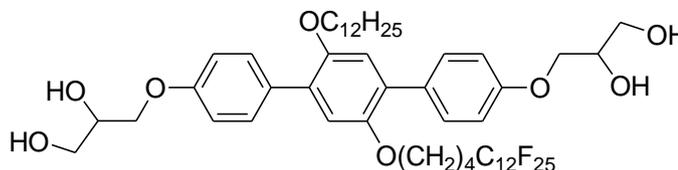
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.47 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.01 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.95 – 3.80 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.80 – 3.69 (m, 2H, CH₂OH), 2.08 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72 – 1.46 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.43 – 1.13 (m, 16H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₆), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.30 (s), -121.47 – (-122.25) (m), -122.66 (s), -123.46 (s), -126.06 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1305.2989 (calc. 1305.3181)

An 1.1.12 5'-Dodecyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A12/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	176 mg (0.129 mmol)	5'-Dodecyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.13
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	30 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	155 mg (93 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 92 Col _{squ} / <i>p</i> 4gm 119 Col _{hex} / <i>p</i> 6mm 128 iso	
Analytik:	C ₅₂ H ₅₇ F ₂₅ O ₈	M = 1284.98 g/mol

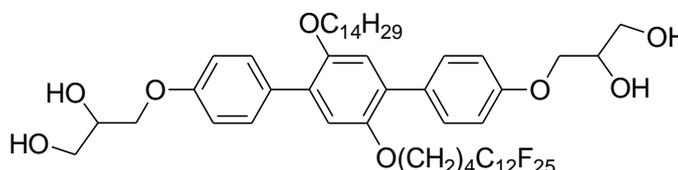
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.17 – 4.05 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.94 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.72 (m, 2H, CH₂OH), 2.09 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.59 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.38 – 1.15 (m, 18H, OCH₂CH₂(CH₂)₉), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.41 (s), -121.46 – -122.05 (m), -122.66 (s), -123.42 (s), -126.06 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1319.3188 (calc. 1319.3337)

An 1.1.13 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-tetradecyloxy-*p*-terphenyl A14/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	144 mg (0.103 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,- 15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''- bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-5'- tetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.14
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	30 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	115 mg (85 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff cr 44 Col _{squ} /p4gm 118 iso	
Analytik:	C ₅₄ H ₆₁ F ₂₅ O ₈	M = 1313.03 g/mol

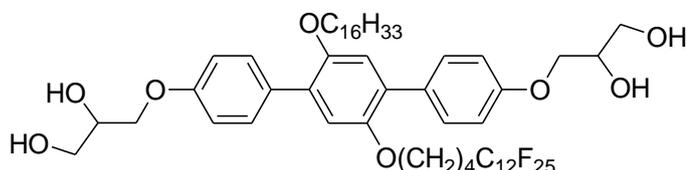
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.16 – 4.05 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.93 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.72 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.61 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.39 – 1.12 (m, 22H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₁), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.41 (s), -121.45 – -122.14 (m), -122.66 (s), -123.42 (s), -126.07 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1347.3591 (calc. 1347.3650)

An 1.1.14 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexadecyloxy-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A16/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	150 mg (0.106 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.15
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	20 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	96 mg (68 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	Cr _{Lam} 56 cr ₂ 91 Col _{rec} /p2gg 113 iso	
Analytik:	C ₅₆ H ₆₅ F ₂₅ O ₈	M = 1341.09 g/mol

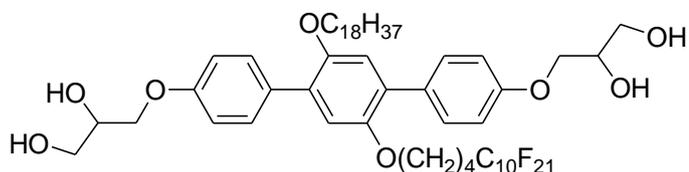
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.47 (m, 4H, Ar-*H*), 6.96 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.13 – 4.06 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.92 – 3.82 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.79 – 3.73 (m, 2H, CH₂OH), 2.03 – 1.96 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74 – 1.64 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.33 – 1.22 (m, 26H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.16 (t, *J* = 9.8 Hz), -115.15 (s), -122.07 (s), -123.47 (s), -124.01 (s), -126.68 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1375.3763 (calc. 1375.3963)

An 1.1.15 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl A18/10

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	108 mg (0.080 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-Henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.16
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	82 mg (81 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 40 Col _{hex} / <i>p</i> 6mm 101 iso	
Analytik:	C ₅₆ H ₆₉ F ₂₁ O ₈	M = 1269.12 g/mol

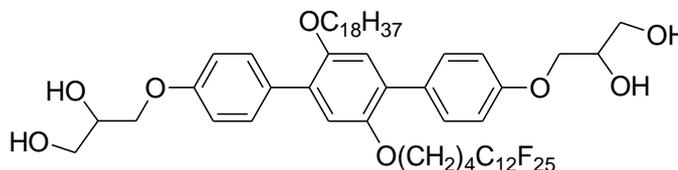
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.17 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.95 – 3.81 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.81 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.62 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.39 – 1.15 (m, 30H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₅), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.8 Hz), -114.41 (s), -121.47 – (-122.10) (m), -122.66 (s), -123.43 (s), -126.07 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1303.4349 (calc. 1303.4340)

An 1.1.16 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl A18/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	160 mg (0.110 mmol)	2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,- 15,15,16,16,16-Pentacosa-fluorhexadecyloxy)-4,4''- bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'- octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl 7.17
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	63 mg (42 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	Cr _{Lam} 99 Col _{rec} /p2gg 108 iso	
Analytik:	C ₅₈ H ₆₉ F ₂₅ O ₈	M = 1369.14 g/mol

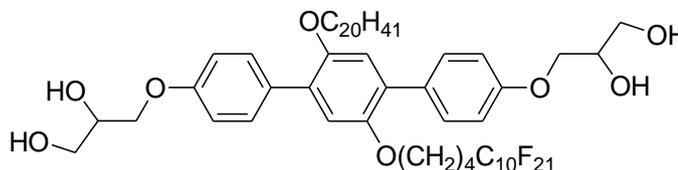
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.43 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.19 – 4.01 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.95 – 3.80 (m, 6H CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.70 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.62 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.37 – 1.16 (m, 30H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₅), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.16 (t, *J* = 9.8 Hz), -115.16 (s), -122.07 (s, *J* = 92.3 Hz), -123.31 (s), -124.17 (s), -126.78 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1403.4130 (calc. 1403.4276)

An 1.1.17 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A20/10

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	175 mg (0.127 mmol)	5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.18
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	76 mg (46 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	cr 48 Col _{hex} /p6mm 98 iso	
Analytik:	C ₅₈ H ₇₃ F ₂₁ O ₈	M = 1297.18 g/mol

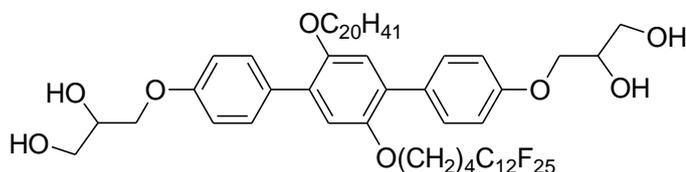
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.17 – 4.01 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.95 – 3.80 (m, 6H, CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.70 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.62 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.37 – 1.16 (m, 34H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₇), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.74 (t, *J* = 9.9 Hz), -114.41 (s), -121.13 – (-122.11) (m), -122.66 (s), -123.43 (s), -126.07 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1331.4684 (calc. 1331.4653)

An 1.1.18 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-
16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-
p-terphenyl A20/12

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	193 mg (0.131 mmol)	5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,- 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluor- hexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4- yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.19
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	109 mg (60 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	
	Cr _{Lam} 104 Cub/I4 ₁ 32 110 iso	
Analytik:	C ₆₀ H ₇₃ F ₂₅ O ₈	M = 1397.19 g/mol

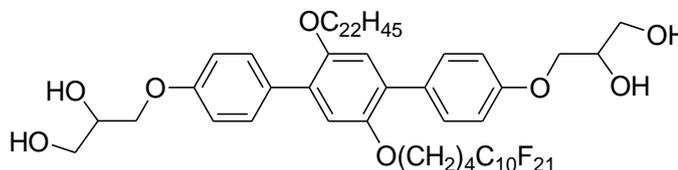
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.99 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.18 – 4.01 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.95 – 3.80 (m, 6H CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.12 – 1.87 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 – 1.61 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.41 – 1.14 (m, 34H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₇), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.16 (t, *J* = 9.8 Hz), -115.15 (s), -122.08 (s, *J* = 99.9 Hz), -123.38 (s), -124.10 (s), -126.69 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1431.4432 (calc. 1431.4589)

An 1.1.19 5'-Docosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A22/10

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.2.



Ansatz:	115 mg (0.084 mmol)	5'-Docosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl 7.20
	10 ml	HCl (10 %-ig)
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Umkristallisieren aus MeOH	
Ausbeute:	74 mg (66 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff cr 30 Cub/I4 ₁ 32 103 iso	
Analytik:	C ₆₀ H ₇₇ F ₂₁ O ₈	M = 1325.23 g/mol

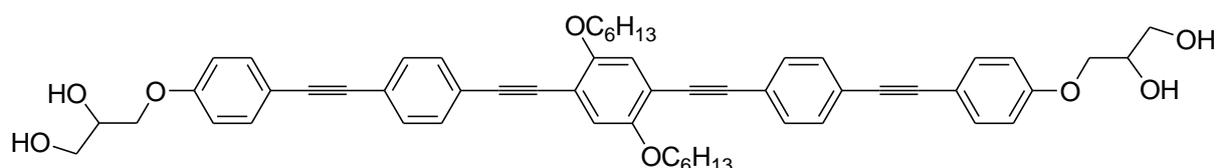
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.43 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.92 – 6.89 (m, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.02 (m, 6H, CHOH, OCH₂), 3.94 – 3.80 (m, 6H CH₂OH, OCH₂CH₂), 3.80 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.10 – 1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 – 1.61 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.38 – 1.10 (m, 38H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₉), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.15 (t, *J* = 9.8 Hz), -115.08 (s), -122.12 (s), -122.85 (s), -123.79 (s), -126.61 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1359.4767 (calc. 1359.4966)

An 1.2 Synthese der 2,5-Dialkyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzole Cn

An 1.2.1 2,5-Dihexyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C6



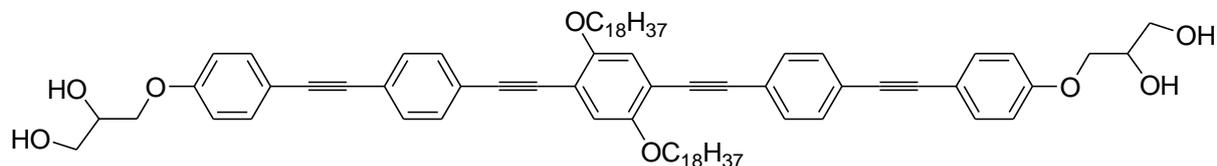
Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

Ansatz:	371 mg (0.395 mmol)	2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-benzol 14.1
	20 mg (0.079 mmol)	PPTS
	40 ml	THF
	5 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester/THF 2:1 V/V), Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	100 mg (29 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff cr 216 N 224 iso	
Analytik:	C ₅₆ H ₅₈ O ₈	M = 859.07 g/mol

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) δ 7.53 – 7.38 (m, 12H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 4.21 – 4.13 (m, 2H, CHOH), 4.10 – 4.00 (m, 6H, OCH₂CH₂), 4.00 – 3.92 (m, 2H), 3.92 – 3.84 (m, 2H, CH), 3.78 – 3.69 (m, 2H, CH₂OH), 3.63 – 3.50 (m, 4H), 1.91 – 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.65 – 1.51 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.51 – 1.32 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, CH₃)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 893.3841 (calc. 893.3815)

An 1.2.2 1,4-Bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-dioctadecyloxybenzol C18



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

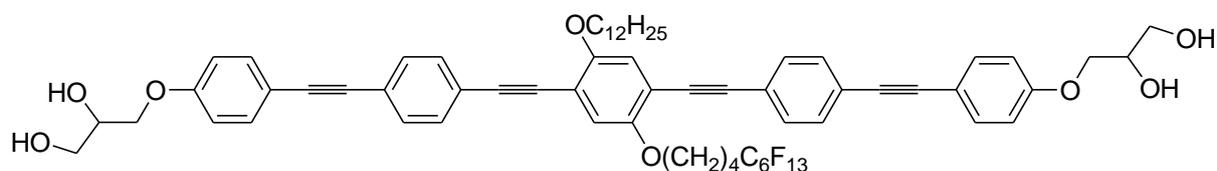
Ansatz:	93 mg (0.073 mmol)	1,4-Bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-2,5-dioctadecyloxybenzol 14.3
	4 mg (0.015 mmol)	PPTS
	40 ml	THF
	5 ml	MeOH
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: THF), Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	20 mg (23 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff cr 158 (Col _{hex} /p6mm 156) iso	
Analytik:	C ₈₀ H ₁₀₆ O ₈	M = 1195.71 g/mol

¹H NMR (500 MHz, THF-d₈) δ 7.53 – 7.45 (m, 8H Ar-H), 7.45 – 7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.17 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, CHOH), 4.14 – 4.01 (m, 6H, OCH₂CH₂), 3.95 (dd, *J* = 9.5, 6.1 Hz, 2H), 3.92 – 3.84 (m, 2H, CH), 3.73 (dd, *J* = 5.8 Hz, 2H, CH₂OH), 3.64 – 3.51 (m, 4H), 1.90 – 1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.63 – 1.53 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.46 – 1.20 (m, 56H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₄), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃)

HR-ESI-MS: *m/z* [*M*+Cl]⁻ 1229.7588 (calc. 1229.7571)

An 1.3 Synthese der 5-Alkyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyl-oxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2-semiperfluoralkyloxy-benzole C_{n/m}

