

**Design π -konjugierter Stäbchen und deren Selbstorganisation:
kubische Mesophasen und spontaner Symmetriebruch**

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

Herr Dipl.-Chem. Christian Dressel
geboren am 20.04.1985 in Merseburg

Gutachter

1. Prof. Dr. C. Tschierske
2. Prof. Dr. W. Weigand

Halle (Saale), 1.10.2015

Abstract

Liquid crystal research offers an insight into the organization of molecules at the nanoscale. In the last decades mesomorphic materials established the well-known LC-Displays and may become further interest in the field of organic semiconductors. The investigation of bicontinuous cubic mesophases may provide a new approach in the use of organics in photovoltaic devices caused by their three dimensional charge carrier properties. Furthermore cubic mesophases are still a very “mysterious” LC-phase and presently under controversial discussions.

For this the main target of this work was the design and the investigation of new polycatenar mesogens with the ability to form thermotropic bicontinuous cubic mesophases. Therefore a series of novel symmetric and nonsymmetric thiophene-based molecules with a rigid aromatic core and more than two flexible terminal chains were synthesized. The designed structures were modified by changing the length of the π -conjugated units, the length and number of the attached chains, the functionalization between different parts of the molecules and the type of groups at the terminal rings. A variety of the obtained molecules especially highly nonsymmetric ones show bicontinuous cubics of the $Ia\bar{3}d$ and the $Im\bar{3}m$ space group, which were identified by polarization microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray-scattering.

In this characterization a strong influence of chirality on the formation of the cubic phases was observed. Thus it was found that all $Ia\bar{3}d$ phases are macroscopic achirale whereas all $Im\bar{3}m$ phases are macroscopic chiral depending on the helical twist in the 3D-networks of the cubics. The formation of chiral superstructures is explained by a dynamic separation of enantiomorphic conformers of achiral or chiral molecules. In some cases mirror-symmetry breaking also takes place spontaneously beside these cubic phases under formation of a second type of liquid with a cybotactic structure. This so called Iso₁^[*]-phase results from a novel process of chiral separation of chiral molecular conformers under thermodynamic equilibrium conditions in an autocatalytic process.

Hence this work provides new insights in the self-organization of molecules in liquid crystals and in the liquid states. The received details about molecular assembly of π -conjugated systems in cubic mesophases could also give an impulse on searching for new organic materials in photovoltaic applications. The novel chiral liquids could lead to a new view on mirror-symmetry breaking in prebiotic systems. Furthermore the spontaneous formation of homochiral domains may offer interesting applications e. g. in enantioselective synthesis, detection of chiral traces or as materials in photonic crystals.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Ordnungsprinzip flüssigkristalliner Systeme	1
1.2	Bikontinuierlich kubische Mesophasen als spezielle Flüssigkristalle.....	3
1.3	LC-Phasen als mögliche strukturbildende Elemente in organischen Solarzellen	9
1.4	Zielstellung.....	15
2	Synthese der Zielverbindungen	17
2.1	Synthese der Bithiophene A/B	17
2.2	Synthese der Oligothiophene C	20
2.3	Synthese der Benzo[c][1,2,5]thiadiazole D und Benzo[c][1,2,5]selenadiazole E	22
2.4	Synthese der 1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzole F	24
2.5	Synthese der 1,4-Bis(2-thienyl)benzole G	25
2.6	Synthese des Oxadiazols H3¹⁰/3¹⁰	25
2.7	Synthese der Biphenyle I	26
2.8	Abschließende Betrachtung	27
3	Mesophasenverhalten der Bithiophene A & B	29
3.1	Nomenklatur der Endverbindungen	29
3.2	Einfluss der Kettenanzahl in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster	31
3.3	Einfluss einer Längenvariation einer oder mehrerer Alkylketten	39
3.4	Kubische Mesophasen: ein Zwischenfazit	55
3.5	Einfluss des Substituententyps bei konstantem Substitutionsmuster	60
3.6	Einfluss einer Variation der Position eines Substituenten	68
3.7	Einfluss der Länge des rigiden aromatischen Parts.....	71
3.8	Einfluss der Verknüpfungseinheiten	75
3.9	Einfluss unterschiedlicher terminaler Ringe	82
3.10	Bithiophene mit voluminösen terminalen Ketten.....	83
3.10.1	Trikatene und tetrakatenare Bithiophene mit semiperfluorierten Ketten	83
3.10.2	Bithiophen A3¹⁰/1^{11Si} mit einem Carbosilansubstituenten.....	90
3.10.3	Bithiophen A3¹³/2¹⁰ mit verzweigten Ketten	91
3.10.4	Chirale Bithiophene.....	92
3.11	Bithiophene mit polaren Endgruppen	96
3.12	Abschließende Betrachtung	100

4	Mesophasenverhalten der Serien C–I	101
4.1	Eigenschaften der Oligothiophene C	101
4.2	Eigenschaften der Benzothiadiazole D und Benzoselenadiazole E	106
4.2.1	Einfluss S versus Se.....	106
4.2.2	Einfluss einer Variation des Kettenvolumens der Benzoselenadiazole E	108
4.2.3	Einfluss einer Variation des Substitutionsmusters der Benzoselenadiazole E ...	111
4.3	Weitere Variationen des π -konjugierten Grundgerüsts.....	113
4.4	Eigenschaften der Biphenyle I	117
4.5	Abschlussbetrachtung.....	119
5	Spontaner Symmetriebruch	121
5.1	Chirale Erkennung.....	121
5.2	Dynamischer Symmetriebruch in isotropen Flüssigkeiten und bikontinuierlich kubischen Mesophasen.....	124
5.3	Einfluss einer Konglomeratstruktur auf das Mesophasenverhalten	138
6	Ausgewählte Verbindungen als potentielle organische Halbleiter	145
7	Zusammenfassung	149
8	Experimenteller Teil	155
8.1	Allgemeine Bemerkungen	155
8.2	Chemikalien.....	156
8.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	158
8.4	Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen.....	160
8.4.1	5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophene A und B	160
8.4.2	Oligothiophene C	199
8.4.3	Benzo[c][1,2,5]thiadiazole D	203
8.4.4	Benzo[c][1,2,5]selenadiazole E	204
8.4.5	1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzole F	210
8.4.6	1,4-Bis(2-thienyl)benzole G	211
8.4.7	Oxadiazol H3 ¹⁰ / 3 ¹⁰	212
8.4.8	Biphenyle I	213
	Literaturverzeichnis	217
	Anhang	

Abkürzungen und Symbole

β	Neigungswinkel
θ	BRAGGwinkel
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
Φ	helikaler Twist in bikontinuierlich kubischen Mesophasen
χ	Azimutwinkel der zweidimensionalen Streuung
a_{cub}	kubischer Gitterparameter
a_{hex}	hexagonaler Gitterparameter
a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
CD	circular dichroism (Zirkulardichroismus)
d	Schichtabstand
DB	Doppelbrechung
DSC	differential scanning calorimetry (Differentialkalorimetrie)
h, k, l	MILLERSche Indizes
I	Intensität
ITO	indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
L_{max}	maximale Moleküllänge
n_{Zelle}	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle
OEt	Ethoxy
OMe	Methoxy
OSC	Organic solar cell (Organische Solarzelle)
PM	Polarisationsmikroskop
Smp	Schmelzpunkt
UK	Umkristallisation
ZE	Zentraleinheit
	gekreuzte Polarisatoren
	entkreuzte Polarisatoren; Drehung d. Analysators gegen den Uhrzeigersinn (–)
	entkreuzte Polarisatoren; Drehung des Analysators im Uhrzeigersinn (+)

Phasenbezeichnungen

Cr	kristalliner Aggregatzustand
Col	kolumnare LC-Phase
Cub _I	mizellar kubische Mesophase
Cub _V	bikontinuierlich kubische Mesophase
N	nematische LC-Phase
Sm	smektische LC-Phase

Cr'	Teilkristallisation
Col _{hex}	hexagonal kolumnare LC-Phase
Col _{obl}	schiefwinklig kolumnare LC-Phase
Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$	bikontinuierlich kubische Mesophase der Raumgruppe <i>Ia</i> $\bar{3}d$ (achiral)
Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$	bikontinuierlich kubische Mesophase der Raumgruppe <i>Im</i> $\bar{3}m$ achiraler Moleküle (chiral)
Cub [*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$	bikontinuierlich kubische Mesophase der Raumgruppe <i>Im</i> $\bar{3}m$ chiraler Moleküle (homochiral)
Iso ₁	achirale isotrope Flüssigkeit mit cybotaktischer Struktur
Iso ₂	achirale isotrope Flüssigkeit
Iso ₁ ^[*]	chirale isotrope Flüssigkeit mit Konglomeratstruktur achiraler Moleküle
Iso ₁ ^[*] _{glas}	glasartig erstarrte Iso ₁ ^[*] -Phase
Iso [*]	einheitlich homochirale isotrope Flüssigkeit chiraler Moleküle
M	unbekannte Mesophase (M ₁ ^{Tet} , M ₂ ^{Tet} , M ₃ , M ₄ , M ₅ , M _x ; siehe Abschnitt 3.4)
SmA	smektische LC-Phase ohne einheitliche Neigung der Moleküle
SmC	einheitlich geneigte smektische LC-Phase
Sm \bar{C}	modulierte SmC-Phase
Tet	tetragonale 3D-Phase

Substanz-/Chemikalienbezeichnungen

ANBC - <i>n</i>	4'- <i>n</i> -Alkoxy-3'-nitrobiphenyl-4-carbonsäuren
BABH- <i>n</i>	1,2-Bis-(4- <i>n</i> -alkoxybenzoyl)hydrazide
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
DCC	<i>N,N</i> '-Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EtOAc	Ethylacetat
4-HBB	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
2-TB	2-Thiophenboronsäurepinakolester
THF	Tetrahydrofuran

Die Erläuterung der Nomenklatur der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungsreihen **A–I** ist in Abschnitt 3.1 zu finden.

Alle Abkürzungen, die nur einmal Verwendung finden, sind an gegebener Stelle erklärt und hier nicht aufgeführt.

Einleitung und Motivation

1

Die Entwicklung des Lebens ist das Produkt einer zunehmenden Ordnung von Materie, beginnend beim Urknall über die Entstehung von Planeten bis hin zu äußerst komplexen biomolekularen Systemen wie unsere DNA. Diese Organisation von Molekülen ist nicht nur in hohem Maß faszinierend, sondern in ihrem Verständnis vielmehr auch zentraler Bestandteil interdisziplinärer Wissenschaftszweige und Grundvoraussetzung zahlreicher Entwicklungen. So haben sich auf der einen Seite Forschungsgebiete, wie das *flüssigkristalliner* Systeme, hervor getan, die die *Selbstorganisation* von Molekülen als zentralen Bestandteil innehaben. Auf der anderen Seite benötigen aber auch weitestgehend wirtschaftlich ausgerichtete Wissenschaftszweige, wie die im letzten Jahrhundert aufkommende *Photovoltaik*, das Grundverständnis zur Ordnung von Molekülen und Atomen auf kleinster Skala. Die fundamentale Frage nach der Entstehung des Lebens, wie aus einer mehrere Millionen Grad Celsius heißen Gaswolke letztendlich der menschliche Organismus hervorgehen konnte, und die nach einer in Zukunft möglichst sauberen Energiegewinnung haben also eines gemein: die grundlegenden Vorgänge bei der Ordnung der Moleküle und Atome in Nano-, Mikro- und Makrostrukturen.

1.1 Ordnungsprinzip flüssigkristalliner Systeme

Flüssigkristalline Systeme (*liquid crystal* LC) vereinen die periodischen Eigenschaften eines kristallinen Feststoffes mit der Fluidität einer Flüssigkeit, was zu einem gewissen Grad an Fernordnung bei gleichzeitiger Beweglichkeit der Moleküle führt. Die daraus resultierenden Eigenschaften sogenannter *Mesogene* (griech. *mésos* Mitte) machen diesen Zustand zu einem attraktiven Forschungsgegenstand, der mittlerweile über die klassischen Anwendungen in LC-Displays hinausgeht und beispielsweise in der Halbleitertechnik an Bedeutung gewinnen konnte¹⁻⁴. Hier werden vor allem die Selbstorganisation in geordneten Überstrukturen, die Fähigkeit zur Bildung homogener Filme sowie die Eigenschaft der Selbstheilung dieser Systeme zur Minimierung von strukturellen Defekten ausgenutzt.

Dabei ist flüssigkristallines Verhalten nicht auf wenige exklusive Moleküle beschränkt, vielmehr kann die Ausbildung solcher Mesophasen, Phasen zwischen dem hoch geordneten kristallinen und dem völlig ungeordneten flüssigen Zustand, bei einer Vielzahl unterschiedlichster Moleküle beobachtet werden. Trotz dieser enormen Bandbreite mesomorpher Materialien wird die Bildung flüssigkristalliner Phasen auf zwei grundlegende Konzepte zurückgeführt – die Anisometrie und die Amphiphilie. Aus der anisometrischen

Gestalt eines Moleküls, der unterschiedlichen Ausdehnung in verschiedene Raumrichtungen, ergeben sich in Abhängigkeit von der Ordnung unterschiedliche Beiträge an stabilisierenden Dispersionswechselwirkungen und destabilisierenden sterischen Abstoßungskräften. Hieraus geht eine bevorzugte Parallelausrichtung der Moleküle und damit verbunden eine Orientierungsfernordnung hervor. Mesophasen, die einzig eine Orientierungsfernordnung aufweisen, werden nematisch (N) genannt und von stäbchenförmigen (kalamitischen) oder scheibenförmigen (diskotischen) Mesogenen ausgebildet. Sind mesomorphe Moleküle jedoch aus zwei untereinander inkompatiblen Segmenten aufgebaut, können diese als amphiphile Mesogene aufgefasst werden und ihr flüssigkristallines Verhalten beruht nicht allein auf ihrer räumlichen Geometrie. In diesen Fällen tendieren die unverträglichen Molekülteile – aromatisch/aliphatisch, polar/unpolar, rigide/flexibel usw. – zu einer *Segregation* in Mikrodomänen von Segmenten ähnlicher zwischenmolekularer Wechselwirkungen (Mikrophasensegregation⁵⁻⁷), was zu einer zusätzlichen Ordnung innerhalb der LC-Aggregate führt. Die in diesen Phasen räumlich getrennten Kompartimente unterschiedlicher Molekülteile bilden Grenzflächen zwischen diesen Bereichen, die in ihrer Gestalt von den Volumenverhältnissen und den Strukturen der Nanodomänen abhängen. Durch die Anknüpfung aliphatischer Ketten an ein aromatisches Gerüst definierter Form kommt es somit zu einer Interaktion beider Effekte. Ein kalamitisches Mesogen mit endständigen Ketten, die etwa den gleichen Raumbedarf wie das aromatische Segment aufweisen, aggregieren infolge dessen vorzugsweise in Schichtstrukturen (smektisch, Sm). Dabei wird die weiterhin vorherrschende Parallelordnung durch Separation der aromatischen und der aliphatischen Molekülteile stabilisiert. Diese lamellaren Strukturen sind durch flache Grenzflächen charakterisiert. Hingegen bewirkt eine radiale Substitution mit mehreren Ketten an Diskoten eine stärkere Krümmung der Grenzflächen zwischen den Kompartimenten, woraus eine Anordnung in Säulen resultiert (kolumnar, Col). Auf diese Weise kooperieren die Formanisometrie und die Nanophasensegregation, was zu einer zusätzlichen Positionsfernordnung in einer (Sm) bzw. zwei (Col) Raumrichtungen führt (Abb. 1.1).

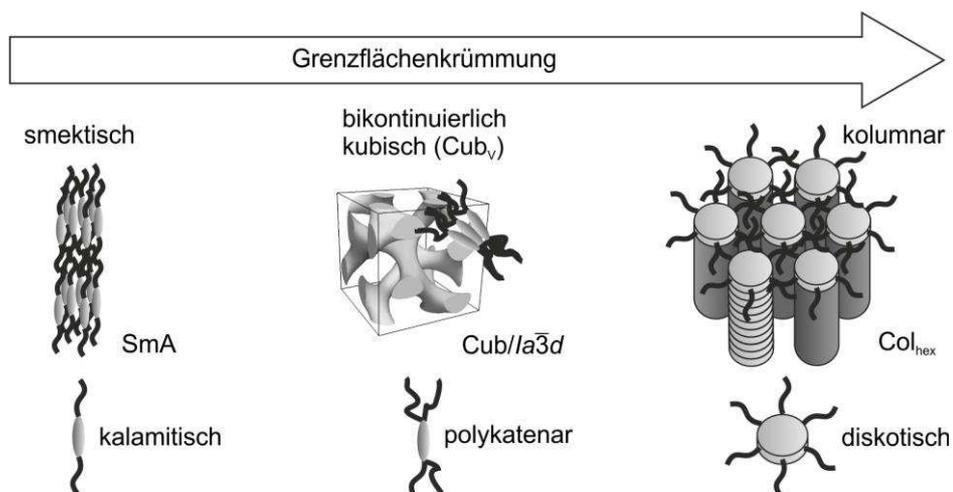


Abbildung 1.1 Sm-Cub_V-Col-Sequenz in Abhängigkeit von der Molekülgestalt und der daraus resultierenden Grenzflächenkrümmung.

Die Wissenschaft flüssigkristalliner Materialien umfasst ein vielschichtiges Repertoire verschiedener Systeme, die sich jedoch in ihren Grundzügen auf die beiden beschriebenen Effekte heruntertransformieren lassen. Grundsätzlich kann die Ausbildung von Mesophasen ausschließlich von der Temperatur (thermotrop) oder zusätzlich dazu von einem geeigneten Lösungsmittel (lyotrop) abhängig sein. Weiterhin brachten zahlreiche Strukturvariationen mannigfaltige Geometrien hervor, woraus u. a. brettartige (sanidische)⁸, polykatenare⁹⁻¹³, stern¹⁴- oder bananenförmige (*bent-core*)^{15,i} Moleküle hervorgingen. Werden diese Formen zusätzlich mit oben genannten aliphatischen Ketten, semiperfluorierten Ketten, polaren Gruppen oder Carbosilaneinheiten in unterschiedlichster Weise verknüpft, entsteht eine unerschöpfliche Quelle komplexer Strukturen, die die einfachen Schicht- oder Säulenordnungen übersteigen. Eine davon ist die von KUTSUMIZU als „a curious mesophase“ bezeichnete thermotrope kubische Mesophase¹⁹ (Cub, Abb. 1.1).

1.2 Bikontinuierlich kubische Mesophasen als spezielle Flüssigkristalle

Allgemein sind kubische Mesophasen durch eine dreidimensionale Gitterstruktur mit kubischer Symmetrie gekennzeichnet und führen so die klassische Definition des flüssigkristallinen Zustandes an den Rand ihrer Gültigkeit, da diese eine Periodizität in alle drei Raumrichtungen verbietet. Zudem besitzen kubische Mesophasen im Gegensatz zu allen anderen LC-Phasen isotrope physikalische Eigenschaften. Aufgrund einer fehlenden Fernordnung der Einzelmoleküle untereinander können aber auch diese als flüssigkristalline Phasen betrachtet werden. So resultieren aus Röntgenbeugungsexperimenten an kubischen Phasen lediglich im Kleinwinkelbereich scharfe BRAGG-Peaks, während im Weitwinkelbereich die für flüssigkristalline Phasen typische diffuse Streuung gefunden wird, die den mittleren Abstand zwischen den Molekülen kennzeichnet. Jedoch werden diese 3D-Phasen zur besseren Abgrenzung von „echten“ Flüssigkristallen, die anhand typischer doppelbrechender Texturbilder charakterisiert werden können und im Gegensatz zur hochviskosen²⁰ Cub-Phase eine hohe Fluidität aufweisen, in der Folge als Mesophasen bezeichnet (Abb. 1.2).

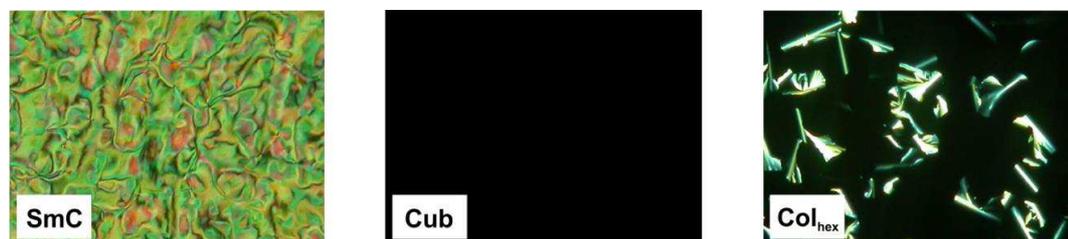


Abbildung 1.2 Charakteristische Texturbilder zwischen gekreuzten Polarisatoren polykatenarer Verbindungen dieser Arbeit. Während kubische Mesophasen optisch isotrop und hochviskos sind, zeigen LC-Phasen typische, stark doppelbrechende Texturen und sind fluid.

ⁱWenngleich VORLÄNDER bereits Anfang des 20. Jahrhunderts verschiedenste Molekülformen, darunter auch Scheiben und Bananenmoleküle, als mögliche Mesogene postulierte¹⁶ und untersuchte¹⁷, führte erst die Bestätigung kolumnarer Phasen diskotischer Moleküle durch CHANDRASEKHAR 1977¹⁸ zu einer intensiveren Untersuchung neuartiger Strukturen.

Mesophasen mit kubischer Symmetrie resultieren aus der Nanosegregation inkompatibler Molekülteile und können generell in zwei Klassen unterteilt werden: bikontinuierlich (Cub_V)^{19,21,22} und mizellar kubisch (Cub_I)^{23–25}, welche sowohl in lyotropen als auch in thermotropen Systemen gefunden werden. In der bikontinuierlichen Struktur bilden die räumlich getrennten Molekülteile zwei dreidimensionale Kontinua, welche durch eine Minimalfläche (infinite periodic minimal surface, IPMS²⁶) voneinander getrennt sind. Solch eine Minimalfläche ist eine Fläche im Raum, deren durchschnittliche Krümmung zwischen den flachen Grenzflächen der lamellaren und den zylindrischen Grenzflächen in kolumnaren Strukturen liegt (Abb. 1.1). Es verwundert somit nicht, dass die Cub_V -Phase sowohl in thermotropen^{10–13,23,27} als auch in lyotropen^{23,28,29} Systemen zumeist in einer $\text{Sm-Cub}_V\text{-Col}$ -Sequenz vorzufinden sind. Dabei werden die Raumgruppen $Ia\bar{3}d$, $Im\bar{3}m$ und $Pn\bar{3}m$ unterschieden. Hingegen besteht die diskontinuierliche Form aus Mizellaggregaten, in denen einer der separierten Komponenten den Innenraum der Mizelle ausfüllt, die andere Komponente bildet ein Kontinuum zwischen diesen sphärischen Assoziaten. Die unterschiedlichen kubischen Anordnungen der Mizellen führen zu einem innenzentrierten ($Im\bar{3}m$), flächenzentrierten ($Fm\bar{3}m$) oder komplexeren $Pm\bar{3}n$ -Gitter (Abb. 1.3).

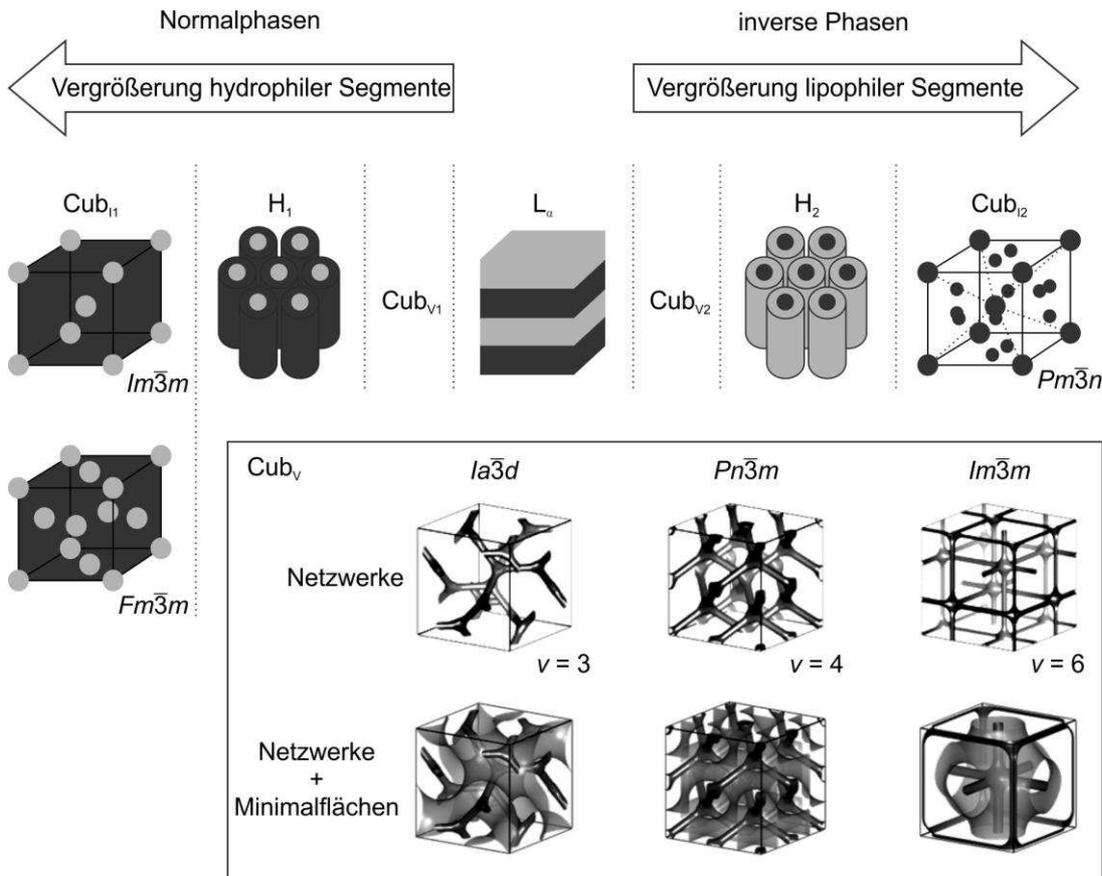


Abbildung 1.3 Allgemeine Phasensequenz $I_1-H_1-V_1-L_a-V_2-H_2-I_2$ amphiphiler Moleküle²⁸; polare Bereiche sind dunkel, unpolare Bereiche hell dargestellt, die Indices 1 (normal) und 2 (invers) geben die Art der Phasen an. L_a = lamellar; $H_{1,2}$ = hexagonal kolumnar; $\text{Cub}_{V1,2}$ = bikontinuierlich kubische Phasen $Ia\bar{3}d$, $Im\bar{3}m$ und $Pn\bar{3}m$, dargestellt sind die Netzwerke und die dazugehörigen Minimalflächen³⁰; $\text{Cub}_{I1,2}$ = mizellar kubische Phasen mit den Raumgruppen $Im\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$ und $Pm\bar{3}n$.

Obwohl kubische Mesophasen bereits für wasserstoffverbrückte Dimere der 4'-*n*-Alkoxy-3'-nitrophenyl-4-carbonsäuren (ANBC-*n*, Abb. 1.4) von GRAY et al. im Jahr 1957 entdeckt wurden, war ihre Struktur hier zunächst unbekannt^{31,32}. Fortschritte, die zur Aufklärung dieser neuen Phasen führten, waren vorzugsweise auf dem Gebiet der lyotropen Systeme zu finden³³. In Tensiden oder Lipiden führt die Segregation unterschiedlich großer polarer und unpolarer Molekülsegmente in Abhängigkeit eines geeigneten polaren Lösungsmittels (z. B. Wasser) und der Temperatur zur Ausbildung einer Mesophase, die durch die Stärke der Grenzflächenkrümmung zwischen diesen Nanodomänen gekennzeichnet ist. Von den flachen Grenzflächen der lamellaren Phasen (L_α) werden infolge einer Erhöhung oder Reduzierung der Amphiphilkonzentration und einer damit verbundenen Veränderung der Grenzflächenkrümmung die bikontinuierlich kubischen Strukturen (V_1 und V_2), die kolumnaren Phasen (H_1 und H_2) und schließlich die mizellar kubischen Phasen (I_1 und I_2) durchlaufen. Dabei geben die Indices 1 und 2 die Art der Krümmung an: eine Krümmung in Richtung der hydrophoben Bereiche wird als positiv bezeichnet (1), Phasen mit negativer Krümmung erhalten den Index 2. So ergibt sich schließlich eine Phasenabfolge $I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2$. Diese Sequenz lässt sich ebenso in reinen Amphiphilen aus polaren und unpolaren Molekülteilen beobachten und zeigt die untrennbare Verknüpfung zwischen Molekülstruktur (Größe der inkompatiblen Segmente) und Mesophasenverhalten infolge der Mikrophasensegregation³⁴ (Abb. 1.3).

Ändert sich mit den unterschiedlich großen Teilvolumina der unverträglichen Molekülteile auch die räumliche Ausdehnung der Moleküle, wird der Einfluss der Geometrie anhand eines mittlerweile breiten Spektrums an Verbindungen mannigfacher Bauweisen verdeutlicht (Abb. 1.4). Wie bereits in Abschnitt 1.1 aufgezeigt, aggregieren stäbchenförmige Moleküle vorzugsweise in Schichtstrukturen, allerdings zeigen die homologen Reihen der Biphenylcarbonsäuren ANBC-*n* (**1.1**)^{21,31,32,35} und der Hydrazide BABH-*n* (**1.2**)^{21,36-38} neben smektischen Phasen auch Cub_V -Phasen. Charakteristisch für diese Serien ist die Möglichkeit zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken. Auch für scheibenförmige Mesogene sind wenige Beispiele kubischer Phasen bekannt, z. B. bilden die Imidazoliumsalze **1.7** neben kolumnaren Phasen auch bikontinuierliche Cub -Phasen aus^{39,40}. Dendritische Moleküle (griech. *Dendron* Baum) sind ebenfalls zur Ausbildung thermotroper kubischer Phasen befähigt. Hier werden in erster Linie mizellar kubische Phasen gefunden⁴¹ (**1.9**)⁴². Auch das 3,4,5-Trialkoxybenzoyl-*N*-methylglucamid **1.4** von TSCHERSKE et al., das erste Beispiel thermotroper mizellar kubischer Phasen, erinnert an die Geometrie eines Minidendrons (G1-Dendron) und bildet ebenfalls den Cub_I -Typ aus; die 3,4- und 4-substituierten Analoga hingegen kolumnare bzw. lamellare Strukturen²⁵. Ebenso bilden polykatenare Verbindungen neben smektischen und kolumnaren Phasen kubische Mesophasen aus, allerdings fast ausschließlich den bikontinuierlichen Typ (**1.10–1.13**, Abb. 1.4)¹⁰⁻¹³. Lediglich die sechskettigen Oligothiophene **1.13** zeigen eine Cub_I -Phase⁴³.

Polykatenare Moleküle (lat. *catena* Kette) erwachsen aus einem vermehrten Interesse an strukturell neuartigen Mesogenen und sind durch ein stäbchenförmiges, aromatisches Grundgerüst und mindestens drei terminalen, flexiblen Ketten charakterisiert. Eine

schrittweise Variierung der endständigen Ketten in Anzahl, Länge und Substitutionsmuster an stäbchenförmigen Molekülen führt zu einer sukzessiven Veränderung des Volumens dieses Molekülsegmentes, wodurch die Grenzflächen stufenweise stärker gekrümmt werden und so eine Brücke zwischen den lamellaren Strukturen klassischer Kalamiten und den kolumnaren Phasen diskotischer Moleküle geschlagen wurde (Abb. 1.1). Im Zuge dessen konnten für zahlreiche polykatenare Mesogene, wie auch bei sogenannten Schwabenschwanzverbindungen (*double-swallow-tailed*^{44,45}, **1.12**), thermotrope bikontinuierlich kubische Mesophasen gefunden werden. Die Entdeckung dieser Materialien führte zu einer häufigeren Beobachtung der Cub_V-Phasen und es wurden allgemeine Struktur/Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet^{11,12,46}. Daraus konnte ein umfassenderes Verständnis für diese 3D-Phasen gewonnen werden. Aus diesem Grund waren diese Strukturtypen prädestiniert auf der Suche nach Mesogenen mit bikontinuierlich kubischen Phasen, was ein übergeordnetes Ziel dieser Arbeit darstellte.

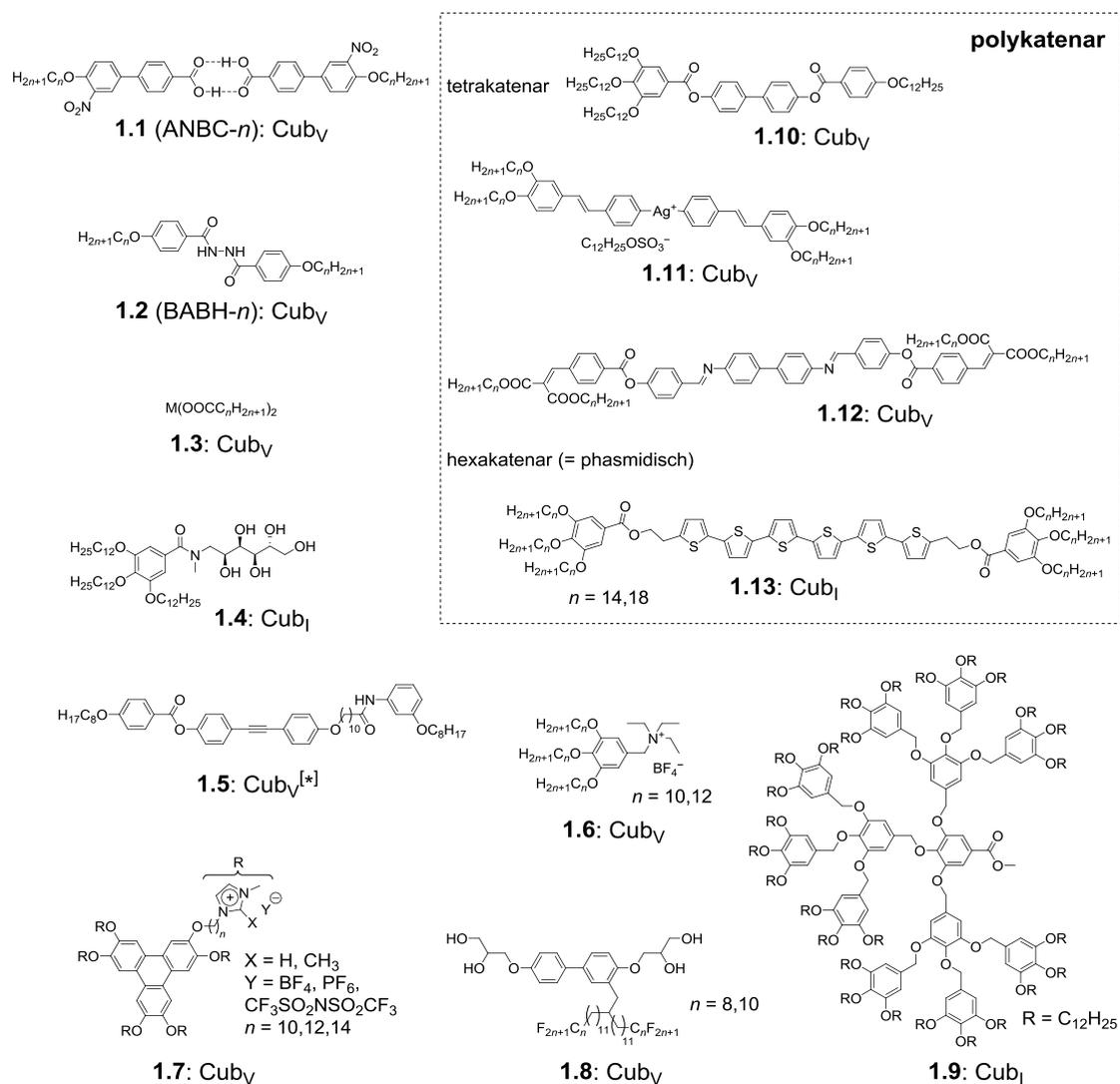


Abbildung 1.4 Ausgewählte Verbindungen mit thermotropen kubischen Mesophasen^{19,21,22}; **1.1**^{31,32,35}; **1.2**^{36–38}; **1.3**^{47,48}; **1.4**²⁵; **1.5**⁴⁹; **1.6**⁵⁰; **1.7**^{39,40}; **1.8**⁵¹; **1.9**⁴²; **1.10**^{12,52}; **1.11**⁵³; **1.12**^{44,45}; **1.13**⁴³.

In diesen bikontinuierlichen Strukturen teilt eine Minimalfläche das Volumen in zwei Teilräume: das Gerüst aus verzweigten Säulen, die interpenetrierende Netzwerke bilden und das Kontinuum. Dabei füllen in kubischen Phasen polykatenarer Moleküle die aromatischen Segmente die Netzwerke. Die endständigen aliphatischen Ketten bilden hingegen das Kontinuum zwischen diesen Netzwerken⁵⁴. Die drei Gitter der Raumgruppen $Ia\bar{3}d$, $Im\bar{3}m$ und $Pn\bar{3}m$ unterscheiden sich bezüglich der Art dieser Minimalfläche sowie der Valenz (ν) der Verzweigung der Säulen in den einzelnen Netzwerken. Im $Ia\bar{3}d$ -Typ, die in thermotropen Systemen häufigste der drei kubischen Strukturen, werden zwei Netzwerke durch SCHOENS Gyroid-Grenzfläche⁵⁵ getrennt. Die dazugehörigen Netzwerke bestehen aus Säulen mit dreifacher Verzweigung ($\nu = 3$) an den Knotenpunkten der Netzwerke (Abb. 1.3). In den Strukturen mit $Pn\bar{3}m$ - und $Im\bar{3}m$ -Symmetrie werden die Netzwerke durch die SCHWARZ' D-Minimalfläche bzw. SCHWARZ' P-Minimalfläche voneinander getrennt. Dabei laufen in der $Pn\bar{3}m$ -Struktur in den Knoten der Netzwerke vier ($\nu = 4$) und in der $Im\bar{3}m$ -Struktur sechs Säulen in einem Punkt zusammen (Abb. 1.3). In lyotropen Systemen werden alle drei Phasentypen gefunden. In thermotropen, wasserfreien Systemen dominiert die $Ia\bar{3}d$ -Phase bei flexiblen keilförmigen und dendritischen Mesogenen. Für Mesogene mit stäbchenförmigen Segmenten werden neben der $Ia\bar{3}d$ -Phase auch $Im\bar{3}m$ -Phasen gefunden⁵⁶. Die $Pn\bar{3}m$ -Struktur wird fast ausschließlich in lyotropen Systemen und bei scheibenförmigen Molekülen⁵⁷ beobachtet und wird daher im Weiteren nicht näher diskutiert.

Während die Doppel-Gyroid-Struktur ($Ia\bar{3}d$) in thermotropen Systemen der in lyotropen Systemen entspricht, wird für den $Im\bar{3}m$ -Typ keineswegs die in Abbildung 1.3 gezeigte Struktur beobachtet, da die ermittelten Gitterparameter (a_{cub}) wesentlich höher liegen als für diesen Fall zu vermuten wäre. Vor diesem Hintergrund wurden drei verschiedene alternative Strukturen vorgeschlagen und diskutiert, was jedoch bisher zu keiner endgültigen Auflösung dieser Problematik führte. In dem von LEVELUT und CLERC⁵⁸ vorgeschlagenen und nahezu zeitgleich von KUTSUMIZU⁵⁹ und SAITO⁶⁰ erweiterten Modell wird der Raum durch zwei Minimalflächen in unterschiedlich große Teilvolumina geteilt (Abb. 1.5a). Dieses Modell ist jedoch nicht mit den aus Röntgenexperimenten erhaltenen Elektronendichteverteilungen vereinbar und muss folglich ausgeschlossen werden. Die weiteren Modelle wurden auf der Grundlage der experimentell erhaltenen Elektronendichteverteilungen abgeleitet und sind somit prinzipiell beide möglich. Dem Modell von UNGAR et al. liegt eine trikontinuierliche Struktur aus drei Netzwerken zugrunde^{61,62}. Dabei ist das mittlere der drei Netzwerke analog der $Ia\bar{3}d$ -Struktur durch Dreierverzweigungen charakterisiert und kann annähernd durch eine P-Minimalfläche beschrieben werden. Hingegen sind das innere und das äußere Netzwerk dazu unterschiedlich, jedoch zueinander identisch und gegeneinander versetzt. Ferner beinhalten diese Netzwerke, welche nicht mehr durch die P-Minimalfläche beschrieben werden können, Oktaeder, die jeweils aus 12 Segmenten aufgebaut sind und das Zentrum bzw. die Ecken einer Elementarzelle besetzen (Abb. 1.5b). Das Modell von KUTSUMIZU et al. ist aus einem dreifach verzweigen Netzwerk und daran angrenzenden sphärischen Vesikeln aufgebaut. Die Grenzfläche zwischen den Vesikeln und dem Netzwerk kann näherungsweise durch eine P-Minimalfläche beschrieben werden (Abb. 1.5c)⁶³.