An 1.3.1 5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C_{12/6}



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

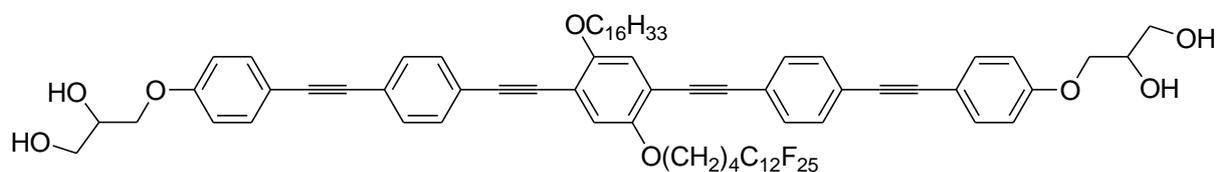
Ansatz:	53 mg (0.040 mmol)	5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-benzol 12.1
	2 mg (0.008 mmol)	PPTS
	30 ml	THF
	10 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester), Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	33 mg (67 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff cr 112 Col _{hex} 197 iso	
Analytik:	C ₆₆ H ₆₅ F ₁₃ O ₈	M = 1233.21 g/mol

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) δ 7.60 – 7.37 (m, 12H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.10 (s, 1H, Ar-H), 7.01 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.17 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, CHOH), 4.15 – 4.09 (m, 2H, OCH₂CH₂), 4.09 – 4.00 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.96 (dd, *J* = 9.4, 6.1 Hz, 2H), 3.92 – 3.83 (m, 2H, CH), 3.78 – 3.70 (m, 2H, CH₂OH), 3.64 – 3.50 (m, 4H), 2.33 (s, 2H, CH₂CF₂), 2.00 – 1.82 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.64 – 1.53 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.49 – 1.17 (m, 16H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH₃)

^{19}F NMR (376 MHz, THF-d8) δ -81.80 (t, $J = 10.1$ Hz), -114.66 – (-114.99) (m), -122.47 (s), -123.43 (s), -124.01 (s), -126.81 (s)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 1267.3988 (calc. 1267.4155)

An 1.3.2 **2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C16/12**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

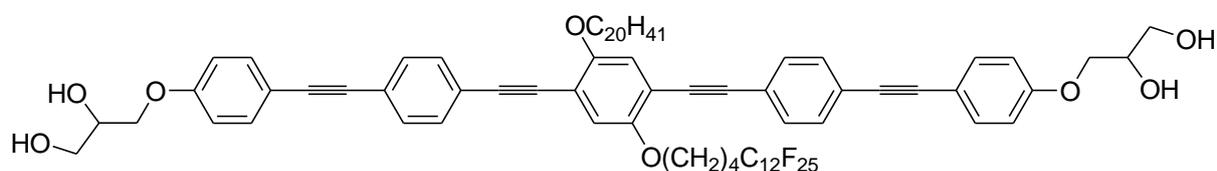
Ansatz:	60 mg (0.036 mmol)	2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxy-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 12.2
	2 mg (0.007 mmol)	PPTS
	20 ml	THF
	10 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester), Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	14 mg (24 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff	
	cr_1 116 cr_2 150 $Col_{hex}/p3m1$ 152 $Col_{rec}/c2mm$ $Col_{squ}/p4mm$ 190 iso	
Analytik:	$C_{76}H_{73}F_{25}O_8$	$M = 1589.37$ g/mol

^1H NMR (400 MHz, THF-d8) δ 7.50 – 7.45 (m, 8H, Ar-H), 7.45 – 7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.19 – 4.10 (m, 4H, CHO, OCH₂CH₂), 4.10 – 4.01 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.00 – 3.92 (m, 2H), 3.92 – 3.83 (m, 2H, CH), 3.79 – 3.69 (m, 2H, CH₂OH), 3.62 – 3.51 (m, 4H), 2.39 – 2.25 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.02 – 1.80 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.65 – 1.52 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.47 – 1.20 (m, 24H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₂), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -81.09 (t, J = 9.9 Hz), -114.64 (s), -121.89 – (-122.35) (m), -123.00 (s), -123.76 (s), -126.43 (s)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$]⁻ 1623.4660 (calc. 1623.4589)

**An 1.3.3 5-Eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-
12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-
(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C20/12**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

Ansatz:	132 mg (0.076 mmol)	5-Eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,- 13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyl- oxy)-1,4-bis(4-[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)- methoxy]phenylethynyl)phenylethynyl)benzol 12.3
	4 mg (0.015 mmol)	PPTS
	50 ml	THF
	20 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester), Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	76 mg (61 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff	
	cr 162 (Cub/I4,32 145) M Col _{rec} /c2mm Col _{sqw} /p4mm 182 iso	

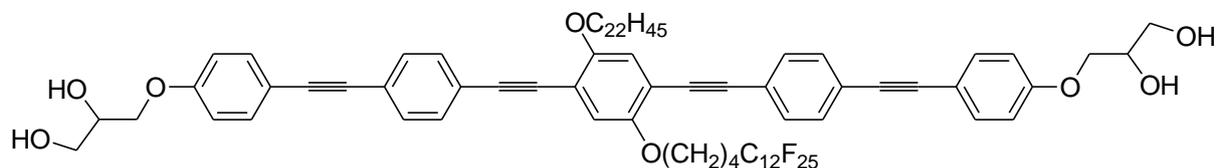
Analytik: $C_{80}H_{81}F_{25}O_8$ $M = 1645.48 \text{ g/mol}$

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 – 7.41 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.93 – 6.82 (m, 4H, Ar-H), 4.16 – 3.97 (m, 10H, OCH_2CH_2 , $CHOH$, OCH_2), 3.84 (dd, $J = 11.3, 3.8$ Hz, 2H, CH_2OH), 3.75 (dd, $J = 11.2, 5.0$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.28 – 2.09 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.99 – 1.79 (m, 6H, OCH_2CH_2 , $CH_2CH_2CF_2$), 1.58 – 1.48 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.42 – 1.16 (m, 32H $OCH_2CH_2CH_2(CH_2)_{16}$), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3)

^{19}F NMR (188 MHz, $CDCl_3$) δ -81.17 (t, $J = 9.7$ Hz), -114.69 (s), -122.08 (s), -123.05 (s), -123.84 (s), -126.63 (s)

HR-ESI-MS: m/z $[M+Cl]^-$ 1679.5271 (calc. 1679.5215)

**An 1.3.4 5-Docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-
12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(
(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol C22/12**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

Ansatz:	162 mg (0.092 mmol)	5-Docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,- 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluor- hexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3- dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)- benzol 12.4
	7 mg (0.018 mmol)	PPTS
	20 ml	THF
	20 ml	MeOH
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Umkristallisieren aus THF/MeOH	Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester),

Ausbeute: 76 mg (49 % d. Th.)

Eigenschaften: Gelber, stark fluoreszierender Feststoff

cr 146 Col_{rec}/p2mm 3D 165 Col_{rec}/p2mm Col_{sq}/p4mm^{LT} Col_{sq}/p4mm^{HT} 187 iso

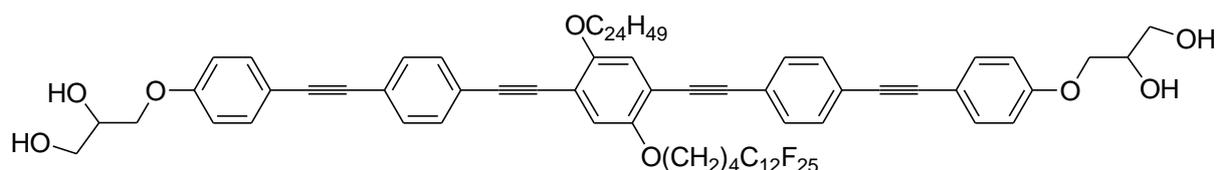
Analytik: C₈₂H₈₅F₂₅O₈ M = 1673.53 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.89 – 6.87 (m, 4H, Ar-H), 4.11 – 4.01 (m, 10H, OCH₂CH₂, CHOH, OCH₂), 3.85 – 3.81 (m, 2H, CH₂OH), 3.77 – 3.71 (m, 2H, CH₂OH), 2.19 – 2.14 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.93 – 1.83 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.54 – 1.50 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.37 – 1.22 (m, 36H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈), 0.86 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (188 MHz, CDCl₃) δ -81.13 (t, J = 9.8 Hz), -114.65 (s), -122.05 (s), -123.03 (s), -123.78 (s), -126.44 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1707.5300 (calc. 1707.5528)

An 1.3.5 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluor-hexadecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}-5-tetracosyloxybenzol C24/12



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.9.1.

Ansatz:	95 mg (0.053 mmol)	2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,-15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-5-tetracosyloxybenzol 12.5
	3 mg (0.011 mmol)	PPTS
	35 ml	THF
	35 ml	MeOH

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Essigsäureethylester),
Umkristallisieren aus THF/MeOH
Ausbeute: 35 mg (39 % d. Th.)
Eigenschaften: Gelber, stark fluoreszierender Feststoff
cr 128 M Col_{rec}/p2mm Col_{sqw}/p4mm 173 iso
Analytik: C₈₄H₈₉F₂₅O₈ M = 1701.58 g/mol

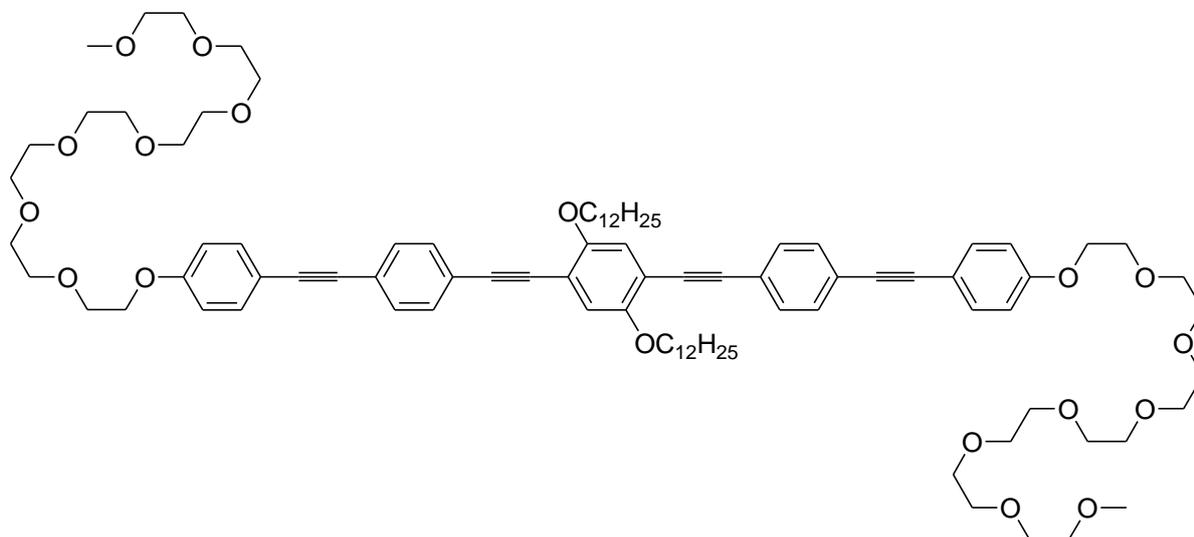
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) δ 7.55 – 7.35 (m, 12H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.10 (s, 1H, Ar-H), 6.99 – 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.18 – 4.09 (m, 4H, CHOH, OCH₂CH₂), 4.09 – 4.01 (m, 4H, OCH₂CH₂), 4.00 – 3.92 (m, 2H), 3.92 – 3.83 (m, 2H, CH), 3.75 – 3.69 (m, 2H, CH₂OH), 3.66 – 3.45 (m, 4H), 2.41 – 2.24 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.04 – 1.80 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.63 – 1.51 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.48 – 1.16 (m, 40H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₀), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

¹⁹F NMR (376 MHz, THF-d₈) δ -81.74 (t, *J* = 10.5 Hz), -114.77 (s), -122.18 – (-122.35) (m), -123.21 (s), -123.93 (s), -126.73 (s)

HR-ESI-MS: *m/z* [M+Cl]⁻ 1735.5775 (calc. 1735.5841)

An 1.4 **Synthese der Kopfgruppen-modifizierten 2,5-Alkyl/-**
Semiperfluoralkyloxy-1,4-bis{4-[4-
hydroxyphenylethynyl]-phenylethynyl}benzole **D12/4,**
D12/7, E12/3, F12/6/3 und G12/4

An 1.4.1 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosoxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol D12/7



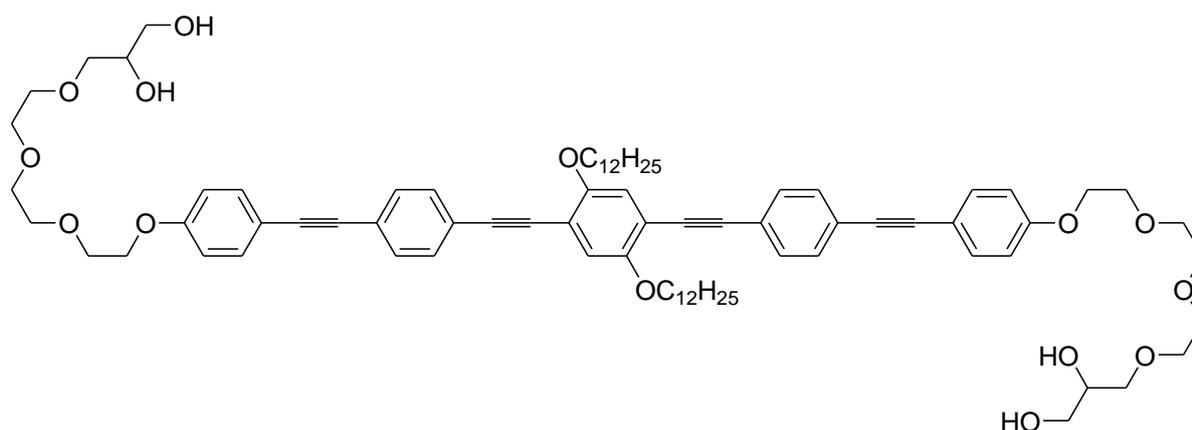
Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.3.

Ansatz:	50 mg (0.057 mmol)	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(hydroxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 21.1
	62 mg (0.125 mmol)	3,6,9,12,15,18,21-Heptaodocosyl- <i>p</i> -toluolsulfonat 22.2
	79 mg (0.570 mmol)	K ₂ CO ₃
	30 ml	DMF (trocken)
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0.3 V/V)	
Ausbeute:	31 mg (36 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff	
	Smp.: 87 °C	
Analytik:	C ₉₂ H ₁₃₀ O ₁₈	M = 1524.03 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.39 (m, 12H, Ar-*H*), 6.99 (s, 2H, Ar-*H*), 6.90 – 6.84 (m, 4H, Ar-*H*), 4.18 – 4.09 (m, 4H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 3.90 – 3.82 (m, 4H), 3.75 – 3.69 (m, 4H), 3.69 – 3.56 (m, 40H), 3.56 – 3.49 (m, 4H), 3.36 (s, 6H, OCH₃), 1.89 – 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.59 – 1.44 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.42 – 1.16 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₂CH₃)

HR-ESI-MS: m/z $[M+Li]^+$ 1529.9450 (calc. 1529.9414)

An 1.4.2 **2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11,12-dihydroxy-3,6,9-trioxadodecyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol E12/3**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.3.

Ansatz:	70 mg (0.079 mmol)	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(hydroxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 21.1
	50 mg (0.175 mmol)	11,12-Dihydroxy-3,6,9-trioxadodecylbromid
	110 mg (0.796 mmol)	K_2CO_3
	30 ml	DMF (trocken)

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/MeOH$ 10:0.3 V/V)

Ausbeute: 52 mg (51 % d. Th.)

Eigenschaften: Gelber, stark fluoreszierender Feststoff

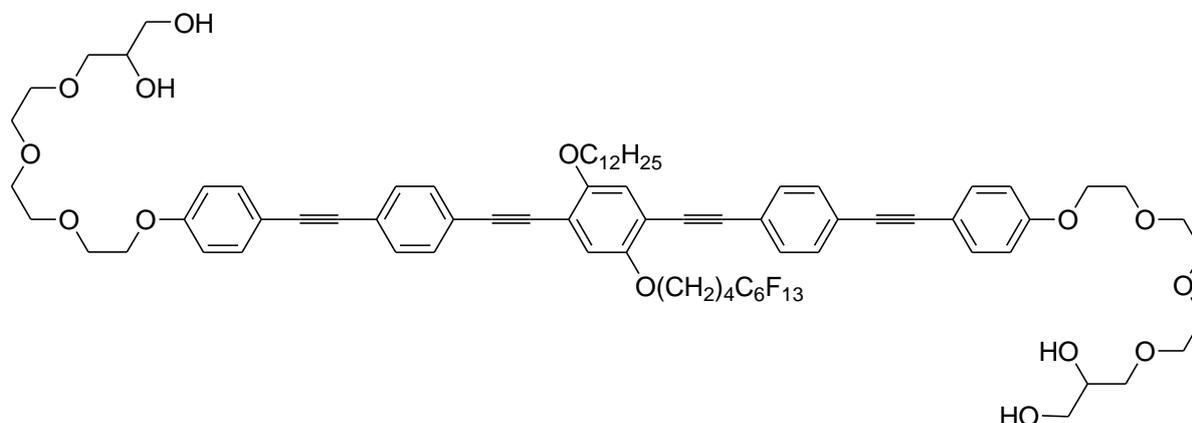
Cr 131(M 130) Iso

Analytik: $C_{80}H_{106}O_{14}$ $M = 1291.71$ g/mol

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 – 7.40 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.93 – 6.84 (m, 4H, Ar-H), 4.19 – 4.13 (m, 4H), 4.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 3.90 – 3.80 (m, 6H), 3.74 – 3.58 (m, 22H), 3.56 (dd, $J = 10.1, 6.3$ Hz, 2H), 1.88 – 1.78 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.56 – 1.46 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.42 – 1.16 (m, 32H, $OCH_2CH_2CH_2(CH_2)_8$), 0.85 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_2CH_3)

HR-ESI-MS: m/z $[M+Cl]^-$ 1325.7209 (calc. 1325.7266)

An 1.4.3 5-Dodecyl-1,4-bis{4-[4-(11,12-dihydroxy-3,6,9-trioxadodecyloxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol F12/6/3



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.3.

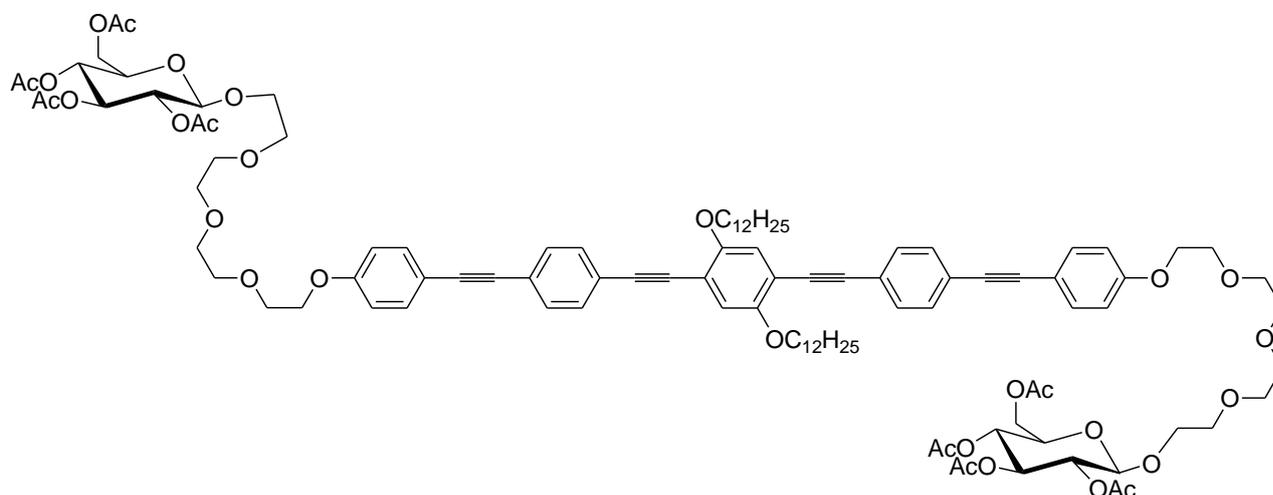
Ansatz:	48 mg (0.044 mmol)	5-Dodecyl-1,4-bis{4-[4-(hydroxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-benzol 21.2
	28 mg (0.097 mmol)	11,12-Dihydroxy-3,6,9-trioxadodecylbromid
	61 mg (0.442 mmol)	K ₂ CO ₃
	30 ml	DMF (trocken)
Reinigung:	Flihkraftvermittelte Chromatographie	(Eluent: Essigsäureethylester)
	Umkristallisieren aus THF/MeOH	
Ausbeute:	24 mg (36 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelber, stark fluoreszierender Feststoff	
	Cr 99 SmA 124 Iso	
Analytik:	C ₇₈ H ₈₉ F ₁₃ O ₁₄	M = 1497.53 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.39 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.21 – 4.11 (m, 4H), 4.10 – 3.95 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 3.90 – 3.78 (m, 6H), 3.77 – 3.47 (m, 24H), 2.29 – 2.04 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.01 – 1.77 (m, 6H, OCH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CF₂), 1.58 – 1.43 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.41 – 1.18 (m, 16H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH₂CH₃)

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.78 (t, $J = 9.9$ Hz), -114.29 (s), -121.89 (s), -122.85 (s), -123.45 (s), -126.11 (s)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 1531.5516 (calc. 1531.5728)

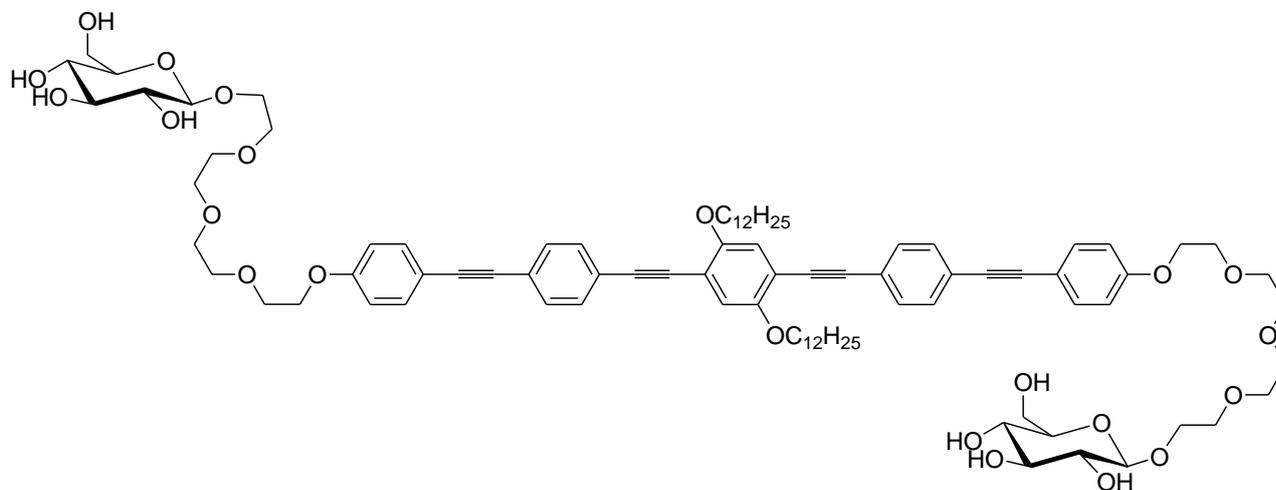
An 1.4.4 **2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylethynyl]-phenylethynyl}benzol 26**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.3.

Ansatz:	130 mg (0.148 mmol)	2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(hydroxy)-phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 21.1
	191 mg (0.325 mmol)	1-(11-Bromo-3,6,9-trioxaundecyl)-2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosid 25
	204 mg (1.478 mmol)	K_2CO_3
	30 ml	DMF (trocken)
Reinigung:	Produkt wurde nicht isoliert und das Reaktionsgemisch sofort weiter umgesetzt.	

An 1.4.5 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis{4-[4-(11- β -D-glucopyranosyl)-3,6,9-trioxaundecyloxy]phenylethynyl}phenylethynyl}benzol G12/4



Die acetylgeschützte Verbindung **26** (0.148 mmol) wird in Methanol/ CHCl_3 (10 ml/ 60 ml) gelöst, Kaliumcarbonat (204 mg, 1.478 mmol) zugegeben und die Suspension für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt als hellgelber Niederschlag ausfällt. Klare Lösung wird abdekantiert und verworfen, zum Rückstand wird gerade soviel Tetrahydrofuran gegeben, dass sich das Produkt vollständig löst. Das Tetrahydrofuran wird unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform oder durch Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:0.2 \rightarrow 0.5 V/V).

Ausbeute: 9 mg (4 % d. Th.)

Eigenschaften: Gelber, stark fluoreszierender Feststoff

Smp.: 138 °C

Analytik: $\text{C}_{90}\text{H}_{122}\text{O}_{22}$ M = 1555.94 g/mol

^1H NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar- H), 7.68 (dd, J = 16.7, 8.1 Hz, 8H, Ar- H), 7.50 (s, 2H, Ar- H), 7.10 – 7.03 (m, 4H, Ar- H), 4.89 (d, J = 7.8 Hz, 2H, OCHO), 4.56 (dd, J = 12.2, 1.6 Hz, 2H, HOCH_2CH), 4.40 (dd, J = 12.5, 4.9 Hz, 2H, HOCH_2CH), 4.35 – 4.21 (m, 6H), 4.21 – 4.11 (m, 8H), 4.08 – 3.99 (m, 2H), 3.98 – 3.87 (m, 4H), 3.87 – 3.80 (m, 4H), 3.80 – 3.58 (m, 20H), 1.98 – 1.85 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.69 – 1.57 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.46 – 1.19 (m, 32H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8$), 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 6H, CH_2CH_3)

HR-ESI-MS: m/z [$M+\text{Cl}$] $^-$ 1590.8064 (calc. 1590.8144)

An 2 Synthese der Zwischenverbindungen

An 2.1 Synthese der semiperfluorierten ω -Bromalkane 2.X

An 2.1.1 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecanol 1.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.11.

Ansatz:	10.0 g (22.0 mmol)	Perfluorhexyliodid
	1.59 g (22.0 mmol)	3-Buten-1-ol
	1.27 g (1.1 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	0.8 g (22.0 mmol)	LiAlH ₄

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CH₂Cl₂/Et₂O)

Ausbeute: 3.0 g (35 % d. Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₀H₉F₁₃O M = 392.16 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.70 – 3.63 (m, 2H, HOCH₂), 2.17 – 2.00 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.76 – 1.60 (m, 4H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 1.39 (s, 1H, OH)

An 2.1.2 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-Pentacosafuor-hexadecanol 1.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.11.

Ansatz:	10.0 g (13.4 mmol)	Perfluordodecyliodid
	0.97 g (13.4 mmol)	3-Buten-1-ol
	0.46 g (0.40 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	0.51 g (13.4 mmol)	LiAlH ₄

Reinigung: Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 6.0 g (65 % d. Th.)

Eigenschaften: hellgelber Feststoff Smp.: 125-127 °C

Analytik: C₁₆H₉F₂₅O M = 692.20 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.68 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, HOCH₂), 2.15-2.02 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.65 (m, 4H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 1.22 (s, 1H, OH)

An 2.1.3 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecylbromid 2.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.12.

Ansatz:	3.00 g (7.6 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecanol 1.1
	0.25 g	[Bu ₄ N]HSO ₄
	20 ml	HBr (konz.)
	4 ml	H ₂ SO ₄ (konz.)
	20 ml	Hexan

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Pentan)

Ausbeute: 1.2 g (35 % d. Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₀H₈BrF₁₃ M = 455.06 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.41 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, BrCH₂), 2.22 – 1.99 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.99 – 1.88 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.83 – 1.72 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂)

An 2.1.4 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuor-hexadecylbromid 2.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.12.