Eine naheliegende Erklärung für das Fehlen der „klassischen“ $Pn\bar{3}m$ - und $Im\bar{3}m$ -Strukturen bei Molekülen mit stäbchenförmigen Segmenten ist eine erschwerte Packung der Moleküle in den Knotenpunkten. Es bleibt festzuhalten, dass in thermotropen Systemen von den beiden häufigsten bikontinuierlich kubischen Strukturen nur der $Ia\bar{3}d$ -Typ der in Abbildung 1.3 dargestellten einfachen Form entspricht. Die komplexere $Im\bar{3}m$ -Struktur wirft dahingehend weitere Fragen auf, die auch durch die beiden diskutierten möglichen Modelle nicht ausgeräumt werden und die tatsächlich vorliegenden Strukturen Modifikationen dieser Modelle darstellen oder gänzlich anders geartet sein können. Ungewissheit besteht vor allem in der Packung der Moleküle innerhalb der Netzwerke, vorzugsweise an den Knotenpunkten, was ein allgemeines Verständnis dieser Strukturen erschwert. Ein diesbezüglich fundierter Kenntnisstand ist jedoch nicht nur aus rein wissenschaftlicher Sicht, sondern vielmehr auch in Hinblick auf mögliche Anwendungen bikontinuierlich kubischer Mesophasen von elementarer Bedeutung.

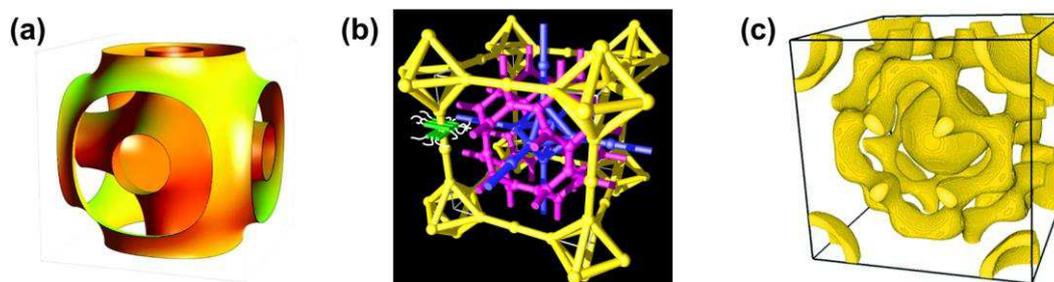


Abbildung 1.5 Unterschiedliche Modelle der $Im\bar{3}m$ -Struktur in bikontinuierlich kubischen Phasen stäbchenförmiger und polykatenerer Moleküle. (a) und (c) wiedergegeben aus Lit.⁶³, Copyright 2002 American Chemical Society und (b) wiedergegeben aus Lit.⁶¹, Copyright 2005 Nature Publishing Group. Einzelne Moleküle sind hier in Form grüner Stäbchen schematisch dargestellt.

Eine interessante Entdeckung ist das bisher einzige Beispiel spontaner Chiralität innerhalb einer kubischen Phase achiraler Moleküle **1.5** ($Cub_V^{[*]}$, Abb. 1.4). KISHIKAWA et al. nutzen das Polarisationsmikroskop unter Verwendung eines leicht aus der 90° -Stellung ($\pm 5^\circ$) gedrehten Analysators als Polarimeter und konnten so chirale Domänen entgegengesetzter Händigkeit in Form unterschiedlich heller Bereiche sichtbar machen⁴⁹. Die Autoren schlugen eine Anordnung der Moleküle in einer helikalen Überstruktur vor, die infolge der reduzierten Beweglichkeit der Moleküle innerhalb dieser 3D-Phase und intermolekularen Wasserstoffbrücken ermöglicht wird und so als Ursache für die makroskopische Chiralität betrachtet wurde. Neben der Tatsache des bislang ungeklärten Strukturtyps dieser kubischen Phase limitiert auch hier das Verständnis über die Ordnung der Moleküle innerhalb der 3D-Gitter eine weiterführende Argumentation. Zwei weitere Beispiele optisch aktiver Cub_V -Phasen beschränken sich auf chirale Moleküle, wobei in beiden Fällen eine $Im\bar{3}m$ -Struktur vermutet wird^{37,64,i}. Allgemein scheint die Chiralität einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung

ⁱDie Raumgruppe $Im\bar{3}m$ ist aufgrund der vorhandenen Spiegelebenen prinzipiell achiral. Da sich Röntgenuntersuchungen jedoch auf Elektronendichteverteilungen beziehen und diese nicht durch die Chiralität der Moleküle beeinflusst wird, kann die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ auch für kubische Phasen chiraler Moleküle verwendet werden.

bikontinuierlich kubischer Mesophasen zu haben. So kann bei der Verwendung optisch aktiver Moleküle in Abhängigkeit von der Enantiomerenreinheit ein unterschiedliches Mesophasenverhalten auftreten, wobei tendenziell mit zunehmender optischen Reinheit vor allem tetragonale 3D-Phasen (Tet) gefunden werden⁶⁵⁻⁶⁸. Die Diskussion der Effekte chiraler Einflüsse auf kubische Phasen könnte auch vor dem Hintergrund einer möglichen Verwendung bikontinuierlich kubischer Phasen als photonische Kristalle interessant sein^{69,70}.

Ihre 3D-Periodizität macht diese kubischen Mesophasen zu speziellen und in hohem Maße interessanten selbstorganisierenden Systemen für mögliche Template^{71,72} oder selektive Membranen⁷³. Zudem nutzten KATO et al. die bikontinuierliche Struktur als 3D-Ionenleiter und konnten für die Ammoniumsalze **1.6** (Abb. 1.4) eine erhöhte Ionenleitfähigkeit in *Cub/1a $\bar{3}d$* -Phasen gegenüber nicht orientierten kolumnaren Phasen finden⁵⁰. Somit könnten die Strukturen aus interpenetrierenden Netzwerke ebenfalls als organische elektrische Leiter prädestiniert sein, wenngleich zur Anwendung kubischer Phasen für diesen Zweck vergleichsweise wenige Arbeiten publiziert wurden^{40,74}.

1.3 LC-Phasen als mögliche strukturbildende Elemente in organischen Solarzellen

Die Erschließung alternativer Energieressourcen stellt eine eminente Herausforderung aktueller interdisziplinärer Forschung dar und ist das logische Resultat eines weltweit steigenden Energiebedarfs in Kombination negativer Umwelteinflüsse fossiler Quellen und deren sinkende Verfügbarkeit. Sonnenenergie als unbegrenzt auf der Erde verfügbare Energiequelle stellt dabei eine vielversprechende Alternative dar. Die Erzeugung elektrischen Stroms mithilfe von Solarzellen ist nicht nur ein faszinierender Prozess, sondern hat sich mittlerweile zu einem eigenständigen Forschungsfeld, der Photovoltaik (PV), entwickelt. So gibt es seit der Entdeckung des äußeren photoelektrischen Effekts durch BECQUEREL im Jahr 1839 heute finanziell erschwingliche Si-basierte Solarmodule.

Organische Moleküle haben sich in der Halbleitertechnik beispielsweise als Materialien für organische Feldeffekttransistoren (Organic field effect transistors, OFET)⁷⁵ und organischen Leuchtdioden (Organic light emitting diodes, OLED)⁷⁶ etabliert und finden vermehrt Anwendung als Materialien organischer Solarzellen (Organic solar cells, OSC)^{77,78}. Seit der ersten organischen Monoschichtszelle, die aus einem kristallinen Film aus Chlorophyll-a zwischen zwei Elektroden aufgebaut war⁷⁹, hat sich mittlerweile eine Vielzahl an Molekülen mit einem ausgedehnten π -System etabliert. Über das Design dieser organischen Materialien können zahlreiche Parameter wie die Löslichkeit, das Absorptionsprofil, die Stabilität oder die elektronische Eigenschaften gesteuert werden. Derartige gezielte strukturelle Eingriffe demonstrieren einen entscheidenden Vorteil solcher Moleküle. Hierzu zählen in erster Linie Oligomere, basierend auf kondensierten Ringsystemen oder Oligothiophenen und davon abgeleitete Polymere (Abb. 1.6).

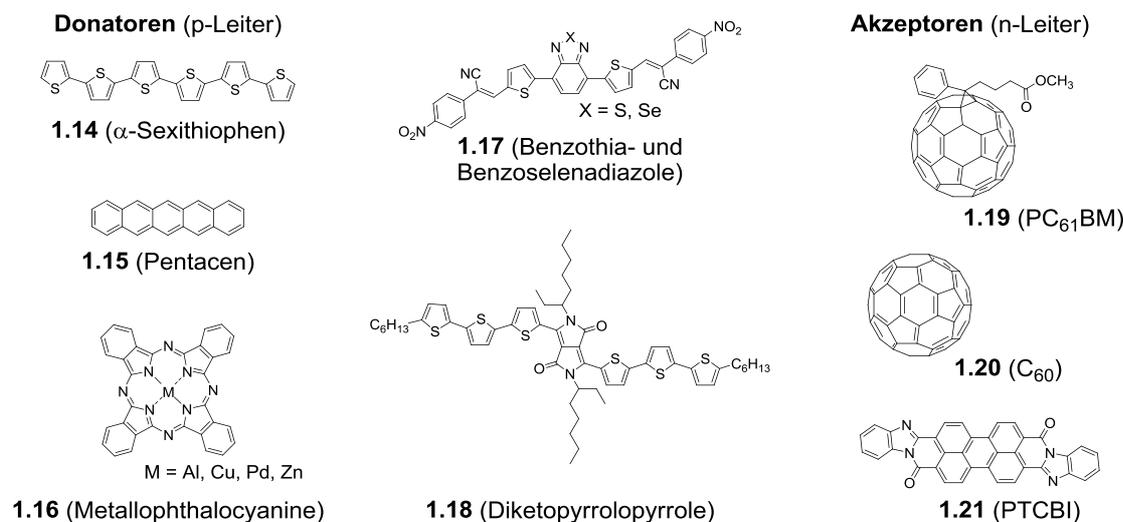


Abbildung 1.6 Übersicht einiger in photovoltaischen Systemen als Donatoren oder Akzeptoren getestete niedermolekulare Verbindungen; entnommen aus dem Übersichtartikel⁷⁷; für Beispiele polymerer Moleküle siehe Abbildung 1.8 sowie weitere Referenzen^{80–82}.

Die Funktionsweise einer OSC unterscheidet sich grundlegend von der in klassischen anorganischen Modulen. Während in derartigen Zellen die Ladungsträger nach Lichtanregung direkt zur Verfügung stehen und nach Transport zu den Elektroden zum Photostrom beitragen, werden in organischen Molekülen zunächst Exzitonen gebildet. Diese durch Coulomb-Wechselwirkungen gebundenen Elektronen-Loch-Paare müssen in der Folge in die freien Ladungsträger dissoziieren⁸³. Die dafür benötigte Energie überschreitet jedoch die des absorbierten Sonnenlichtes. Eine Möglichkeit zur Überwindung dieser Energiebarriere besteht in Zellen, in denen Donor- (D; Abb. 1.6, **1.14–1.16**) und Akzeptormaterialien (A; Abb. 1.6, **1.19–1.21**) eine lokale Potentialdifferenz schaffen, die es ermöglichen kann, die Ladungen zu separieren. Im einfachsten Fall können diese Prozesse durch Kontakt einer Donor- und einer Akzeptorschicht in sogenannten planaren Heteroübergangs-Solarzellen (Planar-heterojunction, PHJ) realisiert werden (Abb. 1.7a).

Dabei kann die Funktionsweise einer OSC in vier elementare Teilschritte zerlegt werden:

- (1) Die Wechselwirkung eines Photons mit einem Donormolekül führt zur Generierung eines Exzitons, was zunächst in der Donorschicht lokalisiert ist.
- (2) Diffusion des Exzitons an die aktive D–A-Schicht.
- (3) Dissoziation des Exzitons in ein Elektron-Loch-Paar.
- (4) Transport der freien Ladungsträger durch die Donor- bzw. Akzeptorschicht zu den Elektroden.

Wenngleich die einzelnen Abläufe zum jetzigen Stand der Forschung nicht gänzlich verstanden sind, kann die Effektivität einer organischen Solarzelle als ein Zusammenwirken aller Teilschritte aufgefasst werden und sowohl durch die strukturellen Eigenschaften der eingesetzten organischen Moleküle als auch die Architektur des Solarmoduls beeinflusst

werden. Die Moleküle per se bestimmen beispielsweise maßgeblich das Absorptionsprofil des Donors (*bandgab*, Schritt 1) oder die Differenz der Energien des HOMOs des Donors und des LUMOs des Akzeptors und somit die Effektivität der Ladungsträgerseparation (Schritt 3). Diese ist wiederum von der verfügbaren Fläche der aktiven D–A-Schicht abhängig, die in einer planaren Bauweise vergleichsweise gering ist. Ferner können lediglich die Exzitonen dissoziieren, die innerhalb der Diffusionslänge L_D zur aktiven D–A-Schicht erzeugt werden (Schritt 2). Im Zuge dessen haben sich neben der planaren Bauweisen zwei weitere Architekturen aufgetan: die Bulk-Heteroübergangs-Solarzellen (Bulk-heterojunction, BHJ; Abb. 1.7b) und die geordneten Heteroübergangs-Zellen (Ordered-heterojunction, OHJ; Abb. 1.7c). In beiden Systemen durchdringen sich Donor- und Akzeptorbereiche und vergrößern so zum einen die für die Exzitonendissoziation erforderliche Grenzschicht. Zum anderen werden die Wegstrecken zu diesen aktiven Bereichen verringert. Exzitonen besitzen in organischen Molekülen aufgrund ihrer hohen Dissoziationsenergie eine sehr geringe Lebensdauer, sodass ausschließlich für Exzitonen, die innerhalb eines Abstandes $L_D \sim 1\text{--}10\text{ nm}$ die aktive D–A-Schicht erreichen können, eine Möglichkeit zur Dissoziation in freie Ladungsträger besteht⁷⁸. In einer BHJ-Solarzellen wird durch die ungeordnete „bulk“-Struktur eine sehr große aktive Grenzschicht geschaffen, jedoch steht diesem zumeist ein langer Weg durch die Netzwerke zu den Elektroden einer effektiven Nutzung entgegen. Zudem birgt diese Morphologie den Nachteil, dass die Struktur schwer steuerbar ist und isolierte Areale als Fallen für Ladungsträger fungieren und so den Wirkungsgrad der Zelle senken (Abb. 1.7b). Durch Vorgabe einer Struktur der Domänen werden geordnete OHJ-Solarzellen erhalten, die keinerlei solcher Inseln enthalten und in denen die Ladungsträger auf direktem Weg zu den Elektroden gelangen (Abb. 1.7c)^{84,85}.

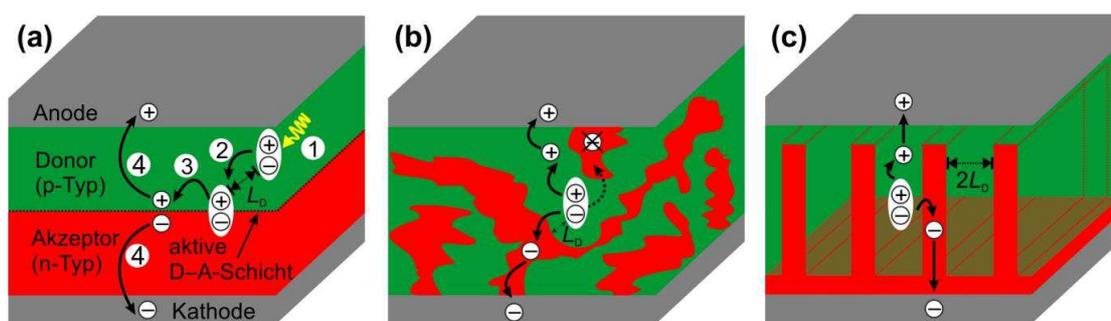


Abbildung 1.7 Mögliche Architekturen organischer Solarzellen. (a) Bauweise einer planaren Heteroübergangssolarzelle (PHJ) sowie die schematische Darstellung grundlegender photoelektrischer Abläufe in einer OSC. (b) BHJ-Solarzelle mit ungeordneten Bereichen aus Donor- und Akzeptormaterial. (c) Idealierte OHJ-Solarzelle mit geordneter Struktur.

Neben der makroskopischen Struktur der Solarzelle ist auch die Mikrostruktur innerhalb der Donor- bzw. Akzeptordomänen entscheidend, da die Ladungsträger möglichst schnell und verlustfrei zu den entsprechenden Elektroden transportiert werden müssen. Ein Maß für die Beweglichkeit der Elektronen und Löcher ist die Ladungsträgermobilität ($\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Im Gegensatz zur klassischen Siliziumsolarzelle, wo die Leitung der Ladungsträger in alle drei Raumrichtungen durch direkte Übertragung erfolgt, besteht in organischen Molekülen

lediglich eine Beweglichkeit entlang des delokalisierten π -Elektronensystems. Der Transport zwischen den Halbleitermolekülen wird zumeist anhand eines thermisch angeregten *hopping process*, dem „Hüpfen“ der Ladungsträger von Molekül zu Molekül, beschrieben. Daneben werden aber auch andere Modelle, wie das einer delokalisierten Bandstruktur, diskutiert¹. Unabhängig davon erfordert eine optimale Ladungsträgermobilität eine hohe Ordnung und eine dichte Packung der π -Systeme untereinander, woraus eine größere Überlappung der π -Orbitale resultiert. So werden für Pentacen in Abhängigkeit von der Kristallform höchst unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten gefunden⁸⁶. In einem homogenen Kristallgitter beträgt diese $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, in zweikristallinem Pentacen $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und in amorphem Pentacen $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dabei kann der Ordnungsgrad der Moleküle über die Herstellungsmethode⁸⁷ gesteuert werden, was einen hohen Arbeitsaufwand und ein fundiertes Know-how voraussetzt. Auch die elektronischen Eigenschaften des Polymeren **1.22** (P3HT, Abb. 1.8a) zeigen eine starke Anhängigkeit von der mikrokristallinen Struktur, welche ebenfalls maßgeblich über die Herstellungsprozedur beeinflusst werden kann⁸⁰. Eine Variation der polymeren Struktur, z. B. in den thienothiophen-basierten Polymeren **1.23** (PBTTT, Abb. 1.8a) realisiert, führt zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase SmX. Ein Durchlaufen dieser Mesophase ermöglicht die gezielte Packung der π -Gerüste (Abb. 1.8b), woraus eine höhere und besser steuerbare Ordnung im kristallinen Zustand resultiert. Auf diese Weise können die Ladungsträgermobilitäten um den Faktor 10 auf $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ erhöht werden³. Weiterhin konnte durch den Einsatz eines polymerisierbaren nematischen Mesogens die Herstellung definierter vertikaler Donor- und Akzeptorbereiche realisiert werden, vergleichbar mit denen in OHJ-Zellen⁸⁸. Diese Beispiele stellen die Möglichkeit zur Verwendung selbstorganisierender Systeme zur Ausbildung hochgeordneter Mikro- bzw. Makrostrukturen als einen vielversprechenden Ansatz in der organischen Halbleitertechnik heraus und liefern eine interessante Alternative zu anorganisch oder organisch kristallinen Materialien.