Ansatz:	6.00 g (8.7 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,- 15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecanol 2.1
	0.25 g	[Bu ₄ N]HSO ₄
	40 ml	HBr (konz.)
	4 ml	H ₂ SO ₄ (konz.)

Reinigung: Vakuumsublimation, Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 3.2 g (49 % d. Th.)

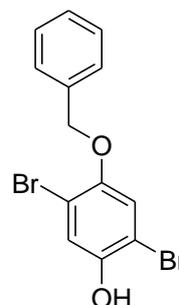
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 96-100 °C

Analytik: C₁₆H₈BrF₂₅ M = 755.10 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.41 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, BrCH₂), 2.22 – 1.99 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.99 – 1.87 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.83 – 1.71 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂)

An 2.2 Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonether 6.X und 13.X

An 2.2.1 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3



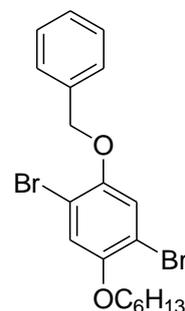
2,5-Dibromhydrochinon (20.0 g, 0.085 mol) und NaOH (3.4 g, 0.085 mol) werden in Methanol (150 ml) gelöst. Anschließend wird Benzylchlorid (10.7 g, 0.085 mol, 9.7 ml) gelöst in Methanol (30 ml) zugetropft und für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit konzentrierter Salzsäure (20 ml) angesäuert und das Gemisch dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (50 ml), gesättigter NaCl -Lösung (50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Eluent: CHCl_3) gereinigt und aus CHCl_3/n -Hexan umkristallisiert.

Ausbeute:	5.1 g (17 % d.Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 110-112 °C
Analytik:	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$	M = 358.01 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 – 7.28 (m, 5H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, Ar-H), 5.14 (s, 1H, OH), 5.04 (s, 2H, OCH_2Ph)

An 2.2.2 1-Benzyl-2,5-dibrom-4-hexyloxybenzol 4.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.



Ansatz:	2.00 g (5.59 mmol)	4-Benzyl-2,5-dibromphenol 3
	1.01 g (6.14 mmol)	1-Bromhexan
	3.86 g (27.95 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

Reinigung: Umkristallisieren aus CHCl₃/MeOH

Ausbeute: 1.70 g (69 % d. Th.)

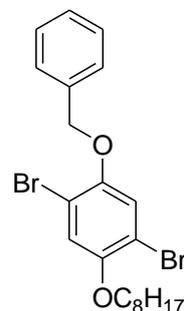
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 47-51 °C

Analytik: C₁₉H₂₂Br₂O₂ M = 442.19 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.47 – 7.26 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.84 – 1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.54 – 1.41 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.28 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.3 -Benzyl-2,5-dibrom-4-octyloxybenzol 4.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.

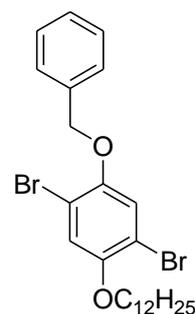


Ansatz:	2.00 g (5.59 mmol)	4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3
	1.18 g (6.14 mmol)	1-Bromooctan
	1.54 g (11.16 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus Petrolether	
Ausbeute:	1.42 g (54% d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 43-45 °C
Analytik:	C ₂₁ H ₂₆ Br ₂ O ₂	M = 470.24 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 – 1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50 – 1.42 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.33 – 1.20 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.4 1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-dodecyloxybenzol **4.3**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.

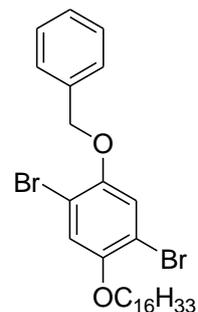


Ansatz:	2.00 g (5.59 mmol)	4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3
	1.53 g (6.14 mmol)	1-Bromeicosan
	0.85 g (6.14 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus Petrolether	
Ausbeute:	1.50 g (51 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 49-51 °C
Analytik:	C ₂₅ H ₃₄ Br ₂ O ₂	M = 526.35 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 – 7.31 (m, 5H, Ar-*H*), 7.14 (s, 1H, Ar-*H*), 7.09 (s, 1H, Ar-*H*), 5.05 (s, 2H, OCH_2Ph), 3.94 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 1.82 – 1.75 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50 – 1.42 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.33 – 1.25 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8$), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.5 1-Benzyl-2,5-dibrom-4-hexadecyloxybenzol 4.4

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.



Ansatz:	2.00 g (5.59 mmol)	4-Benzyl-2,5-dibromphenol 3
	1.86 g (6.14 mmol)	1-Bromhexadecan
	3.86 g (27.95 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN

Reinigung: Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ und anschließend aus *n*-Pentan

Ausbeute: 2.38 g (80 % d. Th.)

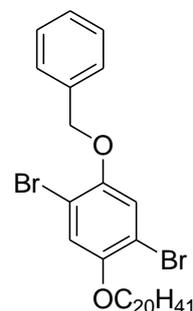
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 57-59 °C

Analytik: $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$ M = 582.45 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.47 – 7.28 (m, 5H, Ar-*H*), 7.14 (s, 1H, Ar-*H*), 7.09 (s, 1H, Ar-*H*), 5.05 (s, 2H, OCH_2Ph), 3.94 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.86 – 1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50 – 1.40 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.18 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}$), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.6 1-Benzyl-2,5-dibrom-4-eicosyloxybenzol 4.5

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.

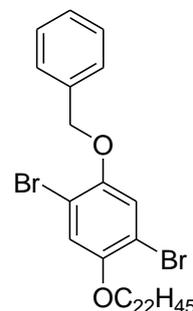


Ansatz:	1.50 g (4.19 mmol)	4-Benzyl-2,5-dibromphenol 3
	1.66 g (4.61 mmol)	1-Bromeicosan
	2.90 g (20.95 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	2.44 g (91 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 67-69 °C
Analytik:	C ₃₃ H ₅₀ Br ₂ O ₂	M = 638.57 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.45 – 7.29 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.93 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 – 1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48 – 1.42 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.37 – 1.19 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₆), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.7 1-Benzyl-2,5-dibrom-4-docosyloxybenzol 4.6

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A..

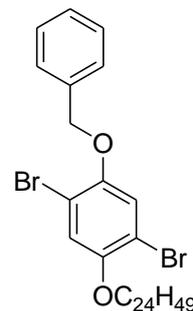


Ansatz:	2.00 g (5.59 mmol)	4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3
	2.39 g (6.14 mmol)	1-Bromdocosan
	3.86 g (27.95 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus Petrolether	
Ausbeute:	3.22 g (86 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 70-72 °C
Analytik:	C ₃₅ H ₅₄ Br ₂ O ₂	M = 666.62 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 – 7.27 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.85 – 1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51 – 1.39 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.37 – 1.16 (m, 36H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.8 1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-tetracosyloxybenzol **4.7**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.

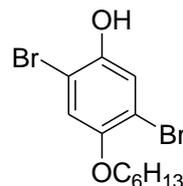


Ansatz:	0.86 g (2.39 mmol)	4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 3
	1.00 g (2.39 mmol)	1-Bromtetracosan
	1.65 g (11.95 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	1.28 g (77 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 73-75 °C
Analytik:	C ₃₇ H ₅₈ Br ₂ O ₂	M = 694.67 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 – 7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, OCH_2Ph), 3.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, OCH_2), 1.82 – 1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.49 – 1.40 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.37 – 1.16 (m, 40H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{20}$), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.9 2,5-Dibrom-4-hexyloxyphenol 5.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.

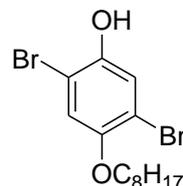


Ansatz:	1.70 g (3.84 mmol)	1-Benzoyloxy-2,5-dibrom-4-hexyloxybenzol 4.1
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Hexan 3:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl_3/n -Pentan	
Ausbeute:	0.15 g (11 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 50-52 °C
Analytik:	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$	$M = 352.06$ g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 5.08 (s, 1H, OH), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.85 – 1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51 – 1.43 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.27 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.10 2,5-Dibrom-4-octyloxyphenol 5.3

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.

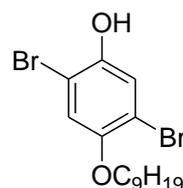


Ansatz:	1.42 g (3.02 mmol)	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-octyloxybenzol 4.2
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃), Umkristallisieren aus <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	0.46 g (40 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 55-57 °C
Analytik:	C ₁₄ H ₂₀ Br ₂ O ₂	M = 380.12 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 1H, Ar-*H*), 6.96 (s, 1H, Ar-*H*), 5.09 (s, 1H, OH), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.84 – 1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50 – 1.39 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.21 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.11 2,5-Dibrom-4-nonyloxyphenol **5.4**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.2.

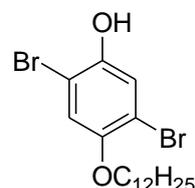


Ansatz:	4.00 g (0.015 mol)	2,5-Dibromhydrochinon
	3.11 g (0.015 mol)	1-Bromnonan
	0.85 g (0.015 mol)	KOH
	50 ml	MeOH
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /Petrolether 1:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	1.2 g (20 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 57-59 °C
Analytik:	C ₁₅ H ₂₂ Br ₂ O ₂	M = 394.15 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 1H, Ar-*H*), 6.96 (s, 1H, Ar-*H*), 5.15 (s, 1H, OH), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.85 – 1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.19 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₅), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.12 2,5-Dibrom-4-dodecyloxyphenol 5.5

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.



Ansatz:	1.50 g (2.85 mmol)	1-Benzoyloxy-2,5-dibrom-4-dodecyloxybenzol 4.3
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	0.70 g (56 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 56-59 °C
Analytik:	C ₁₈ H ₂₈ Br ₂ O ₂	M = 436.22 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 1H, OH), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.87 – 1.70 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40 – 1.17 (m, 16H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.13 2,5-Dibrom-4-hexadecyloxyphenol 5.6

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.

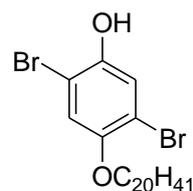


Ansatz:	2.38 g (4.09 mmol)	1-Benzoyloxy-2,5-dibrom-4-hexadecyloxybenzol 4.4
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	0.75 g (30 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 64-66 °C
Analytik:	C ₃₂ H ₃₆ Br ₂ O ₂	M = 612.44 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 1H, OH), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.83 – 1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51 – 1.39 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.18 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}$), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.14 2,5-Dibrom-4-eicosyloxyphenol 5.7

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.



Ansatz:	2.44 g (3.82 mmol)	1-Benzoyloxy-2,5-dibrom-4-eicosyloxybenzol 4.5
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3), Umkristallisieren aus CHCl_3/n -Pentan

Ausbeute: 1.10 g (53 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 72-74 °C

Analytik: $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{O}_2$ M = 548.44 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (s, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 1H, OH), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.84 – 1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50 – 1.40 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.22 (d, $J = 19.1$ Hz, 32H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}$), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.2.15 2,5-Dibrom-4-docosyloxyphenol 5.8

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.

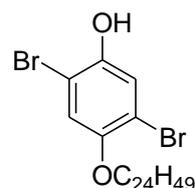


Ansatz:	2.00 g (3.00 mmol)	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-docosyloxybenzol 4.6
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃), Umkristallisieren aus <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	0.51 g (29 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 78-80 °C
Analytik:	C ₂₈ H ₄₈ Br ₂ O ₂	M = 576.49 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 1H, Ar-*H*), 6.96 (s, 1H, Ar-*H*), 5.09 (s, 1H, OH), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.87 – 1.68 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.20 (m, 36H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.16 2,5-Dibrom-4-tetracosyloxyphenol **5.9**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.8.

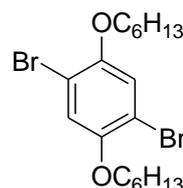


Ansatz:	1.28 g (1.84 mmol)	1-Benzyloxy-2,5-dibrom-4-tetracosyloxybenzol 4.7
	0.30 g	Pd/C (10 wt % Pd)
	100 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 3:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan	
Ausbeute:	460 mg (41 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 79-81 °C
Analytik:	C ₃₀ H ₅₂ Br ₂ O ₂	M = 604.55 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.23 (s, 1H, Ar-*H*), 6.96 (s, 1H, Ar-*H*), 5.08 (s, 1H, OH), 3.91 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, OCH₂), 1.82 – 1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.49 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.23 (m, 40H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₀), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.2.17 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol 13.1

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode B.

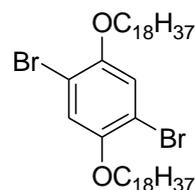


Ansatz:	2.00 g (0.007 mol)	2,5-Dibromhydrochinon
	2.48 g (0.015 mol)	1-Bromhexan
	5.18 g (0.038 mol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Flash-Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	1.00 g (31 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 48-50 °C
Analytik:	C ₁₈ H ₂₈ Br ₂ O ₂	M = 436.23 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.83 – 1.71 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.53 – 1.40 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.24 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH₂CH₃)

An 2.2.18 1,4-Dibrom-2,5-dioctadecyloxybenzol 13.3

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode B.



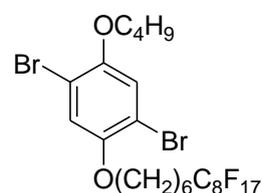
Ansatz:	2.00 g (0.007 mol)	2,5-Dibromhydrochinon
	5.00 g (0.015 mol)	1-Bromoctadecan
	5.18 g (0.038 mol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Flash-Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1 V/V), Umkristallisieren aus <i>n</i> -Hexan	

Ausbeute:	1.10 g (20 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 79-82 °C
Analytik:	C ₄₂ H ₇₆ Br ₂ O ₂	M = 772.87 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.06 (s, 2H, Ar-H), 3.92 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.82 – 1.72 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.50 – 1.40 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40 – 1.18 (m, 56H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₂CH₃)

An 2.2.19 1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)benzol 6.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode A.