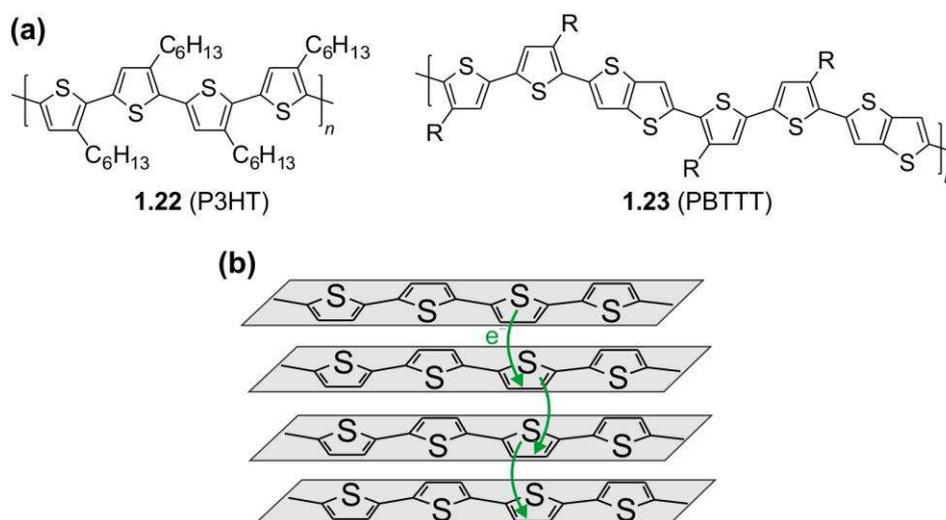


Abbildung 1.8 Polymere als organische Halbleiter. (a) Chemische Strukturen der halbleitenden Polymere Poly(3-hexylthiophen) P3HT (**1.22**) und Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen) PBTTT (**1.23**). (b) Schematische Darstellung der lamellaren Packung in mikrokristallinem P3HT⁸⁹.

Die im vorigen Abschnitt beleuchteten flüssigkristallinen Systeme, die einen hohen Grad an Ordnung mit einem gewissen Maß an Mobilität der Moleküle vereinen, besitzen u. a. die Fähigkeiten Strukturdefekte auszubessern oder sich spontan zwischen den Elektroden zu orientieren. Die ermittelten Ladungsträgermobilitäten solcher Materialien liegen dabei typischerweise in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und sind somit zwischen denen amorpher Feststoffe und Kristallen einzuordnen⁹⁰. Das in Abschnitt 1.1 erläuterte Prinzip der Mikrophasensegregation führt in Abhängig vom Phasentyp zu stärker oder minder geordneten Domänen aus π -Systemen, in denen, analog kristallinen Systemen, ein Transport von freien elektrischen Ladungsträgern möglich ist. Dagegen verhalten sich die Bereiche aus den separierten aliphatischen Ketten wie Isolatoren und können lediglich eine unerwünschte ionische Leitfähigkeit begünstigen. Vor diesem Hintergrund steht in kolumnaren Phasen ausschließlich die Raumrichtung entlang der Säulen für den Ladungstransport zur Verfügung⁹¹. Hingegen führen die aromatischen 2D-Schichten lamellarer Systeme zu einer möglichen Ladungsträgermobilität in zwei Raumrichtungen. Für eine effektive Nutzung dieser Phasen ist folglich eine definierte Orientierung zwischen den Elektroden notwendig. Im Gegensatz dazu stehen die bikontinuierlich kubischen Phasen. Hier sind die aromatischen Segmente in den kontinuierlichen Netzwerken lokalisiert, was eine Leitung unabhängig von der Orientierung in alle drei Raumrichtungen ermöglicht (Abb. 1.9).

Seit den 1980ern wurden diskotische und kalamitische Moleküle mit unterschiedlichen Phasentypen als potentielle Halbleiter untersucht^{1,3} (Abb. 1.9). Den Anfang machten nematische Phasen stäbchenförmiger Moleküle, wobei die ermittelten Ladungsträgermobilitäten oftmals ionischer Natur waren und folglich vermehrt in Richtung diskotischer Moleküle geforscht wurde. Dabei stellen die ausgedehnten und planaren π -Systeme scheibenförmiger Mesogene ideale Molekülformen dar, die als organische Halbleiter sehr hohe elektrische Ladungsträgermobilitäten ermöglichen. Maßgebend auf diesem Gebiet war die Arbeit von HAARER et al., in der für das diskotische Mesogen **1.24** (HTT6) in einer helikalen kolumnaren Phase (H) eine Beweglichkeit $\sim 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt wurde⁹². Neben dieser Triphenylenstruktur haben sich Porphyrin-, Perylen-, Phthalocyanin- und Hexabenzocoronon-basierte Moleküle etabliert^{93,94}. Lamellare Phasen wurden entscheidend durch HANNA et al. in Untersuchungen an 2-(4'-Heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazol (**1.26**, SmA-Phase) vorangetrieben⁹⁵. Dieser 2D-leitende Phasentyp stäbchenförmiger Moleküle mit 2-Phenylnaphthalin- (**1.27**) Terthiophen- (**1.28**) oder Biphenylgerüst (**1.29**) ermöglicht prinzipiell eine hohe Beweglichkeit der freien Ladungsträger, sodass mittlerweile sehr hohe Mobilitäten von 0.1 bis $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ realisiert werden können⁹⁶. Im Gegensatz dazu finden bikontinuierlich kubische Mesophasen bisher nur selten Anwendung, wengleich diese aufgrund der Packung aromatischer Segmente innerhalb der Netzwerke als 3D-Kristall aufgefasst werden können und so das elektronische Verhalten unabhängig von der Orientierung sein sollte. Allerdings konnten bisher weder für das diskotische Mesogen **1.7**⁴⁰ ($n = 10$) noch für das kalamitische Molekül BABH-9 (**1.2**, mit $n = 9$)⁷⁴ ein signifikanter Unterschied zu der kolumnaren LC-Phase von **1.7** und der SmC-Phase von **1.2** zu den bikontinuierlich kubischen Mesophasen festgestellt werden. Jedoch sind für diesen Phasentyp

weitere Arbeiten nötig, um einen genaueren Einblick in die Ladungsträgerleitfähigkeit dieser 3D-Phasen zu erhalten. Damit einhergehen sollte sowohl eine größere Bandbreite an Verbindungen, die diese Cub_V -Phasen auszubilden vermögen als auch ein besseres Verständnis über die Ordnung der aromatischen Segmente innerhalb der Netzwerke. Auf diese Weise kann der Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit Grundlagen zum Verständnis möglicher Anwendungen bikontinuierlich kubischer Mesophasen auf dem Gebiet der organischen Halbleiter schaffen. Die unterschiedlichen Transporteigenschaften von Ladungsträgern in Abhängigkeit von den verschiedenen Phasentypen sowie ausgewählte Beispiele mesomorpher Moleküle sind in Abbildung 1.9 zusammengestellt.

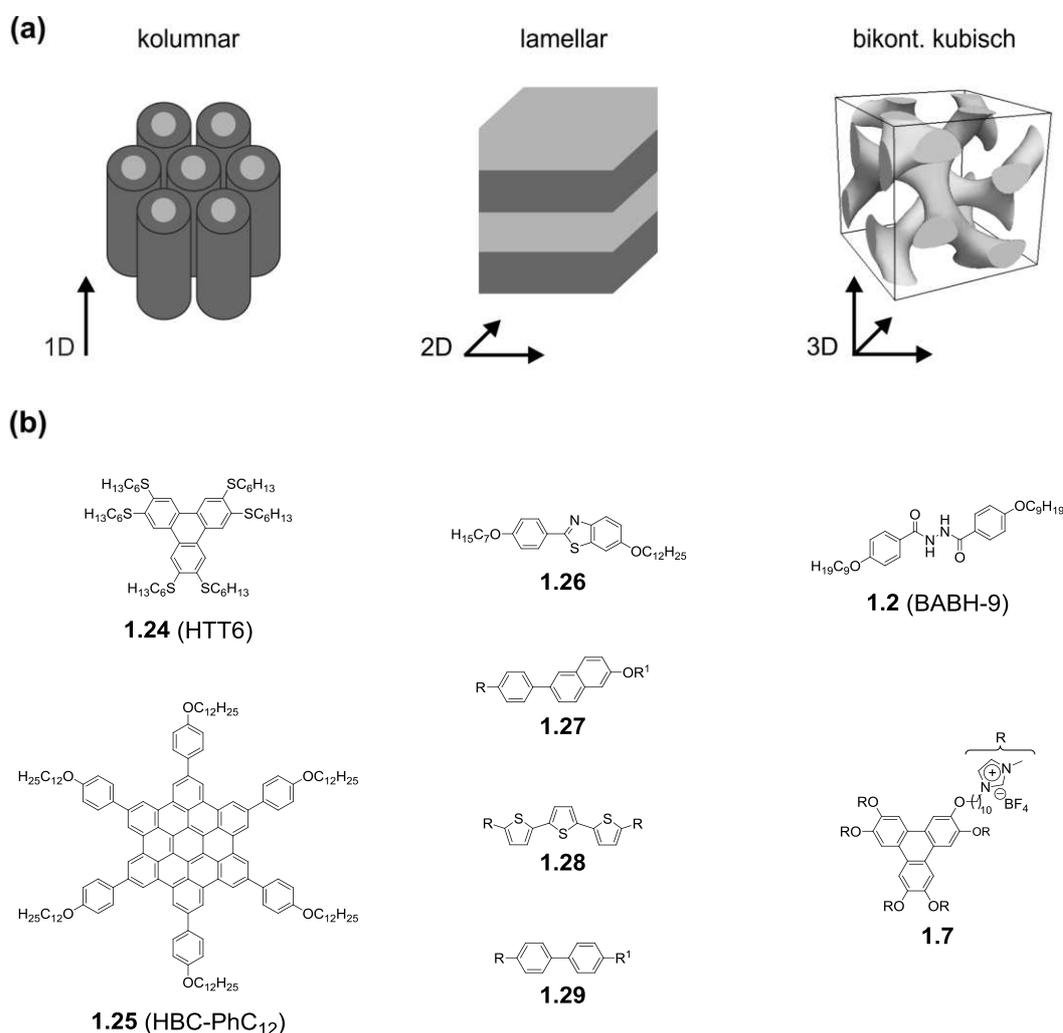


Abbildung 1.9 Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der LC-Struktur und ausgewählte Beispiele mesomorpher Moleküle als PV-Materialien. (a) Eine elektrische Leitfähigkeit ist in kolumnaren Materialien lediglich entlang der Säulen (1D) und in lamellaren Strukturen innerhalb der aromatischen Schichten möglich (2D) und daher stark von der Orientierung der Moleküle abhängig. Hingegen ermöglichen bikontinuierlich kubische Strukturen eine Leitung in alle Raumrichtungen (3D) und benötigen daher keine zusätzlich Orientierung. (b) Moleküle, die diese Phasentypen ausbilden und bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht wurden: **1.24**⁹²; **1.25**⁹⁷; **1.26**⁹⁵; **1.27–1.29**⁹⁶; **1.2**⁷⁴; **1.7**⁴⁰.

1.4 Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Umsetzung geeigneter Synthesestrategien zur Darstellung π -konjugierter polykatenarer Moleküle. Durch gezielte strukturelle Variationen sollten diese zur Ausbildung bikontinuierlich kubischer Mesophasen befähigt werden. Dabei konnte auf frühere Arbeiten über polykatenare Moleküle aufgebaut werden. Hier dominieren für symmetrische sechskettige Mesogene kolumnare Phasen^{11–13,98,99} und es konnten am Übergang zu smektischen LC-Phasen tri- oder tetrakatenarer Verbindungen kubische Mesophasen beobachtet werden^{11–13,27}. Vor dem Hintergrund, dass die gewünschten Cub_v-Phasen im Grenzgebiet zwischen einer lamellaren und kolumnaren Organisation ausgebildet werden, zielte diese Arbeit insbesondere auf die Darstellung unsymmetrischer Verbindungen ab, für die bereits einige polykatenare Moleküle mit bikontinuierlich kubischen Mesophasen bekannt sind (z. B. Verbindung **1.10**, Abb. 1.4). Im Mittelpunkt standen dabei mehrkettige Verbindungen mit einer zentralen Bithiophen- (**A**, Abb. 1.10) oder Oligothiopheneinheit⁴³ (**C**, Abb. 1.10). Vordergründig sollten diese bezüglich ihrer mesomorphen Eigenschaften charakterisiert werden und daraus schließlich allgemeine Strukturvoraussetzungen für das gezielte Design kubischer Mesophasen abgeleitet werden. Die so gewonnenen Struktur/Eigenschafts-Beziehungen sollten anschließend systematisch auf Moleküle mit einem Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-^{100–102} (**D**, Abb. 1.10) bzw. Benzo[*c*][1,2,5]-selenadiazol-Kern (**E**, Abb. 1.10) übertragen und auf eine allgemeine Gültigkeit untersucht werden. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollten weitere ausgewählte Verbindungen mit anderen zentralen Ringen, wie Benzol (**G**), Tetrafluorbenzol (**F**) oder 1,3,4-Oxadiazolringen¹⁰³ (**H**) synthetisiert und charakterisiert werden.

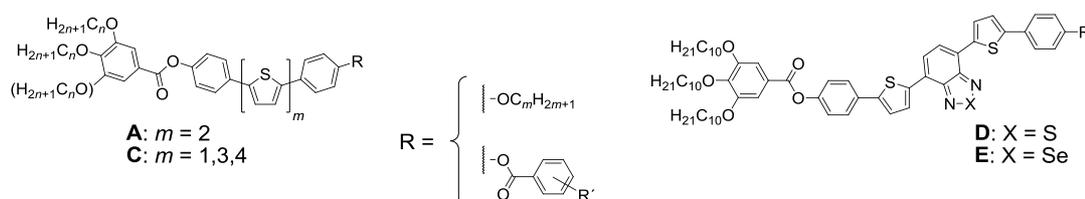


Abbildung 1.10 Polykatenare Verbindungen dieser Arbeit mit einer zentralen Thiophen- (**A** und **C**), Benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol- (**D**) oder Benzo[*c*][1,2,5]-selenadiazol-Einheit (**E**).

Von einem übergeordneten Interesse war ein besseres Verständnis der Selbstorganisation polykatenarer Moleküle in bikontinuierlich kubischen Phasen und der Ursachen für die besondere Struktur der $Im\bar{3}m$ -Phase sowie die Konkurrenz mit anderen Mesophasen. Darüber hinaus stellte die Untersuchung des spontanen Symmetriebruchs und der Chiralität in Cub_v-Phasen einen weiteren zentralen Punkt dar.

Erweitert werden sollte das Gebiet der kubischen Phasen durch die potentielle Anwendung π -konjugierter Moleküle in diesen kontinuierlichen 3D-Strukturen als mögliche organische Halbleiter. Hier stellen vor allem Moleküle des Typs **D** oder **E** interessante Strukturen dar⁷⁷. Dabei erfolgte die Untersuchung von Ladungsträgermobilitäten ausgewählter Moleküle in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen.

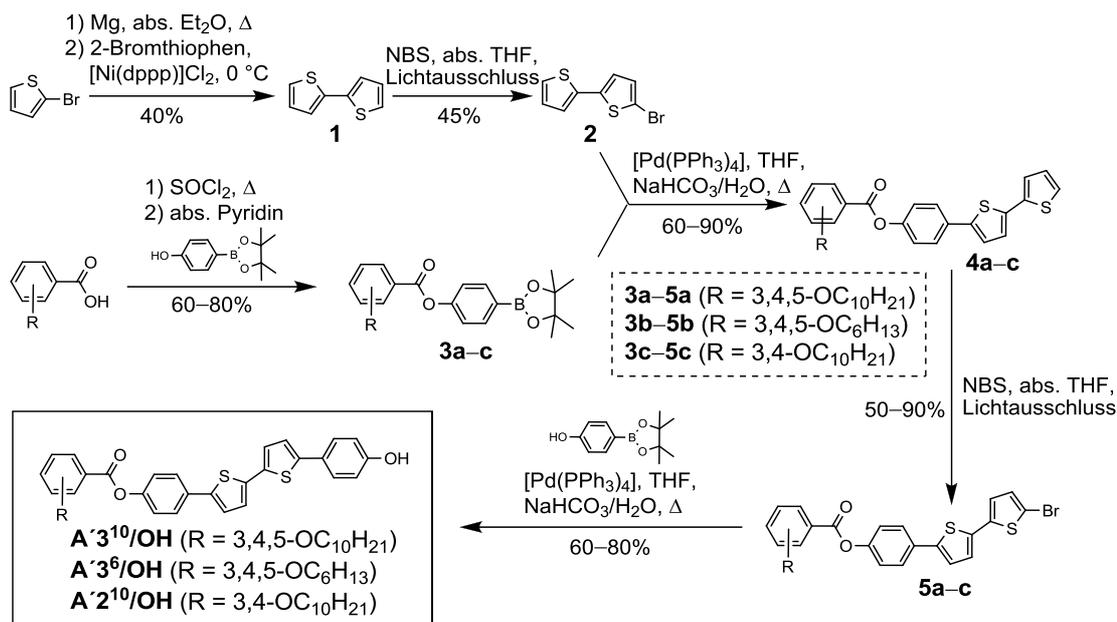
Synthese der Zielverbindungen

2

Die Entwicklung einer geeigneten Synthese zur Darstellung polykatenarer Moleküle mit bikontinuierlich kubischen Mesophasen stellte eine wichtige Zielstellung dieser Arbeit dar. Ein effizienter Zugang zu variablen Molekülstrukturen war Grundvoraussetzung für ein gezieltes Design π -konjugierter Moleküle mit thermotropen bikontinuierlich kubischen Mesophasen und die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Fähigkeit zur Ausbildung der Cub_V-Phasen. Dabei sollte zunächst ein Syntheseweg für die Bithiophene **A** und **B** erprobt werden, welcher anschließend durch systematische Abwandlungen hinsichtlich einer möglichen Übertragung auf die Serien mit anderen Zentraleinheiten **C–I** getestet werden sollte.

2.1 Synthese der Bithiophene A/B

Die Bithiophene **A/B** bestehen aus einem rigiden 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Kern sowie einem oder zwei weiteren terminalen Benzenringen. Diese können über eine Ester- (**A**) oder Ethergruppe (**B**) an das mittlere Segment angeknüpft sein. Zunächst werden die Darstellungen der Verbindungen **A/B** mit mindestens einer Benzoateinheit aufgezeigt (Schema 2.1.1).



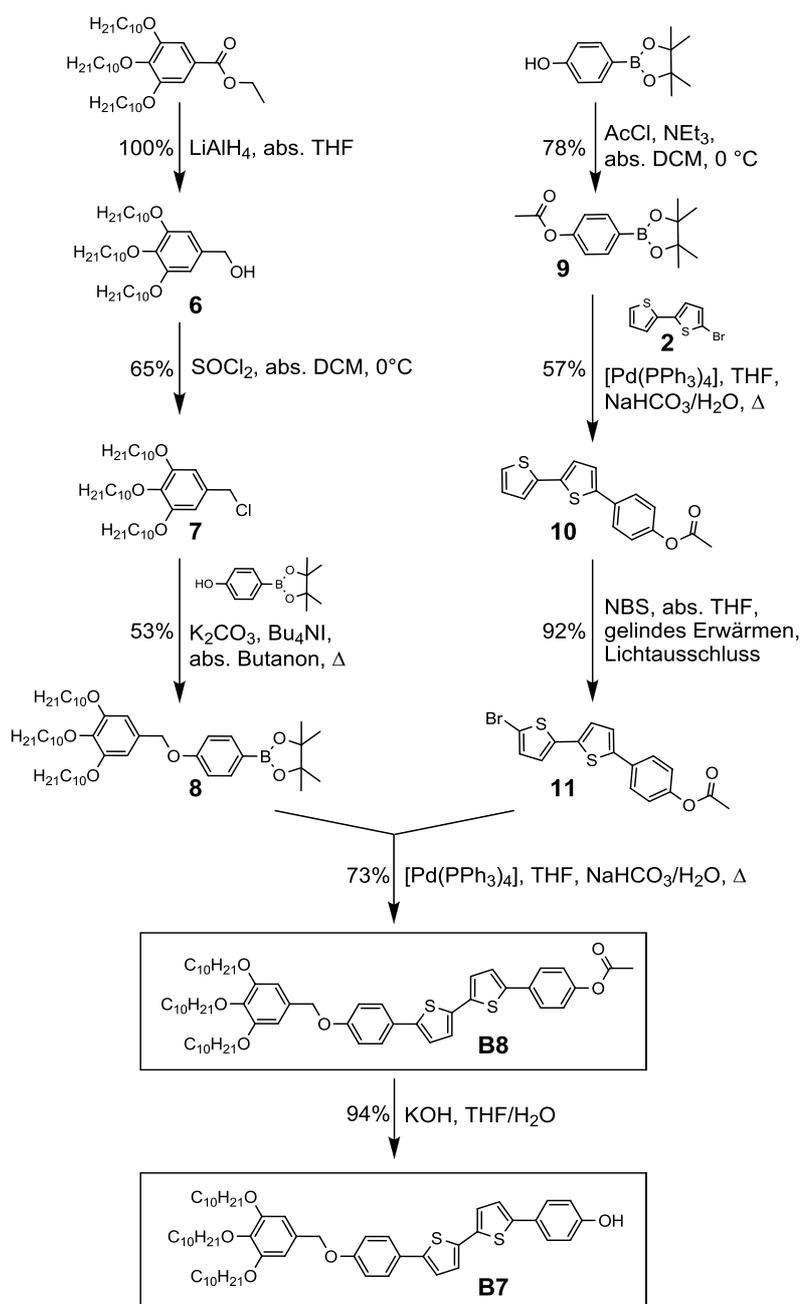
Schema 2.1.1 Synthese der Phenole **A'N'/OH**, welche als Edukte für weitere Bithiophene **A** und **B** dienen.

Ausgehend von 2-Bromthiophen wurde in einer KUMADA-Kreuzkupplungsreaktion¹⁰⁴ zunächst 2,2'-Bithiophen **1** hergestellt, welches im darauffolgenden Schritt mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 5-Position bromiert wurde^{43,105}. Die Abtrennung des gewünschten Produktes **2** von Verbindung **1** und dem zweifach bromierten Nebenprodukt erfolgte über eine säulenchromatographische Reinigung. Die weiteren Grundbausteine **3** konnten in einer Veresterungsreaktion über das Carbonsäurechlorid erhalten werden. Als Edukte dienten der kommerziell erhältliche 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester (4-HBB) sowie die entsprechenden in der Arbeitsgruppe vorhandenen Benzoesäuren, welche in Thionylchlorid zu den entsprechenden Benzoesäurechloriden umgesetzt wurden. Dabei wird das Reaktionsende durch die Bildung einer klaren Lösung angezeigt. Im folgenden Syntheseschritt wurden das Bromid **2** und die Boronsäurepinakolester **3** einer Palladium(0)-katalysierten SUZUKI-Kupplung¹⁰⁶ unterworfen, wobei die gewünschten Produkte **4** erhalten werden konnten. Dabei diente ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung im Verhältnis 2:1 als Solvens, welches vor Beginn der Reaktion mithilfe eines Argonstroms von Sauerstoff befreit werden muss. Die isolierten Bithiophene **4** konnten mit NBS in absolutem Tetrahydrofuran in die entsprechenden Bromide **5** überführt werden. Dabei wurde die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt, wodurch ein Bromoniumion als kationisches Intermediat durchlaufen wird¹⁰⁷. Eine erneute Kreuzkupplung mit 4-HBB lieferte die Phenole **A'3¹⁰/OH**, **A'3⁶/OH** und **A'2¹⁰/OH**.

Hiervon ausgehend konnten nach Veresterungs- oder Veretherungsreaktionen und abschließender säulenchromatographischer Reinigung sowie Umkristallisation zahlreiche Zielmoleküle mit verlängertem (**A** und **B1**, **B4**) oder verkürztem (**A'**) rigiden Teil erhalten werden. Bei der Umsetzung mit 3,5-Dialkoxybenzoesäuren über das Säurechlorid kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen an der reaktiven Stelle in 4-Position kommen, was die weitere Aufreinigung erschwert. Hier ist die Veresterungsmethode nach STEGLICH¹⁰⁸ günstiger. Diese lieferte 80% Ausbeute, die Umsetzungen über das Säurechlorid hingegen Ausbeuten von 30–90%.

Eine Strukturvariation der Bithiophene **A** war der Austausch der Esterfunktion am 3,4,5-trialkoxysubstituierten Benzenring durch eine Ethergruppe, wodurch weitere Moleküle **B** erhalten wurden. Aufgrund dessen musste die beschriebene Synthese entsprechend abgewandelt werden. Eine Reaktion mit NBS in Gegenwart einer benzylichen Etherfunktion kann zu unerwünschten Bromierungen führen^{109,110}, was die abschließende Reinigung der Produkte erheblich erschweren würde. Die hier angewendete Synthese ist in Schema 2.1.2 aufgezeigt. Die Reduktion von 3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoesäureethylester mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran liefert den Benzylalkohol **6** in quantitativen Ausbeuten¹¹¹. Das gewünschte Benzylchlorid **7** wird nach anschließender Umsetzung mit Thionylchlorid in trockenem Dichlormethan bei 0 °C erhalten¹¹¹. Im darauffolgenden Syntheseschritt wird eine Veretherung nach WILLIAMSON in 2-Butanon und mit Tetrabutylammoniumiodid als Katalysator durchgeführt und so der Boronsäurepinakolester **8** generiert. Im zweiten Teil dieser Syntheseroute wurde 4-HBB mit Acetylchlorid und Triethylamin in absolutem Dichlormethan bei 0 °C zur Reaktion gebracht und es konnte das

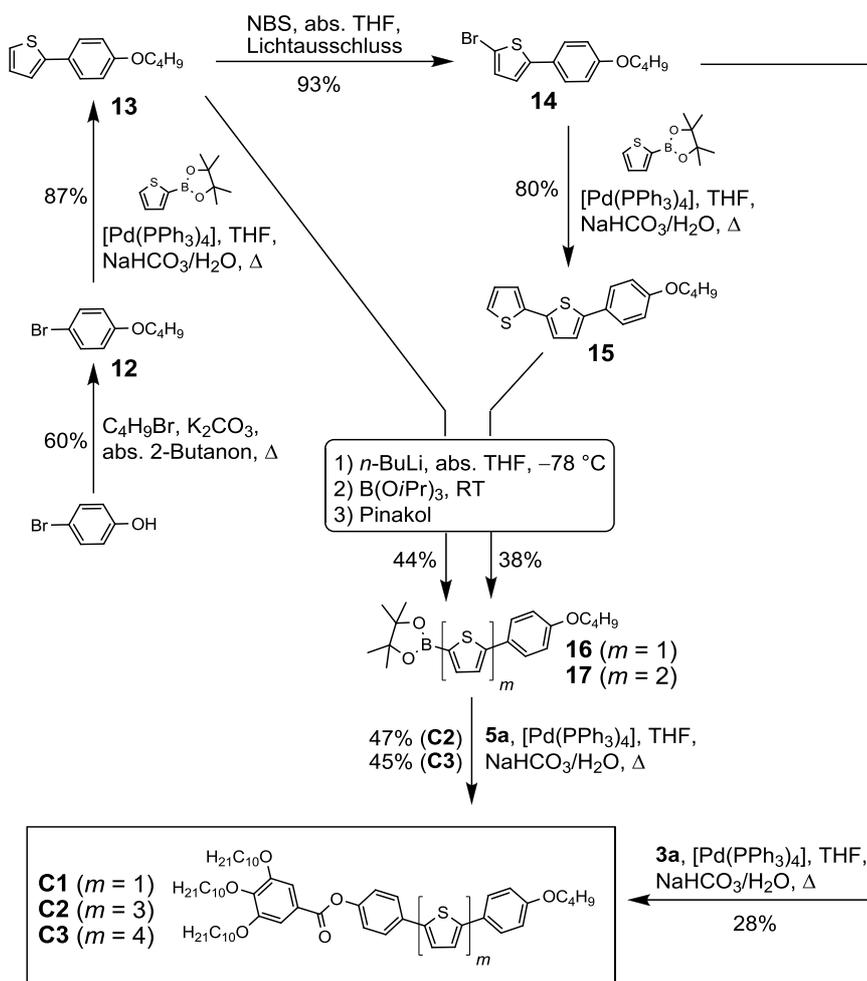
acetylgeschützte Produkt **9** isoliert werden. Der Pinakolester **9** und 5-Brom-2,2'-bithiophen **2** konnten anschließend in einer SUZUKI-Kupplung in das Bithiophen **10** überführt werden, welches anschließend mithilfe von NBS zum Bromid **11** reagierte. Die Synthesebausteine **8** und **11** konnten palladiumkatalysiert zum Zielmolekül **B8** reagieren. Durch anschließende basische Abspaltung der Acetylgruppe wurde das Phenol **B7** zugänglich gemacht. Folgende Reaktionen mit entsprechend substituierten Benzoesäurechloriden oder Benzylbromiden führten zur Darstellung weiterer Verbindungen **B** mit einer Ethergruppe am dreifach substituierten Ende.



Schema 2.1.2 Synthese der Benzylverbindungen **B7** und **B8**.

2.2 Synthese der Oligothiophene C

Die Zielverbindungen **C1–C3** mit unterschiedlicher Anzahl an Thiopheneinheiten konnten nach der in Schema 2.2.1 aufgezeigten Syntheseroute hergestellt werden. Zunächst wurde 4-Bromphenol mit *n*-Butylbromid verethert und das so erhaltene 4-*n*-Butyloxybrombenzol **12** anschließend mit dem kommerziell erhältlichen 2-Thiophenboronsäurepinakolester (2-TB) in einer SUZUKI-Kupplung zu Verbindung **13** umgesetzt¹¹². Durch eine angeschlossene Bromierungsreaktion mit NBS, gefolgt von einer erneuten Kreuzkupplung mit Verbindung **3a**, wurde das 2,5-Diphenylthiophen **C1** erhalten.

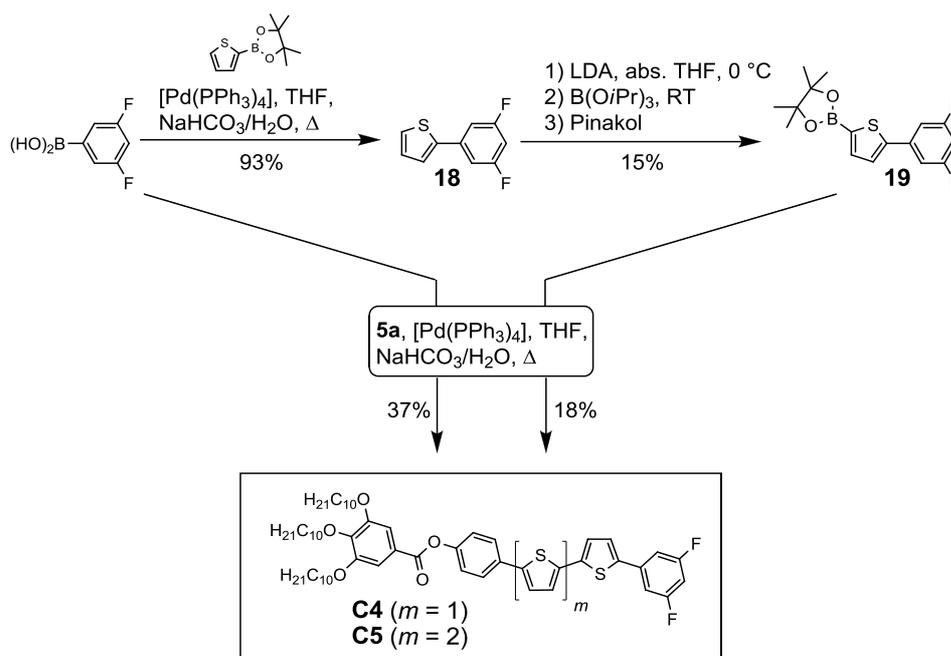


Schema 2.2.1 Synthese der Oligothiophene **C1–C3**.

Zur Synthese der Oligothiophene **C2** und **C3** wurde Verbindung **13** zunächst mit NBS bromiert und anschließend mit 2-TB gekuppelt. Auf diesem Weg konnten das Bromid **14** sowie das Bithiophen **15** erhalten werden. Für eine weitere Umsetzung mussten die Thiophene **13** und **15** funktionalisiert werden. Hierfür wurden diese mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) bei -78°C in absolutem Tetrahydrofuran in 2-Position lithiiert und durch Zugabe von Triisopropylborat und wasserfreiem Pinakol in die Pinakolester **16** bzw. **17** überführt. Die

Kreuzkupplung mit dem 3,4,5-substituierten Bromid **5a** schloss den Syntheseweg ab und es konnten das Terthiophen **C2** und das Quarterthiophen **C3** nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Ethanol isoliert werden.

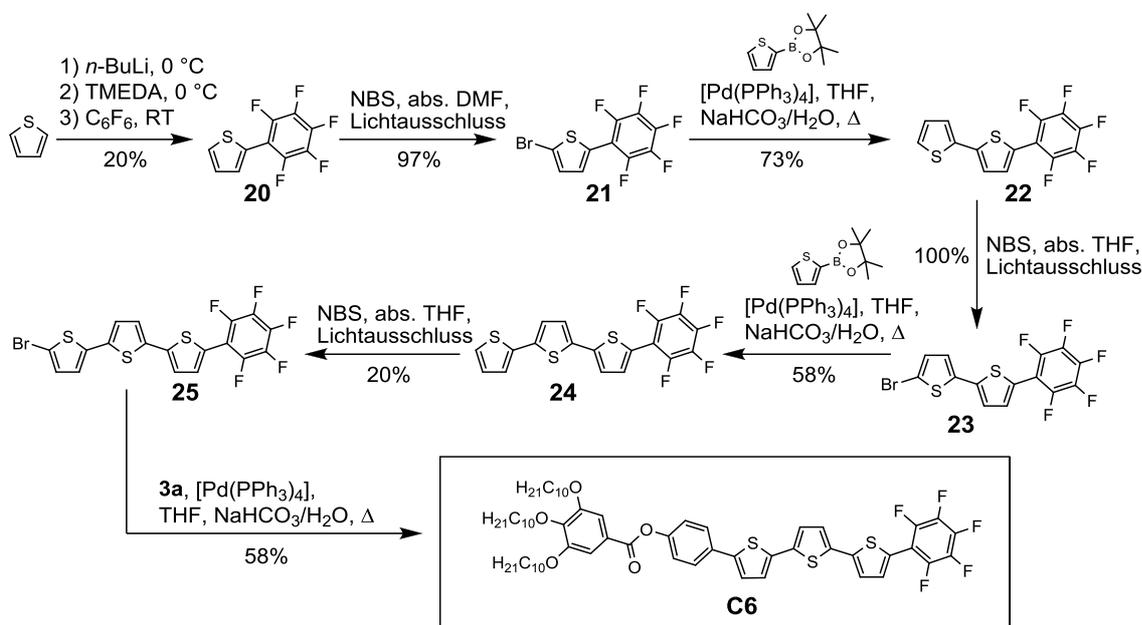
Auch die 3,5-difluorsubstituierten Verbindungen **C4** und **C5** (siehe Schema 2.2.2) besitzen unterschiedlich lange rigide Einheiten. Dabei konnte das Bithiophen **C4** nach einer palladiumkatalysierten C,C-Knüpfungsreaktion der kommerziell erhältlichen 3,5-Difluorbenzolboronsäure mit dem Bromid **5a** erhalten werden. Zur Verlängerung der Thiopheneinheit wurde die 3,5-Difluorbenzolboronsäure zunächst mit 2-Bromthiophen zur Reaktion gebracht und so das 2-(3,5-Difluorphenyl)thiophen **18**¹¹³ erhalten, welches anschließend lithiiert werden sollte. Hierfür wurde Lithiumdiisopropylamid (LDA) als Lithierungsreagenz verwendet, was *in situ* bei 0 °C aus Diisopropylamin und *n*-BuLi erzeugt und in absolutem Tetrahydrofuran mit 2-(3,5-Difluorphenyl)thiophen **18** umgesetzt wurde. Eine anschließende Reaktion mit Triisopropylborat und Pinakol führte zu Verbindung **19**. Eine nachfolgende Reaktion dieses Pinakolesters mit dem Bromthiophen **5a** in einer erneuten Pd⁰-katalysierten Kreuzkupplung lieferte das Terthiophen **C5** (Schema 2.2.2).



Schema 2.2.2 Synthese der Endverbindung **C4** und **C5**.

Schema 2.2.3 zeigt die Herstellung des Terthiophens **C6** mit einem perfluorierten endständigen Aromaten. Zunächst wurde Thiophen mit *n*-BuLi bei 0 °C in 2-Position lithiiert und darauffolgend durch Zufügen von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Hexafluorbenzol durch nukleophile aromatische Substitution¹¹⁴ das 2-(Pentafluorphenyl)thiophen **20**¹¹⁵ hergestellt. Über alternierende Bromierungs- und Kupplungsschritte konnte schließlich die gewünschte Endverbindung erhalten werden. Aufgrund der verringerten Reaktivität des 2-(Pentafluorphenyl)thiophens **20** wurde für die Umsetzung mit NBS das

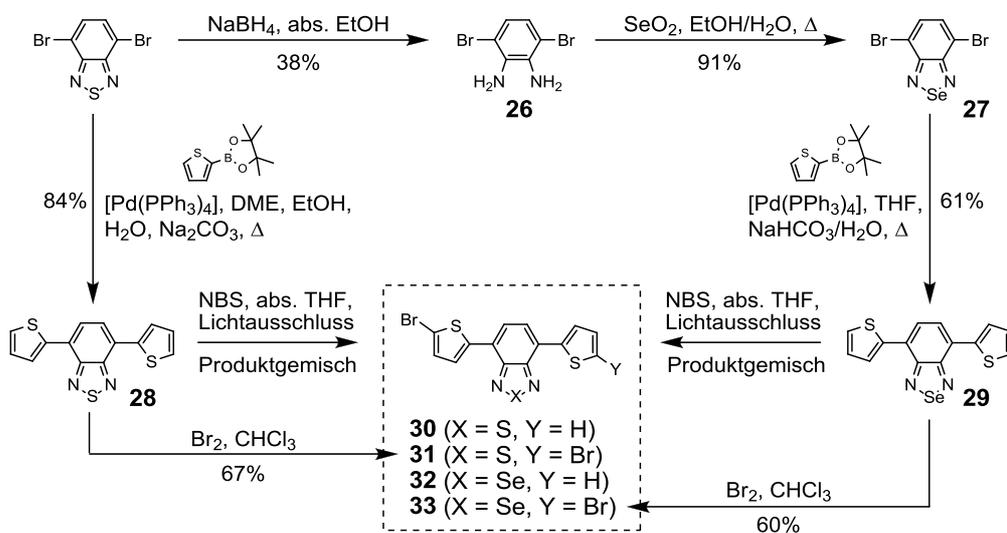
polarere Lösungsmittel DMF verwendet¹¹⁵. Mit Einführung eines weiteren Thiophenringes in Verbindung **22**¹¹⁶ erhöht sich die Reaktivität im terminalen Thiophenring in 2-Position und die Reaktion verläuft auch im unpolaren Lösungsmittel THF quantitativ.



Schema 2.2.3 Synthese der Endverbindung C6.

2.3 Synthese der Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole **D** und Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazole **E**

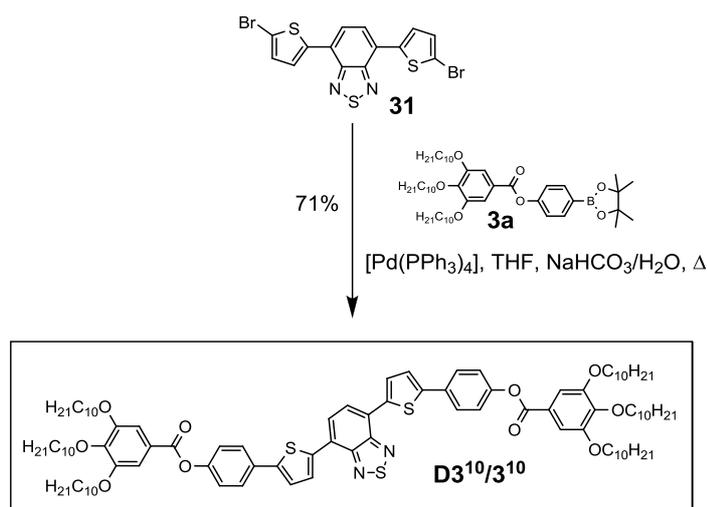
Für die Darstellung der Verbindungen der Verbindungsklassen **D** und **E** konnte das Syntheschema der Bithiophene **A** übertragen werden und in Analogie angewandt werden. Die Grundbausteine **30–33** wurden dabei nach dem Schema 2.3.1 hergestellt.