Ansatz:	150 mg (0.46 mmol)	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1
	270 mg (0.46 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecylbromid
	318 mg (2.30 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

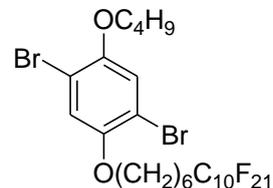
Reinigung: Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute:	370 mg (97 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 70-74 °C
Analytik:	C ₂₄ H ₂₃ Br ₂ F ₁₇ O ₂	M = 826.23 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 2.15 – 1.99 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 – 1.71 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.71 – 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.58 – 1.40 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.20 1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.3

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

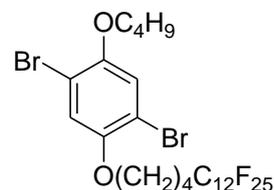


Ansatz:	200 mg (0.62 mmol)	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1
	422 mg (0.62 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Henicosaf fluorhexadecylbromid
	426 mg (3.09 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	420 mg (73 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 92-94 °C
Analytik:	C ₂₆ H ₂₃ Br ₂ F ₂₁ O ₂	M = 926.24 g/mol

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H, OCH₂), 2.21 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.89 – 1.70 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.69 – 1.59 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.60 – 1.37 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.21 1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.4

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

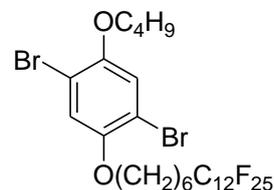


Ansatz:	200 mg (0.62 mmol)	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1
	466 mg (0.62 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	426 mg (3.09 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	500 mg (81 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 110-113 °C
Analytik:	C ₂₆ H ₁₉ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 998.20 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.98 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H, OCH₂), 3.94 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.26 – 2.10 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.97 – 1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.81 – 1.69 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.59 – 1.39 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.22 **1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,17,17,18,18,18-pentacosaf fluoroctadecyloxy)benzol 6.5**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

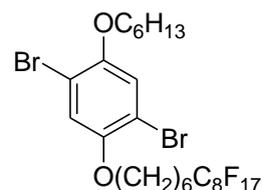


Ansatz:	200 mg (0.62 mmol)	2,5-Dibrom-4-butyloxyphenol 5.1
	484 mg (0.62 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,- 17,17,18,18,18-Pentacosaf fluoroctadecylbromid
	426 mg (3.09 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	440 mg (69 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 108-110 °C
Analytik:	C ₂₈ H ₂₃ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1026.26 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.07 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2), 2.17 – 1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.87 – 1.72 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.72 – 1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.58 – 1.27 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3)

An 2.2.23 1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.6

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

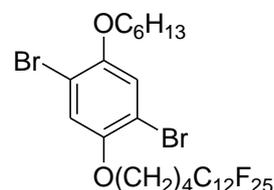


Ansatz:	300 mg (0.85 mmol)	2,5-Dibrom-4-hexyloxyphenol 5.2
	496 mg (0.85 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyrbromid
	587 mg (4.25 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	640 mg (88 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 66-68 °C
Analytik:	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{F}_{17}\text{O}_2$	M = 854.28 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.27 – 1.89 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.89 – 1.72 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.72 – 1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.58 – 1.39 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.27 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3)

An 2.2.24 1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.7

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.



Ansatz:	200 mg (0.57 mmol)	2,5-Dibrom-4-hexyloxyphenol 5.2
	429 mg (0.57 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	392 mg (2.84 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

Reinigung: Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 460 mg (79 % d. Th.)

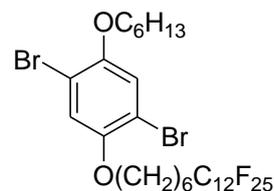
Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 106-108 °C

Analytik: C₂₈H₂₃Br₂F₂₅O₂ M = 1026.26 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.25 – 2.10 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.95 – 1.83 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.83 – 1.70 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.52 – 1.41 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.27 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃)

**An 2.2.25 1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-
16,16,17,17,18,18,18-pentacosaf fluoroctadecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.8**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

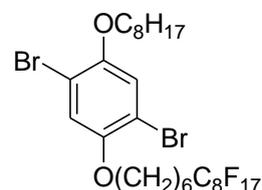


Ansatz:	150 mg (0.43 mmol)	2,5-Dibrom-4-hexyloxyphenol 5.2
	334 mg (0.43 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,- 17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecylbromid
	294 mg (2.13 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	330 mg (73 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 100-104 °C
Analytik:	C ₃₀ H ₂₇ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1054.31 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.16 – 1.96 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 – 1.72 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.71 – 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.58 – 1.40 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.25 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.26 1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5-octyloxybenzol **6.9**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

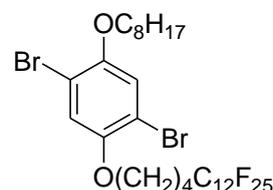


Ansatz:	200 mg (0.53 mmol)	2,5-Dibrom-4-octyloxyphenol 5.3
	307 mg (0.53 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14- Heptadecafluortetradecylbromid
	363 mg (2.63 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	290 mg (62 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 72-75 °C
Analytik:	C ₂₈ H ₃₁ Br ₂ F ₁₇ O ₂	M = 882.33 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.14 – 1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.85 – 1.73 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.68 – 1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.59 – 1.40 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.20 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3)

An 2.2.27 1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.10

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.



Ansatz:	300 mg (0.82 mmol)	2,5-Dibrom-4-octyloxyphenol 5.3
	622 mg (0.82 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	566 mg (4.10 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	670 mg (78 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 102-106 °C
Analytik:	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{F}_{25}\text{O}_2$	$M = 1054.31$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.29 – 2.10 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.92 – 1.83 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.82 – 1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.51 – 1.41 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.20 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3)

**An 2.2.28 1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-
16,16,17,17,18,18,18-pentacosafiuorocetadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.11**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

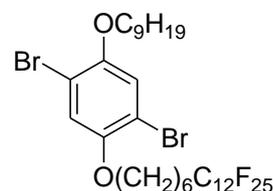


Ansatz:	230 mg (0.61 mmol)	2,5-Dibrom-4-octyloxyphenol 5.3
	474 mg (0.61 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,- 17,17,18,18,18-Pentacosafiuorocetadecylobromid
	169 mg (1.22 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	459 mg (70 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 100-102 °C
Analytik:	C ₃₂ H ₃₁ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1082.36g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.94 (t, J = 6.0 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 2.13 – 1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.83 – 1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.67 – 1.60 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.56 – 1.40 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.22 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃)

**An 2.2.29 1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-
16,16,17,17,18,18,18-pentacosafiuorocetadecyloxy)-5-nonyloxybenzol 6.12**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

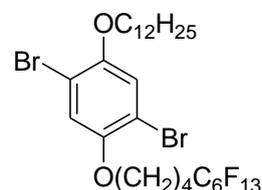


Ansatz:	200 mg (0.51 mmol)	2,5-Dibrom-4-nonyloxyphenol 5.4
	400 mg (0.51 mmol)	7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,- 17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadecylbromid
	352 mg (2.55 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	140 mg (25 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 98-100 °C
Analytik:	C ₃₃ H ₃₃ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1096.39 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.94 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 2.17 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.87 – 1.73 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.70 – 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.58 – 1.38 (m, 6H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.23 (m, 10H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₅), 0.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.30 1,4-Dibrom-5-dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyloxy)benzol **6.13**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

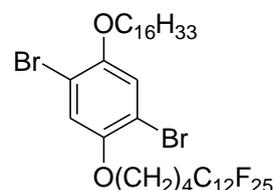


Ansatz:	470 mg (1.08 mmol)	2,5-Dibrom-4-dodecyloxyphenol 5.5
	490 mg (1.08 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluor- decylbromid 2.1
	744 mg (5.39 mmol)	K ₂ CO ₃
	40 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	720 mg (82 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 50-52 °C
Analytik:	C ₂₈ H ₃₅ Br ₂ F ₁₃ O ₂	M = 810.37 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.28 – 2.10 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.95 – 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.82 – 1.65 (m, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.50 – 1.40 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.17 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8$), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3)

**An 2.2.31 1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-
14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxybenzol**
6.14

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.



Ansatz:	290 mg (0.59 mmol)	2,5-Dibrom-4-hexadecyloxyphenol 5.6
	445 mg (0.59 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,16-Pentacosafuorhexadecylbromid 2.2
	163 mg (1.18 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$	
Ausbeute:	300 mg (44 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 106-109 °C
Analytik:	$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{F}_{25}\text{O}_2$	$M = 1166.53$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.31 – 2.09 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.95 – 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.82 – 1.74 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.50 – 1.41 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39 – 1.03 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}$), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3)

An 2.2.32 1,4-Dibrom-5-eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.15

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

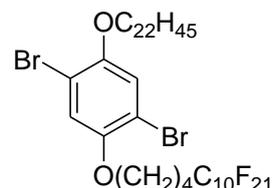


Ansatz:	450 mg (0.82 mmol)	2,5-Dibrom-4-eicosyloxyphenol 5.7
	619 mg (0.82 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	227 mg (1.64 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	400 mg (40 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 103-104 °C
Analytik:	C ₄₂ H ₅₁ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1222.63 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 2.27 – 2.11 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.93 – 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.82 – 1.73 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.50 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.39 – 1.19 (m, 32H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₆), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.33 1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosaf luortetradecyloxy)benzol 6.16

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

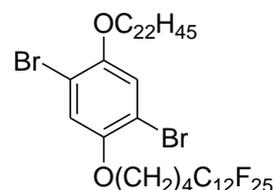


Ansatz:	240 mg (0.42 mmol)	2,5-Dibrom-4-docosyloxyphenol 5.8
	274 mg (0.42 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafuortetradecylbromid
	288 mg (2.09 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	177 mg (37 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 93-95 °C
Analytik:	C ₄₂ H ₅₅ Br ₂ F ₂₁ O ₂	M = 1150.67 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H, OCH₂), 3.93 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.29 – 2.09 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.94 – 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.83 – 1.73 (m, 2H CH₂CH₂CF₂), 1.51 – 1.40 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.38 – 1.08 (m, 36H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

An 2.2.34 1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)benzol 6.17

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.

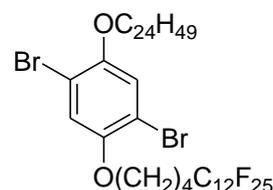


Ansatz:	270 mg (0.47 mmol)	2,5-Dibrom-4-docosyloxyphenol 5.8
	354 mg (0.47 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosafuorhexadecylbromid 2.2
	323 mg (2.34 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.	
Ausbeute:	420 mg (71 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 104-108 °C
Analytik:	C ₄₄ H ₅₅ Br ₂ F ₂₅ O ₂	M = 1250.69 g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.97 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.27 – 2.11 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.94 – 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.82 – 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.50 – 1.39 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.19 (m, 36H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{18}$), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3)

**An 2.2.35 1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-
14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-tetracosyloxybenzol
6.18**

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode C.



Ansatz:	200 mg (0.33 mmol)	2,5-Dibrom-4-tetracosyloxyphenol 5.9
	250 mg (0.33 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,- 16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	230 mg (1.65 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN

Reinigung: Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 380 mg (90 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 100-103 °C

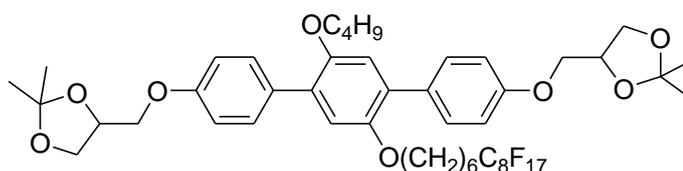
Analytik: $\text{C}_{46}\text{H}_{59}\text{Br}_2\text{F}_{25}\text{O}_2$ $M = 1278.74$ g/mol

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.97 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 2.26 – 2.07 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.99 – 1.83 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.83 – 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.50 – 1.39 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 – 1.19 (m, 40H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{20}$), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3)

An 2.3 Synthese der 5'-Alkyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2'-semiperfluoralkyloxy-*p*-terphenyle 7.X

An 2.3.1 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetra-decyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

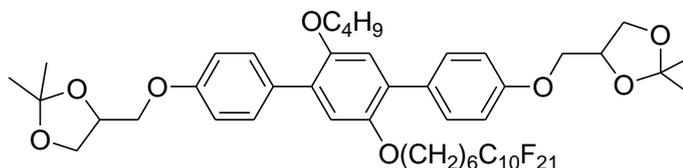


Ansatz:	280 mg (0.34 mmol)	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-benzol 6.2
	214 mg (0.85 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	12 mg (0.010 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	160 mg (44 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 76-79 °C
Analytik:	C ₄₈ H ₅₃ F ₁₇ O ₈	M = 1080.92 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 6.95 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.51 – 4.47 (m, 2H, CH), 4.19 – 4.14 (m, 2H, OCH₂), 4.12 – 4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99 – 3.86 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.04 – 1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70 – 1.61 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58 – 1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.8 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.33 (m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂, CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.2 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.3

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

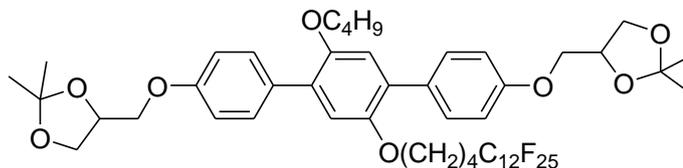


Ansatz:	420 mg (0.45 mmol)	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)benzol 6.3
	286 mg (1.13 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	16 mg (0.014 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V)	
Ausbeute:	319 mg (60 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 98-102 °C
Analytik:	C ₅₀ H ₅₃ F ₂₁ O ₈	M = 1180.93 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.54 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.14 (m, 2H, OCH₂), 4.14 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.94 (m, 2H, CH₂O), 3.94 – 3.85 (m, 6H, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.06 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70 – 1.61 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 3.4 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.31 (m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂, CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

**An 2.3.3 5'-Butyloxy-2'-
(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-
pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-
methoxy]-*p*-terphenyl 7.4**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