Schema 2.3.1 Synthese der Bromide **30–33**.

Als Ausgangsverbindung diente 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol¹¹⁷, welches analog zur Literatur synthetisiert wurde¹¹⁷. Eine Kupplung mit zwei Äquivalenten 2-TB analog der Lit.¹¹⁸ lieferte das Zwischenprodukt **28**¹¹⁹. Durch Reduktion des 4,7-Dibrombenzo[c]-[1,2,5]thiadiazols mit Natriumborhydrid in absolutem Ethanol konnte 2,5-Dibrom-1,2-phenylendiamin **26** zugänglich gemacht werden, welches darauffolgend in einer Kondensationsreaktion mit Selendioxid zum 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]selenadiazol **27** umgesetzt wurde¹²⁰. Eine nachfolgende SUZUKI-Kupplung mit zwei Äquivalenten 2-TB lieferte das Benzoselenadiazol **29**¹²¹. Die Verbindungen **28** und **29** konnten anschließend durch Umsetzung mit NBS in die Bromide **30–33** überführt werden, wobei in jedem Fall ein Produktgemisch einfach und doppelt substituierter Bromide entsteht, was eine Aufreinigung erschwert. Alternativ können die zweifach-bromierten Verbindungen **31**¹²² und **33**¹²¹ durch Umsetzung mit Brom in Chloroform erhalten werden.

Die symmetrische Endverbindungen **D3**¹⁰/**3**¹⁰ und **E3**¹⁰/**3**¹⁰ konnten ausgehend von den Dibromiden **31** und **33** in SUZUKI-Kupplungen dargestellt werden. In Schema 2.3.2 ist die Synthese des phasmidischen Benzothiadiazols **D3**¹⁰/**3**¹⁰ aufgezeigt, welche mit 71% Ausbeute verlief.

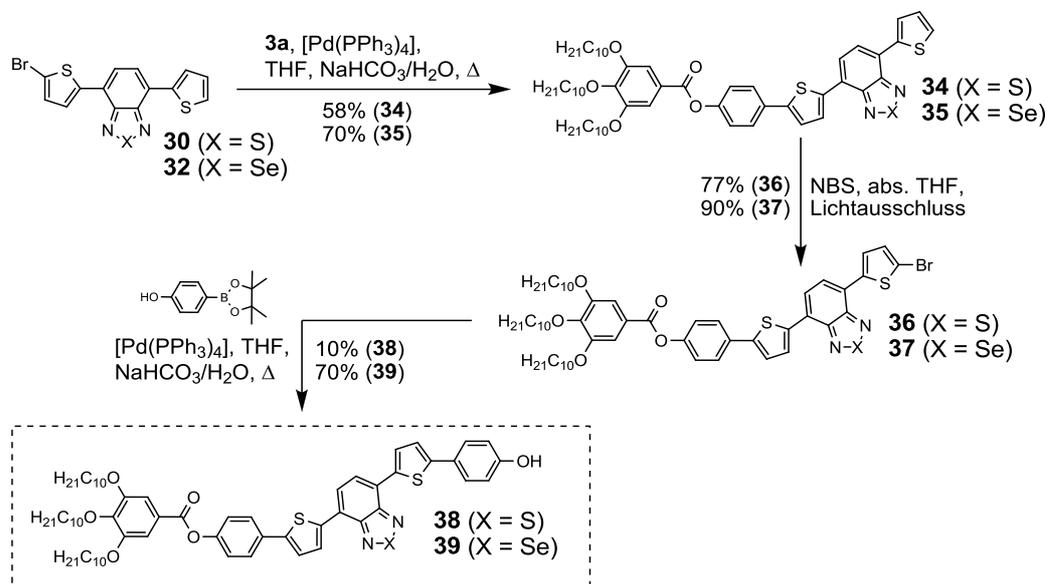


Schema 2.3.2 Synthese der symmetrischen Zielverbindungen **D3**¹⁰/**3**¹⁰.

Dabei wurde erstere durch direkte Kupplung des Dibromids **31** mit Verbindung **3a** erhalten, wo hingegen das Benzoselenadiazol **E3**¹⁰/**3**¹⁰ als Nebenprodukt in der Synthese von Verbindung **35** isoliert werden konnte (Schema 2.3.3). Aufgrund einer erschwerten Trennbarkeit der unterschiedlich substituierten Bromide **32** und **33** ist auch nach Reinigung kein 100% sauberes Produkt **32** isolierbar, sodass bereits Spuren des Dibromids **33** zu merklichen Mengen der zweifach gekuppelten Verbindungen **E3**¹⁰/**3**¹⁰ führen. Infolge dessen wurde auf eine Synthese analog Verbindung **D3**¹⁰/**3**¹⁰ verzichtet.

Zur Darstellung unsymmetrischer Verbindungen wurden die Monobromide **30**¹²³ und **32** in einer SUZUKI-Kupplung mit der dreikettigen Verbindung **3a** zur Reaktion gebracht und so zum Benzothiadiazol **34** bzw. Benzoselenadiazol **35** umgesetzt. Nach einer Bromierung mit NBS und einer erneuten Pd⁰-katalysierten Kreuzkupplung konnten die Phenole **38** bzw. **39**

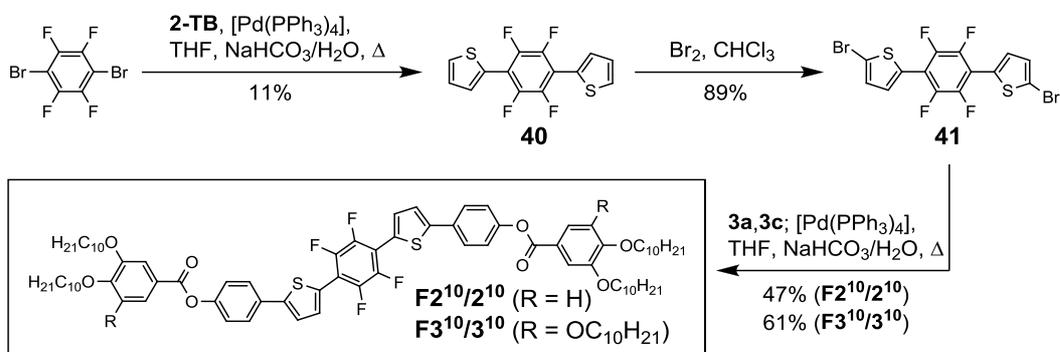
isoliert werden (Schema 2.3.3). Nach Veretherungs- oder Veresterungsreaktionen wurden daraus weitere Zielverbindungen **D** bzw. **E** gewonnen.



Schema 2.3.3 Synthese der Phenole **38** und **39**.

2.4 Synthese der 1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzole **F**

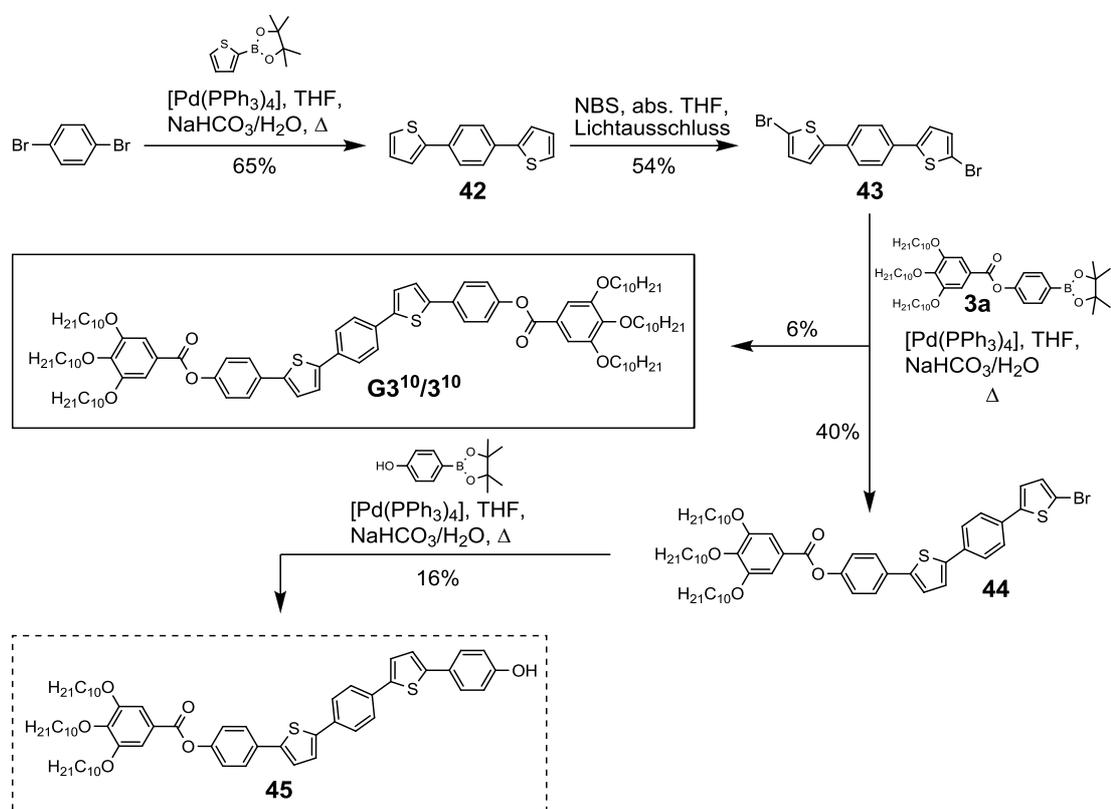
1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzol **40**^{114,124} konnte über eine SUZUKI-Reaktion aus 1,4-Dibromtetrafluorbenzol und zwei Äquivalenten 2-TB hergestellt werden. Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten von ~ 10% gelang die Synthese unsymmetrischer Moleküle analog der Serien **A/B**, **D** und **E** nicht. Stattdessen wurden die zwei symmetrischen Verbindungen **F2**¹⁰/**2**¹⁰ und **F3**¹⁰/**3**¹⁰ dargestellt. Dabei wurde Verbindung **40** mit Brom in Chloroform zur Reaktion gebracht und so das Dibromid **41**¹¹⁴ erhalten. Durch anschließende SUZUKI-Kupplungen mit jeweils zwei Äquivalenten der Boronsäurepinakolester **3a** und **3c** konnten die Zielverbindungen dargestellt werden (Schema 2.4).



Schema 2.4 Synthese der Tetrafluorphenylverbindungen **F2**¹⁰/**2**¹⁰ und **F3**¹⁰/**3**¹⁰.

2.5 Synthese der 1,4-Bis(2-thienyl)benzole G

Die Substanzklasse **G** ist durch eine zentrale 1,4-Bis(2-thienyl)benzol-Einheit charakterisiert. Zunächst wird 1,4-Dibrombenzol mit zwei Äquivalenten 2-TB in einer SUZUKI-Kupplung zum 1,4-Bis(2-thienyl)benzol **42** umgesetzt¹²⁵. Anschließend wurde daraus mit NBS 1,4-Bis(5-brom-2-thienyl)benzol **43** synthetisiert¹²⁵. Eine SUZUKI-Reaktion der Verbindung **43** mit einem Äquivalent des Pinakolesters **3a** lieferte die symmetrische Endverbindung **G3¹⁰/3¹⁰** und die nur einfach umgesetzte Verbindung **44**, welche in einer erneuten Kupplungsreaktion mit 4-Hydroxybenzylboronsäurepinakolester zum Phenol **45** umgesetzt werden konnte (Schema 2.5). Dieser Schritt erwies sich als limitierend da die Ausbeuten hier bei lediglich 16% lagen. Es wurde infolgedessen nur eine Zielverbindung **G'3¹⁰/1⁴** durch Veretherung mit *n*-Butylbromid hergestellt.

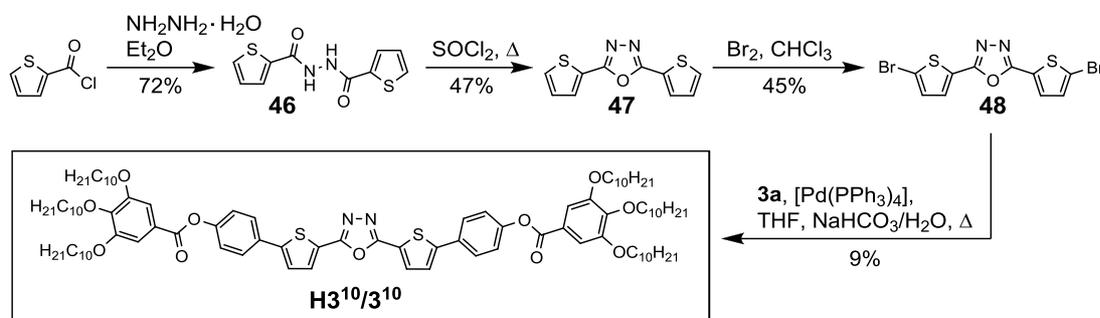


Schema 2.5 Synthese der Verbindungen **G3¹⁰/3¹⁰** und **45**.

2.6 Synthese des Oxadiazols H3¹⁰/3¹⁰

Das symmetrische Molekül **H3¹⁰/3¹⁰** besitzt einen zentralen Oxadiazolring und kann ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Thiophencarbonsäurechlorid dargestellt werden (Schema 2.6). Dieses wird zunächst mit Hydraziniumhydroxid in Diethylether zum Hydrazid **46** umgesetzt¹²⁶. Nach Kochen in einem Überschuss Thionylchlorid konnte durch

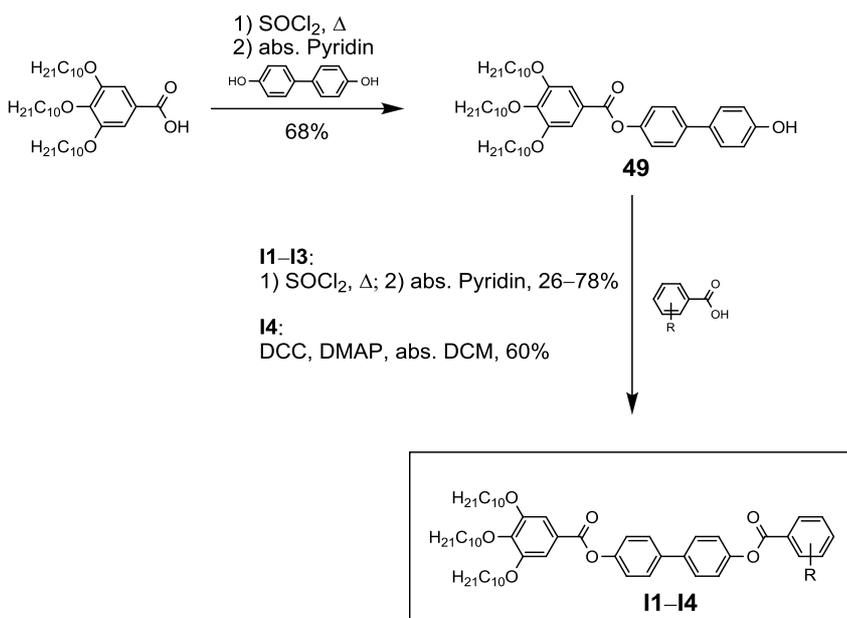
Wasserabspaltung das Oxadiazol **47**¹²⁶ isoliert werden, welches durch Reaktion mit Brom in Chloroform zum 2,5-Bis(5-brom-2-thienyl)-[1,2,5]oxadiazol **48**¹²⁷ weiterreagierte. Die abschließende SUZUKI-Kupplung mit zwei Äquivalenten **3a** lieferte die Verbindung **H3**¹⁰/**3**¹⁰.



Schema 2.6 Synthese des phasmidischen Oxadiazols **H3**¹⁰/**3**¹⁰.

2.7 Synthese der Biphenyle I

Die Verbindungen der Serie **I** konnten in einer Zweistufensynthese hergestellt werden. Im ersten Schritt wurde 3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoesäure in Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt, welches mit einem Überschuss an 4,4'-Biphenol zum Phenol **49**¹²⁸ in absolutem Pyridin weiterreagierte, wodurch eine zweifache Veresterung nahezu unterdrückt werden konnte (Schema 2.7). Abschließend folgten weitere Veresterungsreaktionen mit verschiedenen Benzoesäurederivaten und es konnten die Zielmoleküle **I** isoliert werden.



Schema 2.7 Synthese der Biphenyl-4,4'-bisbenzoate **I-14**.

2.8 Abschließende Betrachtung

Im Zuge dieser Arbeit konnten die Serien **A–I** mit unterschiedlichen zentralen Einheiten erfolgreich dargestellt werden (Abb. 2.8). Für die Bithiophene **A/B** konnte eine divergente Synthese für Verbindungen mit einer Benzoat- und eine konvergente Synthese für Moleküle mit Benzyletherinheit am höher substituierten Ende etabliert werden. Dabei wurden für alle Schritte dieser Synthesen gute Ausbeuten erzielt. Die konvergente Synthese konnte anschließend auf die Serien **D** und **E** übertragen werden. Zudem konnten auch die Moleküle **F–H** in ähnlicher Weise dargestellt werden, allerdings waren hier weitaus geringere Ausbeuten zu verzeichnen. Dabei stellen die palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen den limitierenden Faktor dar. Neben den gewünschten Aryl–Aryl-Kupplungen, deren Ausbeuten durch zahlreiche Parameter bestimmt werden, spielt die Dehalogenierung der Aryl–Br-Komponente als Hauptnebenreaktion eine entscheidende Rolle^{129–131}. Diese wird von den verwendeten Arylbromiden beeinflusst und kann folglich bei den verschiedenen Zentraleinheiten unterschiedlich stark favorisiert sein. Auch hier können verschiedene Faktoren, wie das Lösungsmittelsystem, die verwendete Base, der Katalysator, die Temperatur, die Halogenart (Cl, Br, I) oder die Konzentrationen für das Maß der zu beobachtenden Nebenreaktionen ausschlaggebend sein, was für spätere Arbeiten einen Ansatz liefert, die Synthesen weiter zu optimieren.

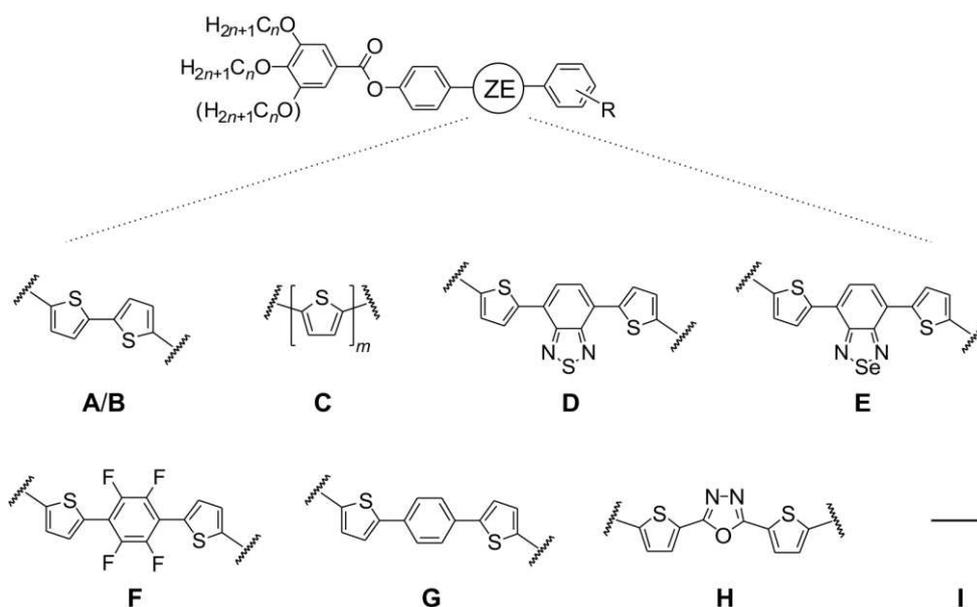


Abbildung 2.8 Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Molekülserien **A–I**.

Mesophasenverhalten der Bithiophene A & B

3

Ein zentraler Punkt dieser Arbeit war das gezielte Design thermotroper bikontinuierlich kubischer Mesophasen polykatenarer Moleküle mit einem ausgedehntem konjugierten π -System für potentielle Anwendungen als organische Halbleiter. Hierzu dienten in erster Linie die 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophene **A** und **B**. Das Finden allgemeiner Beziehungen zwischen molekularer Struktur und Ausbildung bikontinuierlich kubischer Phasen bildete dabei eine Grundvoraussetzung für das gezielte Design derartiger Moleküle. Auf diesem Wege erfolgten neben der Variation der Anzahl, Position und Größe der flexiblen Alkylketten, der Länge und Struktur des rigiden aromatischen Teils unter anderem auch eine Veränderung der Substituenten oder der Verknüpfungsart zwischen unterschiedlichen Molekülteilen. Daneben lieferten auch die Verwendung chiraler oder semiperfluorierten Ketten wichtige Beiträge zum Verständnis molekülstruktureller Voraussetzungen für die Ausbildung bikontinuierlich kubischer Phasen¹.

3.1 Nomenklatur der Endverbindungen

Die untersuchten Verbindungen mit einem Bithiophenkern werden unter den Abkürzungen **A**, **A'** und **B** zusammengefasst. Dabei umfassen die Moleküle **A** alle Strukturen mit einem 5-5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Grundkörper und zwei terminalen Benzoateinheiten. Die Bezeichnung **A'** hingegen beinhaltet die verkürzten Analoga mit lediglich einer terminalen Benzoatgruppe und einem hiervon verschiedenen zweiten Molekülende. Unter die Bezeichnung **B** fallen alle Moleküle mit mindestens einer Benzylethereinheit (**B1–B8**). Zur näheren Klassifizierung werden alle Verbindungen **A** mit ausschließlich Alkoxy substituenten an beiden Enden unter der Nomenklatur AN^m/M^m zusammengefasst. Diese Benennung beschreibt neben dem Typus des aromatischen Grundkörpers auch die Substitutionsart. So trägt das eine Molekülende eine Anzahl N Alkoxyketten mit einer Länge n . Das andere Ende besitzt analog hierzu eine Anzahl M Alkoxyketten mit m CH₂-Gruppen. $N = 2$ oder $N = 3$ implizieren dabei eine 3,4- bzw. 3,4,5-Substitution der Ketten. Analog verhält es sich am zweiten Molekülende. Im Fall von $M = 1$ bedeutet der Term 1^m eine Substitution durch eine einzelne Kette in 4-Position. Weicht die Verbindung am weniger substituierten Ende von diesen Substitutionsmustern ab, so wird dies in voran hochgestellten Klammern vermerkt, sodass sich hierfür die allgemeine Bezeichnung $AN^{m/(x,y,z)M^m}$ ergibt. Alle Verbindungen mit

¹Entgegen der im Einführungsteil verwendeten, allgemeingültigen Benennung Cub_v werden bikontinuierlich kubische Mesophasen in der Folge verkürzt als Cub bezeichnet.

einem von Alkoxy verschiedenen Substituenten fallen in das Schema $\mathbf{AN}^n/(x,y,z)\mathbf{X}$ ($\mathbf{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}, \text{Cy}, \text{Th}$ etc.). Hingegen werden die benzylsubstituierten 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophene **B** ohne weitere Klassifizierung durchnummeriert (**B1–B8**). Die im weiteren Verlauf der Arbeit diskutierten Verbindungen der Serien **C–I** werden in Analogie zur hier vorgestellten Nomenklatur bezeichnet.

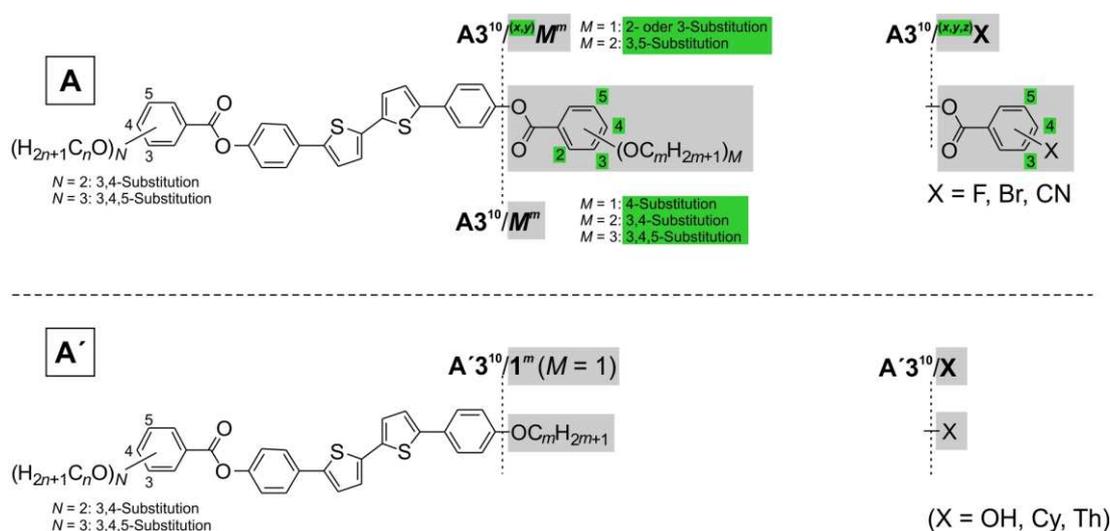


Abbildung 3.1 Allgemeines Schema zur Benennung polykatenarer Moleküle. Dabei fallen Verbindungen mit einer zentralen 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Einheit mit zusätzlichen zwei Benzoateinheiten unter die Nomenklatur **A**. Zusätzlich wird eine ausschließliche Substitution mit Alkoxyketten in der Bezeichnung $\mathbf{AN}^n/\mathbf{M}^m$ zusammengefasst, wobei N und M die Anzahl der Ketten an einem der beiden terminalen Benzenringe und n bzw. m die Länge dieser Ketten repräsentiert. Darüber hinaus impliziert die Anzahl N/M eine Substitution in 3,4- oder 3,4,5-Position ($N/M = 2$ oder $N/M = 3$) bzw. 4-Position ($M = 1$). Eine Abweichung hiervon am weniger substituierten terminalen Ring wird durch eine in Klammern hochgestellte Positionsbezeichnung x,y ausgewiesen. Auch Substituenten ungleich Alkoxy (\mathbf{X}) fallen, bis auf eine Substitution in 4-Position ($\mathbf{A3}^n/\mathbf{X}$), in dieses Schema, wobei hier x,y,z sowohl das Substitutionsmuster als auch die Anzahl der Substituenten widerspiegeln. Analog wird mit Verbindungen mit lediglich einer Benzoateinheit (**A'**) verfahren, wobei hier am weniger substituierten Benzenring lediglich eine Substitution in 4-Position erfolgte ($\mathbf{A'N}^n/\mathbf{1}^m$ bzw. $\mathbf{A'N}^n/\mathbf{X}$).

3.2 Einfluss der Kettenanzahl in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster

Zunächst war die Untersuchung des Einflusses der Anzahl der Alkylketten bei einem vorgegebenen rigiden Grundgerüst auf das Mesophasenverhalten der Bithiophene **A** von Interesse. Der aromatische 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Kern der Verbindungen **A^{N10}/M¹⁰** und **A³¹⁰/H** ist jeweils über eine Esterfunktion mit den terminalen Benzenringen verknüpft, wobei die endständigen Ringe in unterschiedlicher Weise mit Decyloxyketten substituiert sind (Tab. 3.2).

Tabelle 3.2 Phasenumwandlungstemperaturen und röntgenographische Daten unterschiedlich mit Decyloxyketten substituierter Bithiophene **A**.^a

A²¹⁰/M^m

A³¹⁰/M^m
A³¹⁰/H (R = H)

Verb.	R	$T/^\circ\text{C}$ [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	a/nm	d/nm
A²¹⁰/1¹⁰	(4)-C ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 156 [33.6] SmC 264 [6.3] N 272 [1.2] Iso ₂		3.6
A³¹⁰/H	H	H2: Cr 114 [39.7] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 162 [2.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 156 [1.7] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 69 [3.8] Cr'	11.0	
A²¹⁰/2¹⁰	(3,4)-C ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 163 [57.8] SmC 205 [9.5] Iso ₂		
A³¹⁰/1¹⁰	(4)-C ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 134 [49.9] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 183 [2.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 178 [0.3] Iso ₁ ^[*] 173 [1.1] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 109 [46.0] Cr	17.9	
A³¹⁰/2¹⁰	(3,4)-C ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 114 [41.1] Col _{hex} 137 [3.6] Iso ₂	4.5	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemp. der zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten Kühlkurve (K1; 10 K/min).

Verbindung **A²¹⁰/1¹⁰** (Abb. 3.2.1) ist mit insgesamt drei Alkylketten versehen, welche in 3,4- bzw. 4-Position an den beiden Enden substituiert sind. Durch Untersuchung einer Probe dieser Verbindung unter dem Polarisationsmikroskop kann beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bei einer Temperatur $T = 270$ °C die Ausbildung einer doppelbrechenden Schlierentextur relativ hoher Fluidität beobachtet werden (Abb. 3.2.1c). Bei weiterer Abkühlung kann bei einer Temperatur $T = 262$ °C zusätzlich die Ausbildung von Fächern beobachtet werden (Abb. 3.2.1d). Bis zur Kristallisation findet anschließend keine weitere Phasenumwandlung mehr statt. Differentialkalorimetrische Untersuchungen (DSC) stützen die Annahme der Ausbildung zweier unterschiedlicher Mesophasen (Abb. 3.2.1a). In der Heizkurve sind neben dem stark endothermen Schmelzpeak bei $T = 156$ °C zwei weitere Umwandlungen mit geringerer Enthalpie bei $T = 264$ °C für den LC–LC–Übergang und $T = 272$ °C für den LC–Iso₂–Übergang auszumachen. Im Kühlen sind in Analogie drei exotherme Umwandlungen zu finden. Die Schlierentextur der Hochtemperaturphase kann in Kombination mit der geringen Umwandlungsenthalpie $\Delta H \sim 1$ kJ/mol einer nematischen Phase zugeordnet werden. Der Übergang zur Textur mit Schlieren (homeotrope Orientierung) und Fächern (planare Orientierung) ist typisch für einen Übergang N–SmC, wobei dieser eine höhere Umwandlungsenthalpie $\Delta H \sim 6$ kJ/mol besitzt. Durch Röntgenbeugungsexperimente

(XRD) konnte das flüssigkristalline Verhalten weiter untersucht werden. Hier sind neben dem typischen diffusen Reflex im Weitwinkelbereich bei $d = 0.46$ nm zwei scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich auszumachen, woraus ein Schichtabstand $d = 3.6$ nm ermittelt werden konnte. Aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen konnte die Probe allerdings nicht orientiert werden, wodurch an dieser Stelle der Neigungswinkel β nicht zugänglich ist. Die Länge eines Moleküls in seiner gestreckten Konformation $L_{\max} \sim 5.7$ nmⁱ ist dabei signifikant höher als der Schichtabstand, woraus auf eine antiparallele Organisation in einer Monolayerstruktur mit einer gekippten Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten geschlossen werden kann. Aus der Beziehung $d/L_{\max} = \cos\beta$ lässt sich so ein Neigungswinkel von bis zu $\beta \sim 51^\circ$ berechnen (Abb. 3.2.1b).

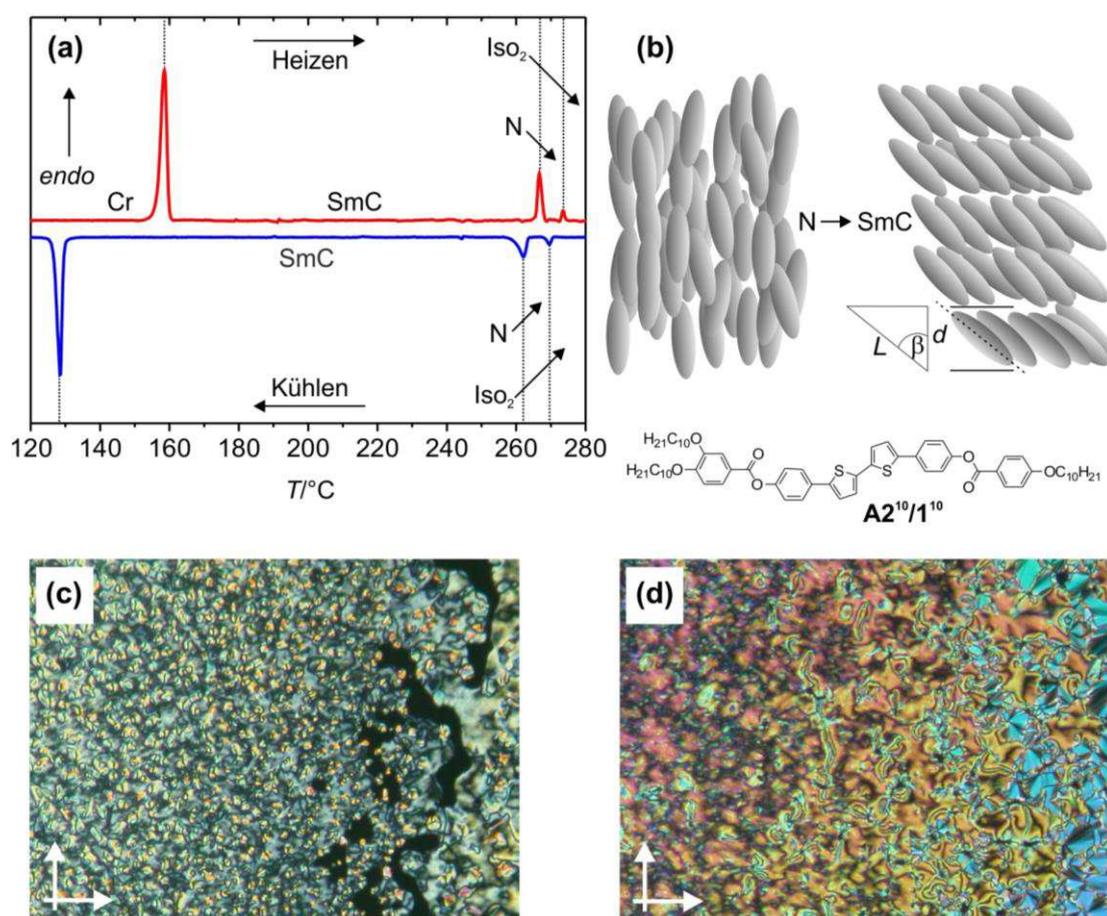


Abbildung 3.2.1 Charakterisierung des tripartiten Bithiophens A2¹⁰/1¹⁰. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve (10 K/min)ⁱⁱ. (b) Schematische Darstellung des Übergangs von der nematischen Phase in die höher geordnete SmC-Phase. (c) Textur der nematischen Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $T = 268$ °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit. (d) Textur der SmC-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $T = 262$ °C nach dem Abkühlen aus der N-Phase.

ⁱAlle Moleküllängen L_{\max} wurden mit Hilfe der entsprechenden maßstabsgetreuen Kalottenmodelle bestimmt.

ⁱⁱAlle im Haupttext gezeigten Kurven wurden nach einer Basislinienkorrektur der Kurven aus den Originaldaten der DSC-Messungen mit Origin[®] erhalten. Dabei betragen die Heiz- und Kühlraten aller hier dargestellten Kurven 10 K/min.

Verbindung **A3¹⁰/H** (Abb. 3.2.2) besitzt ebenfalls drei Alkylketten, wobei diese allesamt an nur einem der terminalen Benzenringe lokalisiert sind, wodurch der zweite terminale Ring unsubstituiert bleibt. Die ungleichmäßigere Verteilung wirkt sich im Vergleich zu Verbindung **A2¹⁰/I¹⁰** drastisch auf das Mesophasenverhalten aus. Auch das Bithiophen **A3¹⁰/H** zeigt enantiotropes flüssigkristallines Verhalten. Beim Aufheizen kann bei $T = 114$ °C eine Umwandlung vom kristallinen Zustand in einen Zustand von hoher Viskosität und optischer Isotropie beobachtet werden, was auf eine kubische Phase hinweist. Besonders im ersten Aufheizen kann hier die für kubische Mesophasen typische Viskoelastizität an der Cub–Luft-Grenzfläche beobachtet werden (Abb. 3.2.2b). Die Umwandlung zur isotropen Flüssigkeit (Iso₂) ist anschließend durch ein Zerfließen der nach wie vor optisch isotropen Probe bei $T = 162$ °C gekennzeichnet. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann bei einer Temperatur $T = 155$ °C eine drastische Erhöhung der Viskosität der Probe festgestellt werden, wobei das Aussehen der Probe ebenfalls optisch isotrop erscheint. Bei weiterer Abkühlung, insbesondere im Bereich der Kristallisation bei $T \sim 70$ °C, kann die Ausbildung und die sukzessive temperaturabhängige Zunahme schwach doppelbrechender Bereiche in Form von Streifen beobachtet werden. Differentialkalorimetrische Messungen (Abb. 3.2.2a) liefern im Heizen die zwei charakteristischen endothermen Umwandlungen bei $T = 114$ °C und $T = 162$ °C. In der Kühlkurve ist ein scharfer exothermer Peak zu finden, der bei einer Temperatur $T = 156$ °C leicht unterkühlt erscheint. Eine breite Umwandlung mit einem Maximum bei $T = 69$ °C ist der Teilkristallisation (Cr') der Verbindung zuzuordnen. Röntgenographische Untersuchungen (Synchrotronquelle) bestätigen die Annahme einer kubischen Mesophase¹³². Die gefundenen Kleinwinkelreflexe zeigen das für den $Ia\bar{3}d$ -Typ charakteristische Streubild (Abb. 3.2.2c). Das Diffraktogramm zeigt bei 116 °C insgesamt 11 Reflexe im Kleinwinkelbereich. Dabei stehen die d -Werte der sechs intensivsten Reflexe im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}:\sqrt{22}$ und können so den (hkl) -Werten (211), (220), (321), (400), (420) und (332) eines $Ia\bar{3}d$ -Gitters zugeordnet werden. Der ermittelte kubische Gitterparameter bei dieser Temperatur beträgt $a_{\text{cub}} = 11.0$ nm, wobei etwa 780 Moleküle in einer Elementarzelle organisiert sind¹. Die auf Basis der Röntgendaten konstruierten Elektronendichtekarten zeigen die Bereiche hoher Elektronendichte innerhalb der Netzwerke und die von geringer Elektronendichte bilden das Kontinuum (Abb. 3.2.2d). Diese Anordnung steht in Einklang mit der zu erwartenden Packung der aromatischen Segmente in den Netzwerken, während die elektronenarmen Alkylketten das Kontinuum bilden⁵⁴. Die Messungen belegen daher die Ausbildung einer kubischen Phase mit $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie über den gesamten Temperaturbereich. Die im Zuge der Abkühlung beobachtete Doppelbrechung deutet daher nicht auf eine Phasenumwandlung hin, sondern eher auf eine spannungsinduzierte Doppelbrechung entlang der Grenzen der kubischen Kristallite, da sich infolge der Temperaturerniedrigung des Volumen verringert und es so zu Spannungen zwischen den Kristalliten und den Substratoberflächen und somit zu einer leichten Verzerrung des kubischen Gitters kommt. Derartige Beobachtungen sind typisch für die untersuchten polykatenaren Moleküle und werden in Abschnitt 3.4 ausführlicher besprochen.

¹Details zur Berechnung sowie eine Übersicht n_{zelle} verschiedener Verbindungen sind im Anhang A.4 zu finden.