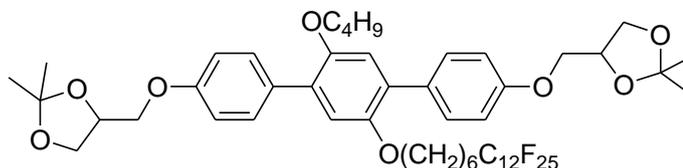


Ansatz:	500 mg (0.50 mmol)	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,- 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16- pentacosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.4
	303 mg (1.20 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy- benzolboronsäure
	35 mg (0.030 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	353 mg (56 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 128-132 °C
Analytik:	C ₅₀ H ₄₉ F ₂₅ O ₈	M = 1252.89 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.23 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.86 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.09 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.60 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.31 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂, CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.4 5'-Butyloxy-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,-18,18,18-pentacosafiuorooctadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl 7.5

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

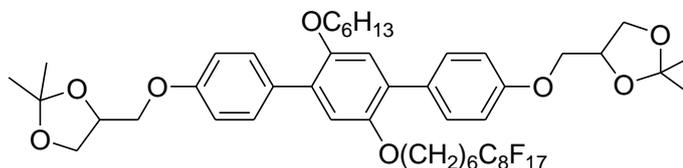


Ansatz:	440 mg (0.43 mmol)	1,4-Dibrom-5-butyloxy-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafiuorooctadecyloxy)benzol 6.5
	238 mg (0.94 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	15 mg (0.013 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	315 mg (57 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 116-120 °C
Analytik:	C ₅₂ H ₅₃ F ₂₅ O ₈	M = 1280.95 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.55 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.01 (m, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.07 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.59 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.48 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.6 Hz, 6H, CH₃), 1.44 – 1.31 (m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂CH₂, CH₃), 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.5 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptafluortetradecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.6

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

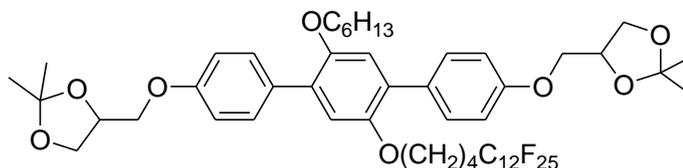


Ansatz:	600 mg (0.70 mmol)	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.6
	425 mg (1.69 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	24 mg (0.021 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Petrolether/CHCl ₃ 2:1 V/V)	
Ausbeute:	350 mg (45 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 78-80 °C
Analytik:	C ₅₀ H ₅₇ F ₁₇ O ₈	M = 1108.97 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-H), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.55 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.20 – 4.14 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.06 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.83 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.08 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.49 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.3 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.17 (m, 16H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₃, CH₃), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.6 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosafuorhexadecyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.7

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

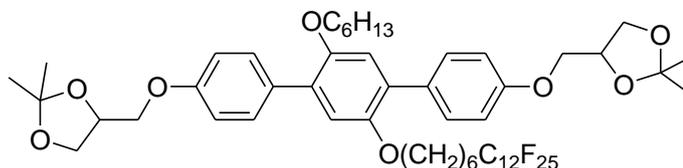


Ansatz:	460 mg (0.45 mmol)	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,-14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.7
	271 mg (1.08 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	31 mg (0.027 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	320 mg (55 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 126-129 °C
Analytik:	C ₅₂ H ₅₃ F ₂₅ O ₈	M = 1280.95 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.55 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.23 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.85 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.10 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.61 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.48 – 1.43 (m, 6H, CH₃), 1.43 – 1.20 (m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₃, CH₃), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.7 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafiuorooctadeeyloxy)-5'-hexyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.8

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

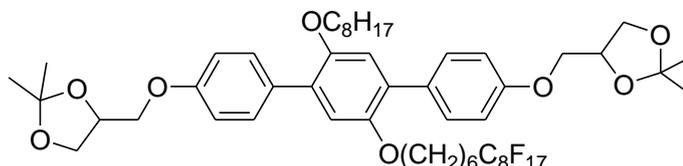


Ansatz:	320 mg (0.30 mmol)	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafiuorooctadeeyloxy)-5-hexyloxybenzol 6.8
	168 mg (0.67 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	10 mg (0.009 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	171 mg (44 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 114-116 °C
Analytik:	C ₅₄ H ₅₇ F ₂₅ O ₈	M = 1309.00 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.53 – 4.45 (m, 2H, CH), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.02 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.08 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.3 Hz, 6H, CH₃), 1.43 – 1.17 (m, 16H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₃, CH₃), 0.85 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.8 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecyloxy)-5'-octyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.9

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

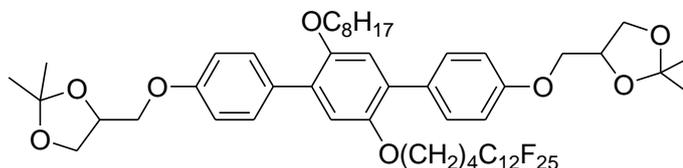


Ansatz:	290 mg (0.33 mmol)	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.9
	207 mg (0.82 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	12 mg (0.01 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	144 mg (38 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 82-84 °C
Analytik:	C ₅₂ H ₆₁ F ₁₇ O ₈	M = 1137.02 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.45 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.07 – 1.89 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72 – 1.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.49 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 1.8 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.15 (m, 20H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₅, CH₃), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.9 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-octyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.10

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

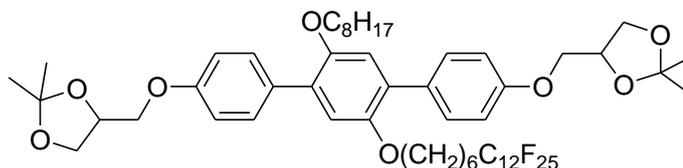


Ansatz:	270 mg (0.26 mmol)	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.10
	161 mg (0.64 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	9 mg (0.008 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	114 mg (33 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 122-124 °C
Analytik:	C ₅₄ H ₅₇ F ₂₅ O ₈	M = 1309.00 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.43 (m, 4H, Ar-*H*), 6.96 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.85 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.07 – 1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.77 – 1.61 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 2.5 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.29 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.29 – 1.16 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.10 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-octyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.11

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

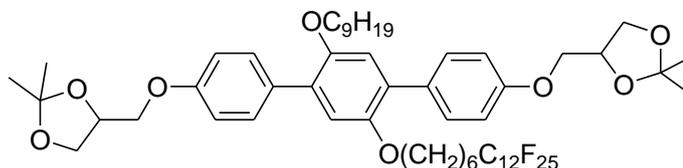


Ansatz:	270 mg (0.25 mmol)	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5-octyloxybenzol 6.11
	138 mg (0.55 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	9 mg (0.008 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V)	
Ausbeute:	200 mg (60 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 111-113 °C
Analytik:	C ₅₆ H ₆₁ F ₂₅ O ₈	M = 1337.05 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.96 – 6.91 (m, 4H, Ar-*H*), 6.90 (s, 2H, Ar-*H*), 4.51 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.19 – 4.12 (m, 2H, OCH₂), 4.11 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.83 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.07 – 1.89 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73 – 1.59 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.47 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.45 (d, *J* = 2.1 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.16 (m, 20H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₅, CH₃), 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.11 2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-nonyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.12

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.4.

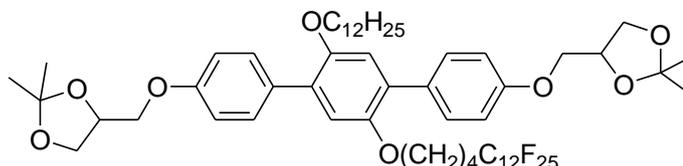


Ansatz:	140 mg (0.19 mmol)	1,4-Dibrom-2-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5-nonyloxybenzol 6.12
	71 mg (0.29 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxybenzolboronsäure
	5 mg (0.004 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V)	
Ausbeute:	60 mg (23 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 105-110 °C
Analytik:	C ₅₇ H ₆₃ F ₂₅ O ₈	M = 1351.08 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.12 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.78 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.09 – 1.87 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.71 – 1.59 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.48 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46 (d, *J* = 2.2 Hz, 6H, CH₃), 1.42 – 1.11 (m, 22H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂(CH₂)₆, CH₃), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.12 5'-Dodecyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.13

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.

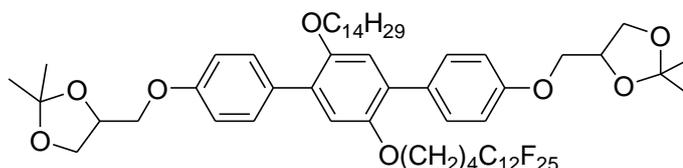


Ansatz:	200 mg (0.29 mmol)	5'-Dodecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	240 mg (0.32 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	200 mg (1.45 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ /Petrolether 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	176 mg (44 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 116-118 °C
Analytik:	C ₅₈ H ₆₅ F ₂₅ O ₈	M = 1365.11 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.43 (m, 4H, Ar-*H*), 7.00 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, Ar-*H*), 4.55 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.02 (m, 2H, CH₂O), 4.02 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.08 – 1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.60 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 3.6 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.17 (m, 18H, OCH₂CH₂(CH₂)₉), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.13 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-tetradecyloxy-*p*-terphenyl 7.14

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.

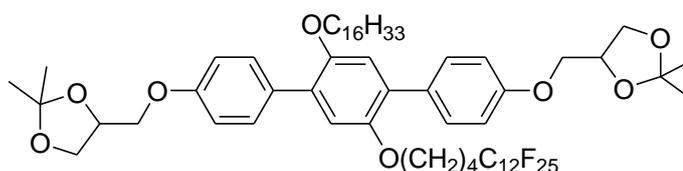


Ansatz:	200 mg (0.28 mmol)	4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-tetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	231 mg (0.31 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	192 mg (1.39 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ /Petrolether 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	144 mg (42 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 117-119 °C
Analytik:	C ₆₀ H ₆₉ F ₂₅ O ₈	M = 1393.16 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.43 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.53 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.26 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.10 – 1.91 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80 – 1.62 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 3.6 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 1.3 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.19 (m, 22H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₁), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.14 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5'-hexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **7.15**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.



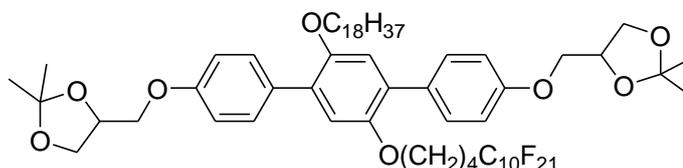
Ansatz:	200 mg (0.27 mmol)	5'-Hexadecyloxy-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	223 mg (0.30 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	186 mg (1.34 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃ /Petrolether 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	150 mg (39 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 110-112 °C
Analytik:	C ₆₂ H ₇₃ F ₂₅ O ₈	M = 1421.21 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.44 (m, 4H, Ar-H), 6.97 – 6.88 (m, 6H, Ar-H), 4.53 – 4.41 (m, 2H, CH), 4.29 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH₂O), 4.02 – 3.81 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.08 – 1.92 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.61 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (s, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 2.7 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.04 (m, 26H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₃), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.15 **2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl 7.16**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.



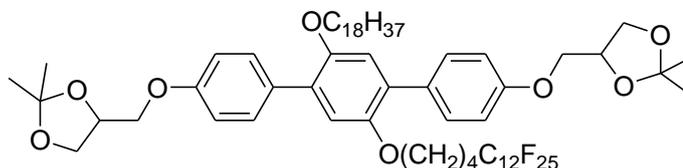
Ansatz:	200 mg (0.26 mmol)	4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- 5'-octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	185 mg (0.28 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14- Henicosafuortetradecylbromid
	70 mg (0.52 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN

Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	108 mg (31 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 95-97 °C
Analytik:	C ₆₂ H ₇₇ F ₂₁ O ₈	M = 1348.25 g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.91 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.45 (m, 2H, CH), 4.20 – 4.13 (m, 2H, OCH_2), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH_2O), 4.01 – 3.83 (m, 8H, CH_2O , OCH_2 , OCH_2CH_2), 2.12 – 1.89 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.80 – 1.61 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, OCH_2CH_2), 1.46 (d, $J = 3.4$ Hz, 6H, CH_3), 1.40 (d, $J = 1.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.36 – 1.16 (m, 30H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}$), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.3.16 2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy-*p*-terphenyl 7.17

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1, Aufarbeitungsmethode B.

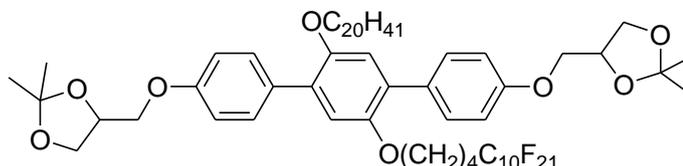


Ansatz:	200 mg (0.26 mmol)	4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-5'-octadecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	214 mg (0.28 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	178 mg (1.29 mmol)	K_2CO_3
	50 ml	CH_3CN
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl_3), Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$	
Ausbeute:	160 mg (42 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 113-115 °C
Analytik:	$\text{C}_{64}\text{H}_{77}\text{F}_{25}\text{O}_8$	$M = 1461.28$ g/mol

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 – 7.42 (m, 4H, Ar-*H*), 6.97 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.56 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH_2), 4.13 – 4.03 (m, 2H, CH_2O), 4.01 – 3.82 (m, 8H, CH_2O , OCH_2 , OCH_2CH_2), 2.11 – 1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.79 – 1.60 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, OCH_2CH_2), 1.46 (d, $J = 3.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.40 (d, $J = 1.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.37 – 1.14 (m, 30H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}$), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

An 2.3.17 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.18

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.

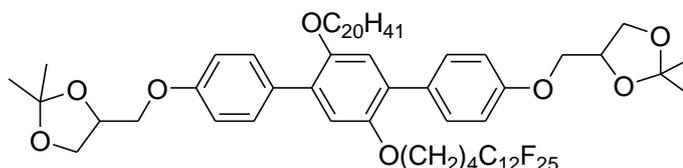


Ansatz:	200 mg (0.25 mmol)	5'-Eicosyloxy-4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	179 mg (0.27 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Henicosafuortetradecylbromid
	173 mg (1.25 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	175 mg (51 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 95-97 °C
Analytik:	C ₆₄ H ₈₁ F ₂₁ O ₈	M = 1377.31 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.96 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.21 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.05 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.11 – 1.90 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79 – 1.59 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 1.7 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.17 (m, 34H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₇), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.18 5'-Eicosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.19

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.

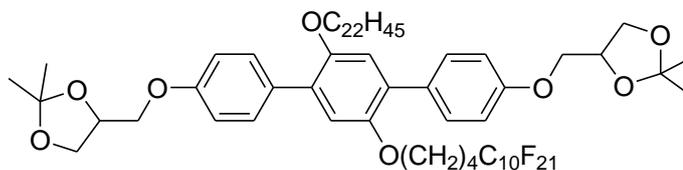


Ansatz:	200 mg (0.25 mmol)	5'-Eicosyloxy-4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol
	204 mg (0.27 mmol)	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecylbromid 2.2
	173 mg (1.25 mmol)	K ₂ CO ₃
	50 ml	CH ₃ CN
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: CHCl ₃), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	193 mg (52 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 114-116 °C
Analytik:	C ₆₆ H ₈₁ F ₂₅ O ₈	M = 1477.32 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.45 (m, 4H, Ar-*H*), 6.95 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.20 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.87 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.11 – 1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.62 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 1.8 Hz, 6H, CH₃), 1.39 – 1.19 (m, 34H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₇), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.3.19 **5'-Docosyloxy-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosaf luortetradecyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 7.20**

Die Darstellung erfolgt nach
der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.1,
Aufarbeitungsmethode B.

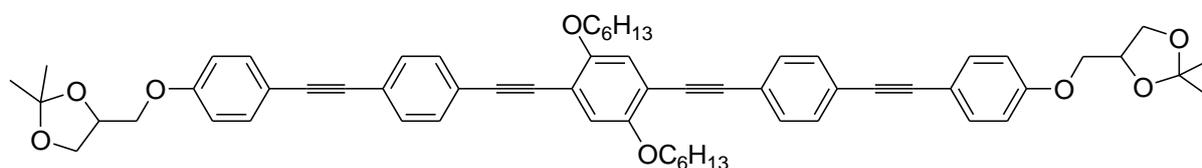


Ansatz:	160 mg (0.14 mmol)	1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,- 10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14- hencosafluortetradecyloxy)benzol 6.16
	77 mg (0.31 mmol)	4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy- benzolboronsäure
	5 mg (0.004 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	30 ml	2 M Na ₂ CO ₃ – Lösung
	30 ml	THF
Reinigung:	Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/CHCl ₃ 2:1 V/V), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	115 mg (58 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloser Feststoff	Smp.: 94-98 °C
Analytik:	C ₆₆ H ₈₅ F ₂₁ O ₈	M = 1405.36 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 6.98 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 6.91 (s, 2H, Ar-*H*), 4.54 – 4.44 (m, 2H, CH), 4.22 – 4.13 (m, 2H, OCH₂), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH₂O), 4.00 – 3.84 (m, 8H, CH₂O, OCH₂, OCH₂CH₂), 2.10 – 1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.78 – 1.61 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.46 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H, CH₃), 1.40 (d, *J* = 1.5 Hz, 6H, CH₃), 1.37 – 1.16 (m, 38H, OCH₂CH₂(CH₂)₁₉), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.4 Synthese der 2,5-Dialkyloxy-1,4-bis(4-{4-((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylethynyl}phenylethynyl)-benzole 14.X

An 2.4.1 2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol 14.1



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	328 mg (0.75 mmol)	1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol 13.1
	600 mg (1.81 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxyethyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	26 mg (0.023 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	3 mg (0.025 mmol)	Cu(I)-iodid
	40 ml	Triethylamin

Reinigung: Säulenchromatographie (Eluent: CH₂Cl₂), Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O

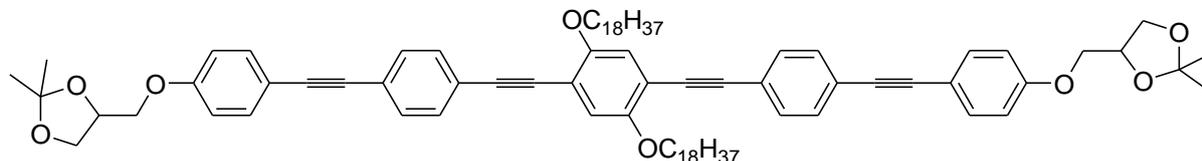
Ausbeute: 371 mg (53 % d. Th.)

Eigenschaften: gelber Feststoff

Analytik: C₆₂H₆₆O₈ M = 939.20 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 – 7.36 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, *J* = 6.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 – 6.84 (m, 4H, Ar-H), 4.51 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.5, 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.11 – 3.99 (m, 6H, CH₂O, OCH₂CH₂), 3.95 (dd, *J* = 9.6, 5.9 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (dd, *J* = 8.5, 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 1.88 – 1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.48 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.39 (s, 6H, CH₃), 1.38 – 1.27 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃)

An 2.4.2 1,4-Bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-phenylethynyl)-2,5-dioctadecyloxybenzol 14.3



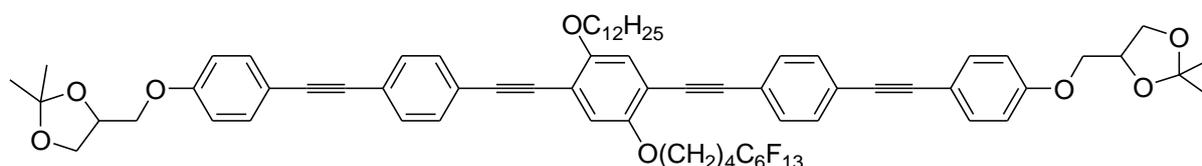
Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	310 mg (0.40 mmol)	1,4-Dibrom-2,5-dioctadecyloxybenzol 13.3
	315 mg (0.95 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy}methyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	14 mg (0.012 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	2 mg (0.008 mmol)	Cu(I)-iodid
	50 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	
Ausbeute:	93 mg (18 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 153-155 °C
Analytik:	C ₈₆ H ₁₁₄ O ₈	M = 1275.84 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.39 (m, 12H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.91 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.5, 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.06 (dd, *J* = 9.5, 5.4 Hz, 2H, CH₂O), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.95 (dd, *J* = 9.5, 5.9 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (dd, *J* = 8.5, 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 1.89 – 1.77 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.60 – 1.47 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.42 – 1.15 (m, 62H, CH₃, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₄), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₂CH₃)

An 2.5 **Synthese der 5-Alkyloxy-1,4-bis(4-{4-((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)phenylethynyl}phenylethynyl)-2-semiperfluoralkyloxybenzole 12.X**

An 2.5.1 **5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-benzol 12.1**

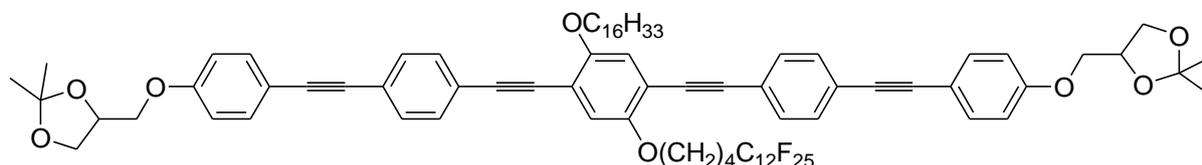


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	300 mg (0.37 mmol)	1,4-Dibrom-5-dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosafuorhexadecyloxy)benzol 6.13
	295 mg (0.89 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy-methyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	13 mg (0.011 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	1 mg (0.007 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	
Ausbeute:	53 mg (11 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 147-149 °C
Analytik:	C ₇₂ H ₇₃ F ₁₃ O ₈	M = 1313.34 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.40 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.92 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.4, 6.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.11 – 3.99 (m, 6H, OCH₂CH₂, CH₂O), 3.95 (dd, *J* = 9.5, 5.9 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (dd, *J* = 8.4, 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 2.29 – 2.03 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.03 – 1.78 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.42 – 1.15 (m, 22H, CH₃, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.5.2 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxy-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol 12.2

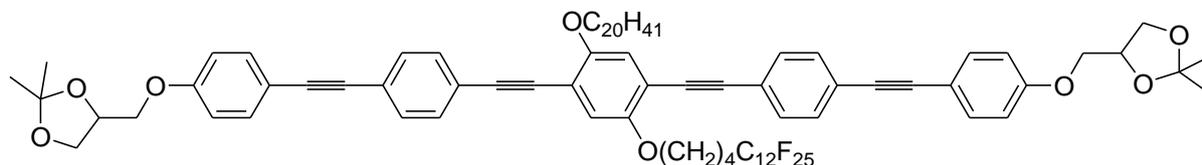


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	450 mg (0.40 mmol)	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-5-hexadecyloxybenzol 6.14
	330 mg (0.99 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy methyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	14 mg (0.012 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	2 mg (0.008 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Pipiridin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	
Ausbeute:	60 mg (9 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 165-168 °C
Analytik:	C ₈₂ H ₈₁ F ₂₅ O ₈	M = 1669.50 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.40 (m, 12H, Ar-H), 7.07 (s, 2H, Ar-H), 6.92 – 6.84 (m, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.41 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.5, 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.06 (dd, *J* = 9.6, 5.4 Hz, 2H, CH₂O), 4.01 – 3.86 (m, 8H, OCH₂CH₂, OCH₂, CH₂O), 2.28 – 2.10 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.94 – 1.73 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.39 (s, 6H, CH₃), 1.36 – 1.21 (m, 26H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₃), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

**An 2.5.3 5-Eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,-
12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-
[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-
phenylethynyl)benzol 12.3**

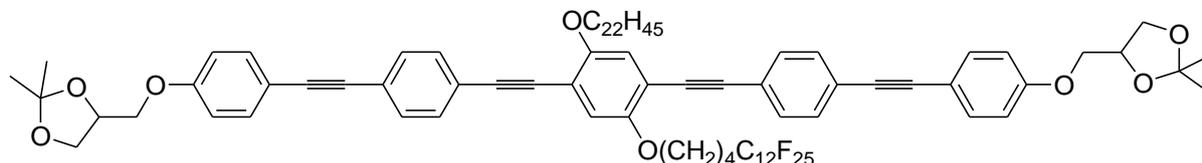


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	250 mg (0.20 mmol)	1,4-Dibrom-5-eicosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,- 10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16- pentacosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.15
	163 mg (0.49 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy methyl}-2,2- dimethyl-1,3-dioxolan 11
	7 mg (0.006 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	1 mg (0.004 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CHCl ₃ /MeOH	
Ausbeute:	132 mg (38 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 165-170 °C
Analytik:	C ₈₆ H ₈₉ F ₂₅ O ₈	M = 1725.60 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.41 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.97 – 6.84 (m, 4H, Ar-H), 4.51 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.4, 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 4.14 – 3.99 (m, 6H, CH₂O, OCH₂CH₂), 3.95 (ddd, *J* = 9.7, 5.9, 1.6 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (dd, *J* = 8.4, 5.6 Hz, 2H, OCH₂), 2.28 – 2.07 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.01 – 1.78 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.61 – 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.42 – 1.11 (m, 38H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₆, CH₃), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.5.4 5-Docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)benzol 12.4

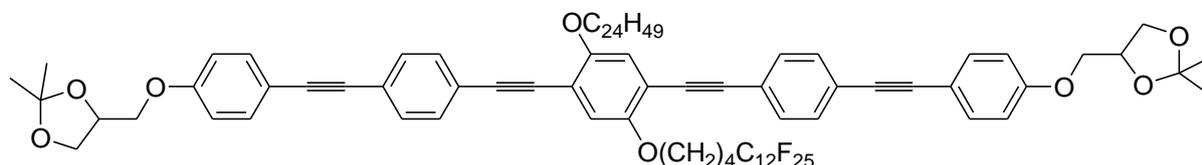


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	420 mg (0.34 mmol)	1,4-Dibrom-5-docosyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluorhexadecyloxy)benzol 6.17
	279 mg (0.84 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy methyl}-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 11
	12 mg (0.010 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	1 mg (0.007 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	
Ausbeute:	164 mg (28 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 158-161 °C
Analytik:	C ₈₈ H ₉₃ F ₂₅ O ₈	M = 1753.66 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.40 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.90 – 6.85 (m, 4H, Ar-H), 4.50 – 4.42 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.5, 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.12 – 3.99 (m, 6H, CH₂O, OCH₂CH₂), 3.95 (ddd, *J* = 9.6, 5.9, 1.6 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (ddd, *J* = 8.5, 5.8, 1.0 Hz, 2H, OCH₂), 2.26 – 2.09 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.00 – 1.78 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.58 – 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.42 – 1.16 (m, 42H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈, CH₃), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.5.5 **2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Pentacosaf fluorhexadecyloxy)-1,4-bis(4-{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}phenylethynyl)-5-tetracosyloxybenzol 12.5**

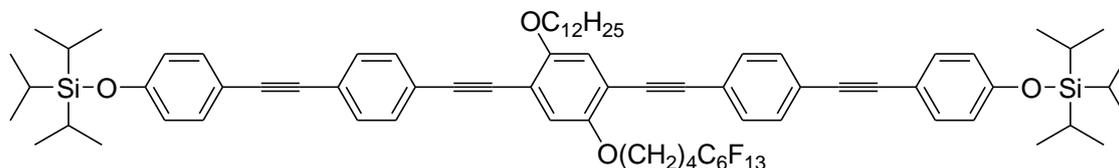


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	320 mg (0.25 mmol)	1,4-Dibrom-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,- 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-pentacosaf fluor- hexadecyloxy)-5-tetracosyloxybenzol 6.18
	200 mg (0.60 mmol)	4-{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy-methyl}-2,2- dimethyl-1,3-dioxolan 11
	9 mg (0.008 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	1 mg (0.005 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	Triethylamin
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CH ₂ Cl ₂), Umkristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	
Ausbeute:	95 mg (21 % d. Th.)	
Eigenschaften:	gelber Feststoff	Smp.: 160-161 °C
Analytik:	C ₉₀ H ₉₇ F ₂₅ O ₈	M = 1781.71 g/mol

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.37 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.90 – 6.84 (m, *J* = 2.7 Hz, 4H, Ar-H), 4.51 – 4.43 (m, 2H, CH), 4.16 (dd, *J* = 8.3, 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 4.10 – 3.99 (m, 6H, CH₂O, OCH₂CH₂), 3.95 (ddd, *J* = 8.1, 5.8, 1.8 Hz, 2H, CH₂O), 3.89 (ddd, *J* = 8.4, 5.8, 1.0 Hz, 2H, OCH₂), 2.26 – 2.08 (s, 2H, CH₂CF₂), 1.99 – 1.79 (m, 6H, CH₂CH₂CF₂, OCH₂CH₂), 1.59 – 1.48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃), 1.42 – 1.16 (m, 46H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₀, CH₃), 0.89 – 0.80 (m, 3H, CH₂CH₃)

**An 2.5.6 5-Dodecyloxy-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-
1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 20.2**

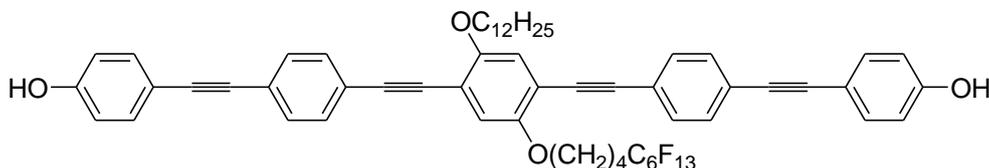


Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.5.2.

Ansatz:	430 mg (0.53 mmol)	1,4-Dibrom-2-dodecyloxy-5-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,- 10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol 6.13
	477 mg (1.27 mmol)	{4-[(4-Ethynyl)phenylethynyl]phenoxy}- triisopropylsilan 19
	37 mg (0.04 mmol)	Pd(PPh ₃) ₄
	4 mg (0.03 mmol)	Cu(I)-iodid
	30 ml	NEt ₃
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/CHCl ₃ 3:1 → 2:1 V/V)	
Ausbeute:	100 mg (15 % d. Th.)	
Eigenschaften:	Gelbes, hochviskoses Öl	
Analytik:	C ₇₈ H ₉₃ F ₁₃ O ₄ Si ₂	M = 1289.64 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.42 (m, 8H, Ar-H), 7.41 – 7.35 (m, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.86 – 6.80 (m, 4H, Ar-H), 4.07 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 2.27 – 2.08 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.99 – 1.88 (m, 4H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 1.87 – 1.77 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.62 – 1.46 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40 – 1.18 (m, 22H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈, SiCH), 1.14 – 1.02 (m, 36H, CHCH₃), 0.85 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.5.7 5-Dodecyloxy-1,4-bis[4-(4-hydroxyphenylethynyl)phenylethynyl]-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)benzol 21.2



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.7.

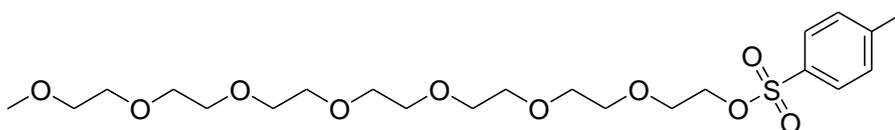
Ansatz:	100 mg (0.08 mmol)	2-Dodecyloxy-5-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-1,4-bis{4-[4-(triisopropylsilyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}benzol 20.2
	0.03 ml (0.03 mmol)	Tetrabutylammoniumfluorid (Lösung 1 M in THF)
	10 ml	THF
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0 → 10:0.05 V/V), Umkristallisieren aus THF, Petrolether	
Ausbeute:	80 mg (95 % d. Th.)	
Eigenschaften:	hellgelber Feststoff	Smp.: 200-202 °C
Analytik:	C ₆₀ H ₅₃ F ₁₃ O ₄	M = 1085.06 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 – 7.44 (m, 8H, Ar-H), 7.43 – 7.38 (m, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.83 – 6.76 (m, 4H, Ar-H), 4.82 – 4.80 (m, 2H, OH), 4.07 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂), 2.26 – 2.00 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.07 – 1.88 (m, 4H, OCH₂(CH₂)₂CH₂CF₂), 1.88 – 1.78 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.58 – 1.44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.41 – 1.16 (m, 16H, OCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₂CH₃)

An 2.6 Synthese der hydrophilen Ketten 22.2 und 25

An 2.6.1 3,6,9,12,15,18,21-Heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat 22.2

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift

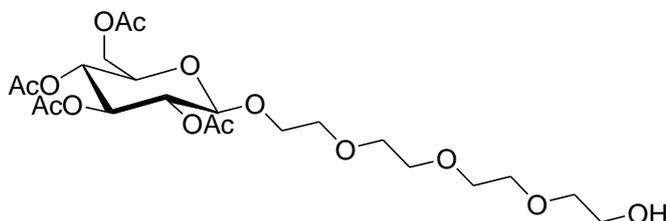


4.3.10.

Ansatz:	0.9 g (2.64 mmol)	3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxadocosan-1-ol
	0.23 g (4.01 mmol)	KOH
	0.56 g (2.94 mmol)	<i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid
	24 ml	THF
	3 ml	Wasser (dest.)
Reinigung:	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ /MeOH 10:0 → 10:0.3 V/V)	
Ausbeute:	720 mg (55 % d. Th.)	
Eigenschaften:	farbloses Öl	
Analytik:	C ₂₂ H ₃₈ O ₁₀ S	M = 494.60 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 – 7.74 (m, 2H, Ar-*H*), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.17 – 4.09 (m, 2H, SOCH₂), 3.68 – 3.64 (m, 2H), 3.64 – 3.56 (m, 18H), 3.55 (s, 4H), 3.52 (dd, *J* = 5.8, 3.7 Hz, 2H), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 2.42 (s, 3H, PhCH₃)

An 2.6.2 1-(11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid 24



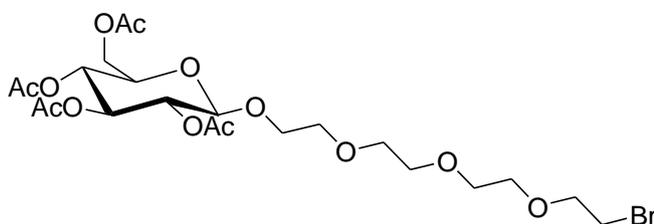
D-Glucosepentaacetat (2.00 g, 5.1 mmol) und Tetraethylenglycol (2.98 g, 15.4 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Methylenchlorid (50 ml) gelöst und das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von Bortrifluoridetherat (3.87 g, 30.7 mmol) im Argongegenstrom wird erst 15 Minuten bei 0 °C und anschließend noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 %ig, 300 ml, Gasentwicklung) gegeben und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid (je 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt mittels Flash-Chromatographie mit Essigester als Eluent.

Ausbeute:	1.2 g (45 % d. Th.)
Eigenschaften:	farbloses Öl

Analytik: $C_{22}H_{36}O_{14}$ M = 524.52 g/mol

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 5.18 (pt, $J = 9.5$ Hz, 1H, CH), 5.05 (pt, $J = 9.7$ Hz, 1H, CH), 4.96 (dd, $J = 9.6, 8.0$ Hz, 1H, CH), 4.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, OCHO), 4.23 (dd, $J = 12.3, 4.8$ Hz, 1H, OCH_2CH), 4.11 (dd, $J = 11.9, 2.8$ Hz, 1H, OCH_2CH), 3.95 – 3.88 (m, 1H, OCH_2CH), 3.86 – 3.55 (m, 16H, OCH_2CH_2), 2.52 (bs, 1H, OH), 2.06 (s, 3H, CH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3), 1.97 (s, 3H, CH_3)

An 2.6.3 1-(11-Bromo-3,6,9-trioxaundecyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid 25



1-(11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid **24** (1.2 g, 2.29 mmol) und Tetrabromkohlenstoff (0.91 g, 2.75 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in trockenem Methylenchlorid (30 ml) gelöst. Danach wird Triphenylphosphin (0.84 g, 3.21 mmol) zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Methylenchlorid (50 ml) verdünnt, die organische Phase zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die Reinigung erfolgt mittels Flash-Chromatographie mit Diethylether als Eluent und anschließender Säulenchromatographie mit Essigsäureethylester als Eluent.

Ausbeute: 250 mg (19 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: $C_{22}H_{35}BrO_{13}$ M = 587.42 g/mol

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 5.18 (pt, $J = 9.5$ Hz, 1H, CH), 5.06 (pt, $J = 9.7$ Hz, 1H, CH), 4.97 (dd, $J = 9.6, 8.0$ Hz, 1H, CH), 4.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, OCHO), 4.23 (dd, $J = 12.2, 4.7$ Hz, 1H, OCH_2CH), 4.12 (dd, $J = 12.3, 2.4$ Hz, 1H, OCH_2CH), 3.95 – 3.87 (m, 1H, OCH_2CH), 3.79 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2CH_2Br), 3.76 – 3.56 (m, 12H, OCH_2CH_2), 3.45 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_2Br), 2.06 (s, 3H, CH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3), 1.98 (s, 3H, CH_3)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit Anteil hatten.

Bei meinem Betreuer HERRN Prof. Dr. C. TSCHERSKE bedanke ich mich für die Überlassung dieses interessanten Themas, die allzeit gewährte Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen.

Für die Hilfestellung bei der Durchführung und Auswertung der Röntgenbeugungsuntersuchungen geht mein besonderer Dank an HERRN Dr. M. PREHM.

HERRN Prof. G. UNGAR (Universität Sheffield), X. ZENG, F. LIU et al. danke ich für die röntgenographischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlenquelle.

Bei HERRN Dr. D. STRÖHL und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren und bei Frau E. NEUBAUER für die Durchführung der differentialkalorimetrischen Untersuchungen. Mein Dank gilt außerdem FRAU S. TANNER für das Aufnehmen der HR-ESI-MS-Spektren.

Allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe danke ich für das tolle Arbeitsklima und die Unterstützung im teilweise recht stressigen Laboralltag.

Meinen Freunden danke ich für die Abwechslung vom Arbeitsalltag.

Meinem Freund Robert, meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für die Selbstverständlichkeit, mit der sie immer für mich da waren, wenn ich sie brauchte.

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN:

Name: Ebert
Vorname: Helgard
Geburtsdatum: 14.7.1984
Geburtsort: Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit: deutsch

SCHULE:

9/1991 – 07/1995 Besuch der Neumarktschule/ Halle (Saale)
9/1995 – 07/2004 Besuch des Thomas-Müntzer-Gymnasiums/ Halle (Saale)
6.07.2004 Abitur am Thomas-Müntzer-Gymnasium/ Trotha-Gymnasium „Hanns Eisler“/ Halle (Saale), Note: 1,0

STUDIUM:

10/2004 – 07/2009 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Vertiefung: Organische Chemie, Diplomarbeit: „Strukturvariationen an quarternären Blockmolekülen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Tschierske
01.10.2007 Abschluss des Basisstudiums Chemie (B.Sc.), Note: 1,0
30.07.2009 Abschluss als Diplom-Chemikerin, Note: 1,1
seit 09/2009 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Nat. Fak. II, Institut für Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Tschierske

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

„Transition between triangular and square tiling patterns in liquid-crystalline honeycombs formed by tetrathiophene-based bolaamphiphiles”; Cheng, Xiaohong; Gao, Hongfei; Tan, Xiaoping; Yang, Xueyan; Prehm, Marko; Ebert, Helgard; Tschierske, Carsten; *Chemical Science*, 2013, 4 (8), 3317-3331.

„Dithiophene based X-shaped bolaamphiphiles: liquid crystals with single wall honeycombs and geometric frustration“, Gao, Hongfei; Ye, Yafei; Kong, Leiyang; Cheng, Xiaohong; Prehm, Marko; Ebert, Helgard; Tschierske, Carsten; *Soft Matter*; 2012, 8 (42), 10921-10931.

„Self-Assembly of Imidazolium-Based Rodlike Ionic Liquid Crystals: Transition from Lamellar to Micellar Organization“, Cheng, Xiaohong; Bai, Xueqing; Jing, Shan; Ebert, Helgard; Prehm, Marko; Tschierske, Carsten; *Chemistry - A European Journal*; 2010; 16 (15), 4588-4601.

„Complex tiling patterns in liquid crystals”; Tschierske, C.; Nürnberger, C.; Ebert, H.; et al.; *Interface Focus*; 2 (5); 669-680.

Konferenzbeiträge

„Honeycomb-like mesophases formed by X-shaped bolaamphiphiles with oligo(phenylene-ethynylene) central core”; H. Ebert, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; Vortrag O45; 12th European Conference on Liquid Crystals; Rhodes (Greece); September 22th – 27th, 2013.

„Novel complex thermotropic and solvent swollen mesophases formed by X-shaped bolaamphiphiles with terphenyl rigid rod core”; H. Ebert, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; Vortrag 20, 40th Topical Meeting on Liquid Crystals; Paderborn (Germany); March 20th – 22th, 2013.

„Novel thermotropic and lyotropic mesophases formed by X-shaped bolaamphiphiles”; H. Ebert, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; Poster, 24th International Liquid Crystal Conference; Mainz (Germany); August 19th – 24th, 2012.

„Novel mesophases formed by X-shaped Bolaamphiphiles with Oligo(phenyleneethynylene) central core”, H. Ebert, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; Poster, 39th German Liquid Crystal Conference; Hamburg (Germany); March 30th – April 1st, 2011.

„Novel X-shaped bolaamphiphiles with two incompatible lateral chains”; H. Ebert, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske; Poster P11, 38th Topical Meeting on Liquid Crystals; Mainz (Germany); March 10th – 12th, 2010.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Helgard Ebert, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit wurde an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale), 21. 5. 2015



Helgard Ebert