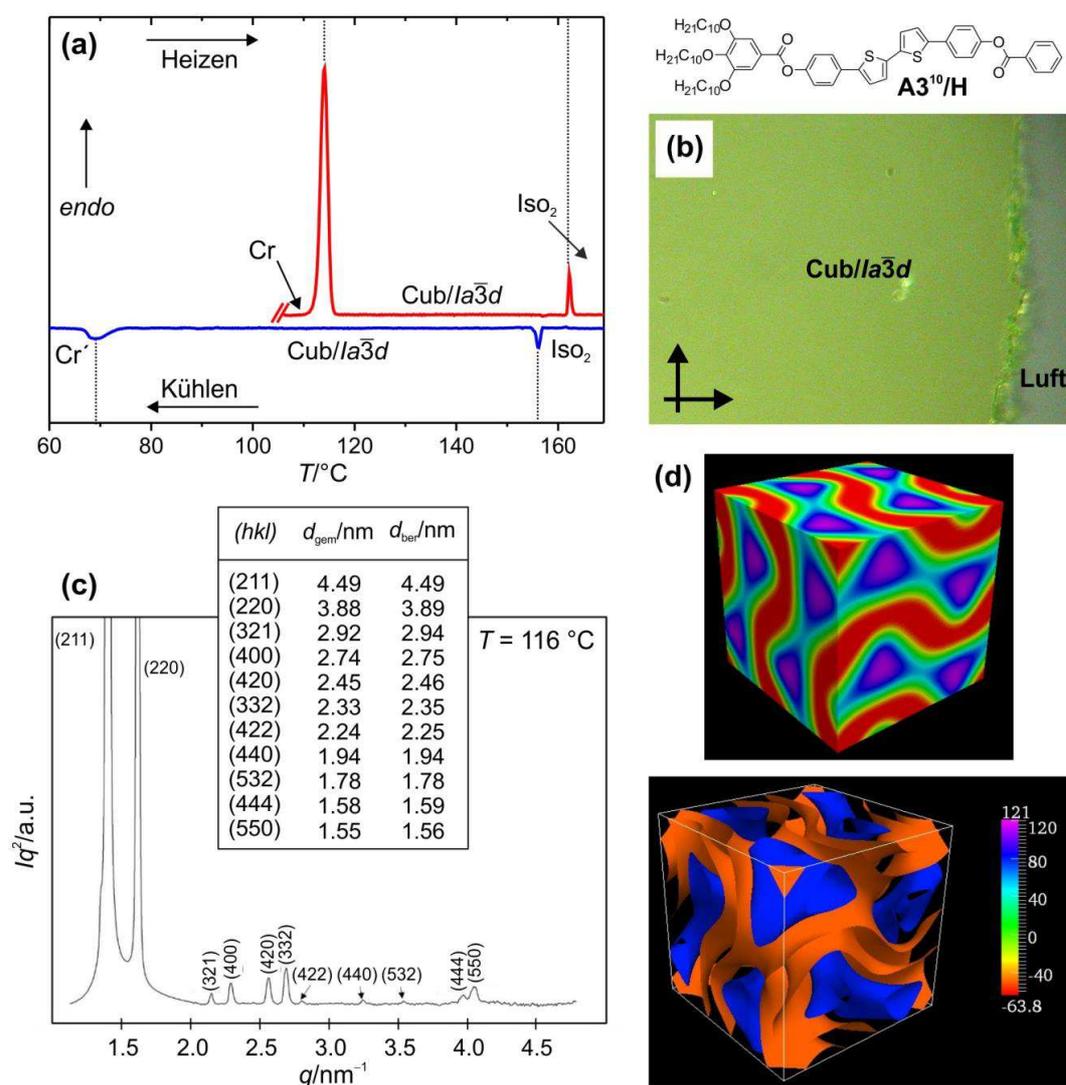


Abbildung 3.2.2 Charakterisierung der $Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung **A3¹⁰/H**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Textur der Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Phase im ersten Heizen bei $T = 120\text{ °C}$. Dabei ist im Cub–Luft-Kontaktbereich eine für kubische Mesophasen typische ungleichmäßige Phasengrenze zu beobachten¹. (c) Röntgendiffraktogramm bei $T = 116\text{ °C}$. Vergleichend zu den berechneten d -Werten (d_{ber}) sind die gemessenen d -Werte der Reflexe (d_{gem}) angegeben. (d) Experimentelle Elektronendichtekarten; blaue Bereiche repräsentieren eine hohe und rote Bereiche eine geringe Elektronendichte.

Die symmetrische Verbindung **A2¹⁰/2¹⁰** (Abb. 3.2.3) ist an beiden endständigen Benzenringen in 3- und 4-Position substituiert. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann bei $T = 200\text{ °C}$ die Ausbildung einer durch Schlieren und Fächer gekennzeichneten Textur beobachtet werden, die bis zur Kristallisation der Verbindung bei $T = 146\text{ °C}$ unverändert erscheint (Abb. 3.2.3b). Die Ausbildung dieser Textur belegt in Kombination mit den durchgeführten DSC-Messungen (Abb 3.2.3a) das Vorhandensein einer SmC-Phase.

¹Alle Aufnahmen kubischer Mesophasen erfolgten mit einer automatischen Belichtungsanpassung. Aufgrund dessen erscheinen die Texturen nicht schwarz, wie in Abbildung 1.2 gezeigt, sondern infolge der Lichtabsorption des π -Systems ($\lambda_{\text{max}} \sim 375\text{ nm}$) in gelblichen Farbtönen.

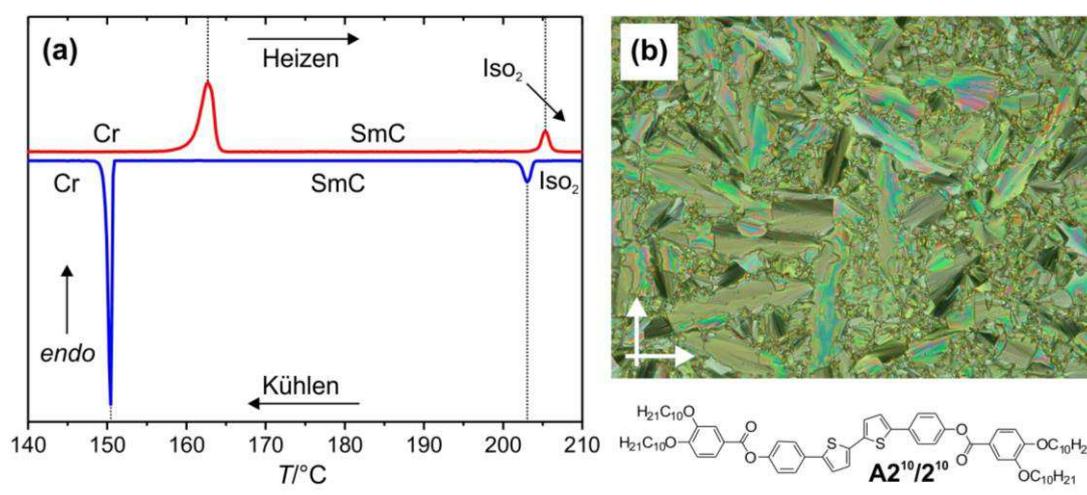


Abbildung 3.2.3 Charakterisierung der Verbindung $\text{A}2^{10}/\text{I}^{10}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Textur der SmC-Phase beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase bei $T = 202\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Bithiophenderivat $\text{A}3^{10}/\text{I}^{10}$ (Abb. 3.2.5, Ref.¹³²) trägt ebenfalls vier Alkylketten, jedoch einem anderen Muster folgend: ein Benzenring ist in 3-, 4- und 5-Position substituiert, der andere in 4-Position. Hier findet man, ähnlich Verbindung $\text{A}3^{10}/\text{H}$, ausschließlich eine kubische Mesophase. Die optische Isotropie ist im Falle dieser Verbindung jedoch, anders als für Verbindung $\text{A}3^{10}/\text{H}$ (Abb. 3.2.4f), vom Winkel zwischen Analysator (A) und Polarisator (P) abhängig. Bei leichter Auslenkung des Analysators im Uhrzeigersinn kann das Auftreten von Arealen unterschiedlicher Helligkeit beobachtet werden. Erfolgt die Auslenkung des Analysators entgegen des Uhrzeigersinns so erscheint auch die Helligkeit der unterschiedlichen Bereiche invertiert (Abb. 3.2.4c,d). Zwischen exakt gekreuzten Polarisatoren erscheint die Textur einheitlich dunkel, wobei die Helligkeit dem Mittel der hellen und dunklen Domänen bei entkreuzten Polarisatoren entspricht (Abb. 3.2.4e, links). Eine Rotation der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren ergibt hingegen keine Veränderung (Abb. 3.2.4e, rechts), was eine spontan erzeugte Chiralität in Form eines Konglomerats optisch aktiver Domänen belegt. Im Heizvorgang kann bei $T = 183\text{ }^\circ\text{C}$ ein direkter Übergang zur achiralen Flüssigkeit (Iso₂) festgestellt werden, an dem die unterschiedlichen Areale unter Zerfließen der Probe verschwinden. Hingegen führt das anschließende Abkühlen aus dieser isotropen Schmelze bei $T = 178\text{ }^\circ\text{C}$ zur Ausbildung von zunächst kleinen, bei Verweilen bei dieser Temperatur zunehmend größer werdende, zirkulärer Domänen unterschiedlicher Helligkeit, was erneut unter Verwendung eines leicht aus der 90°-Stellung gedrehten Analysators beobachtet werden kann (Abb. 3.2.4a,b). Die zeitliche Veränderung der Erscheinung der Areale sowie das widerstandslose Scheren der Probe belegen den fluiden Charakter dieser Phase (Iso₁^[*]). Bei Abkühlung auf $T = 173\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer Veränderung der Gestalt der Domänen in Kombination mit einer sprunghaften Erhöhung der Viskosität der Probe am Übergang zur Cub-Phase unter Erhalt der Konglomeratstruktur (Abb. 3.2.4c,d). Bis zur Kristallisation bei $T = 109\text{ }^\circ\text{C}$ kann keine weitere Phasenumwandlung beobachtet werden.

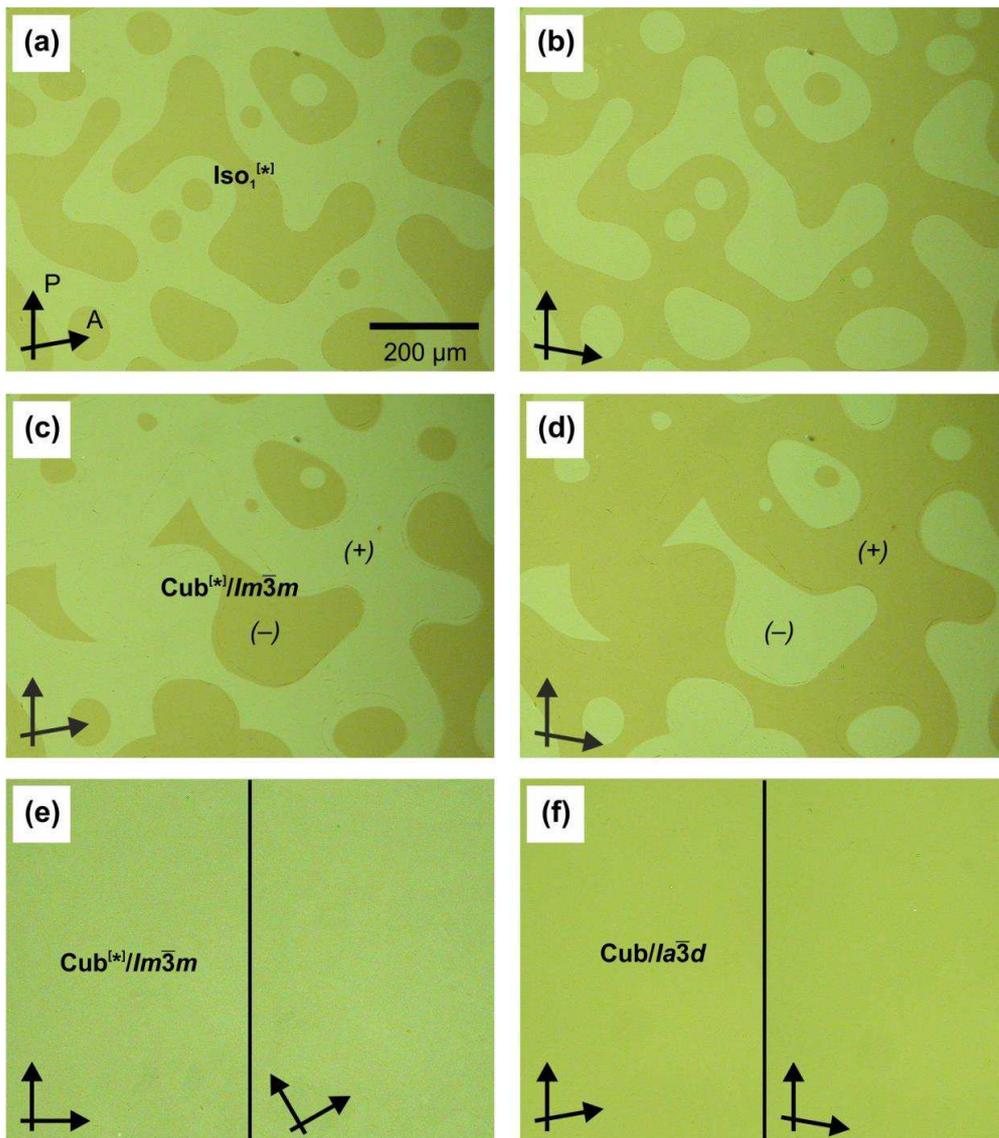


Abbildung 3.2.4 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Verbindung (a–e) $A3^{10}/H$ sowie (f) der Verbindung $A3^{10}/H$ illustrieren die signifikanten Unterschiede zwischen den beiden kubischen Phasentypen $Im\bar{3}m$ und $Ia\bar{3}d$; die Pfeile geben die Stellung des Polarisators (P) und des Analysators (A) zueinander an. (a,b) Chirale Flüssigkeit $Iso_1^{[*]}$ bei $T = 178$ °C nach Temperieren in der Iso_2 -Phase (20 min) und anschließendem Abkühlen. (c–e) Chirale kubische $Im\bar{3}m$ -Phase nach Abkühlen aus der $Iso_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 174$ °C bei veränderter Analysatorstellung. (c,d) Ein leicht aus der 90° -Stellung gedrehter Analysator visualisiert chirale Domänen wohingegen (e) die Probe zwischen exakt gekreuzten Polarisatoren einheitlich hell erscheint (links), genauso wie bei Rotation der Probe im Strahlengang (rechts). (f) Im Gegensatz zur chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase ist die $Ia\bar{3}d$ -Phase optisch inaktiv, sodass eine Entkreuzung der Polarisatoren keine Veränderung bewirkt; aufgenommen ist hier Verbindung $A3^{10}/H$ bei $T = 155$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso_2 -Phase.

In der DSC-Heizkurve ist neben dem stark endothermen Cr–Cub-Übergang bei $T = 134$ °C eine weitere Umwandlung mit einer geringeren Enthalpieänderung $\Delta H = 2.2$ kJ/mol bei $T = 183$ °C auszumachen. In der Kühlkurve ist im Temperaturbereich von $T = 180$ °C bis $T = 174$ °C ein breiter Exotherm zu finden, dessen Maximum bei $T = 178$ °C mit der beobachteten Bildung kreisrunder Areale unterschiedlicher Helligkeit zusammenfällt. Die sehr geringe Enthalpieänderung $\Delta H = 0.3$ kJ/mol könnte hierbei aus einem Energiegewinn infolge

der chiralen Segregation resultieren. Andererseits könnten diese breiten Umwandlungen als Knick in der Basislinie und nicht als enthalpischer Effekt interpretiert werden, was von einer Cp-Anomalie herrühren könnte¹³². Ein scharfer Peak bei $T = 173$ °C kennzeichnet den Übergang zur viskosen Mesophase während die stark exotherme Umwandlung bei $T = 109$ °C aus der Kristallisation der Verbindung resultiert (Abb. 3.2.5a).

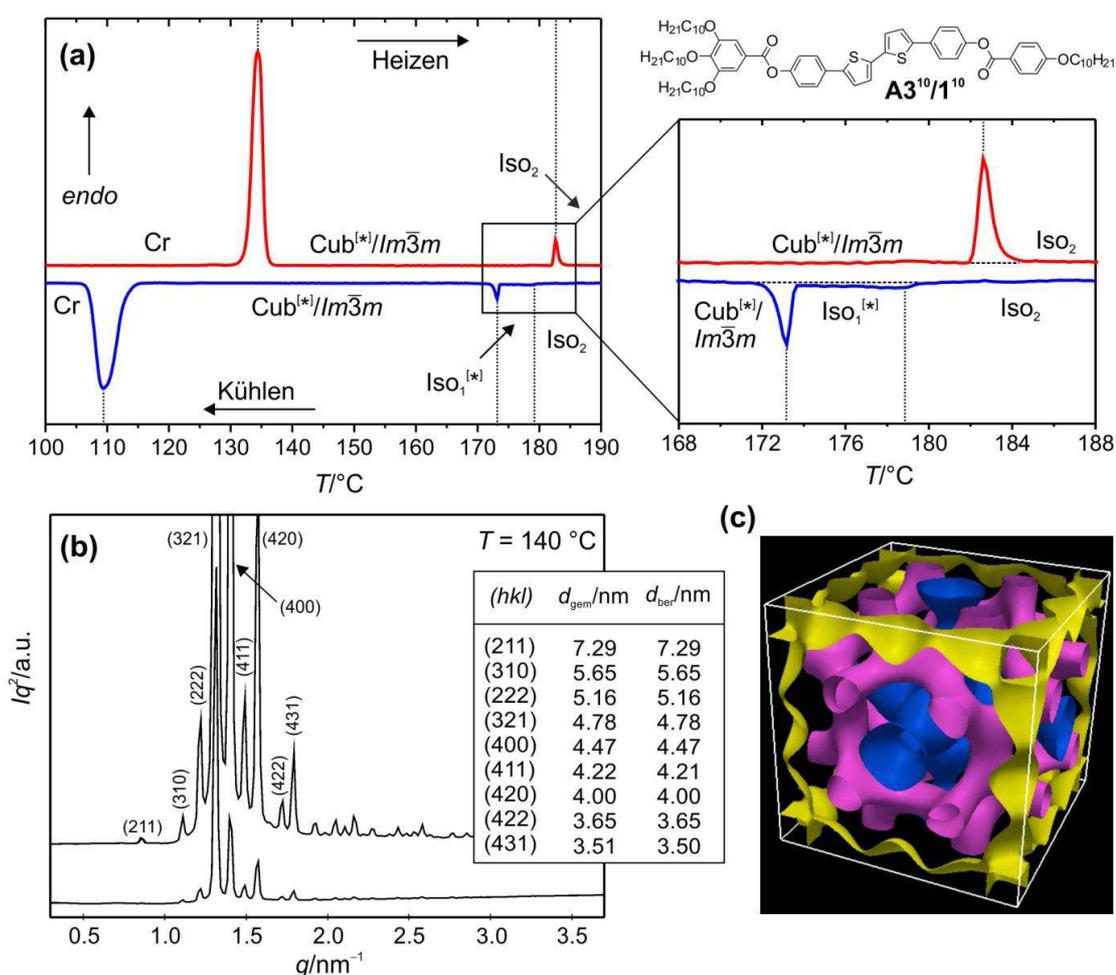


Abbildung 3.2.5 Charakterisierung der Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve mit Vergrößerung im Iso₂–Iso₁^[*]–Cub-Bereich. (b) Kleinwinkelstreuung der Im $\bar{3}m$ -Phase bei $T = 140$ °C. (c) Repräsentative Elektronendichtekarte. Gezeigt sind hier die drei separierten aromatischen Regionen mit hoher Elektronendichte (blau, pink, gelb); wiedergegeben aus Ref.⁶² mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Röntgenographische Untersuchungen der kubischen Phase der Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰** mit einer Synchrotronquelle bei 140 °C ergeben ein Diffraktogramm mit neun scharfen Reflexen, deren d -Werte im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{10}:\sqrt{12}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{18}:\sqrt{20}:\sqrt{24}:\sqrt{26}$ stehen und sich so einer Raumgruppe mit Im $\bar{3}m$ -Symmetrie zuordnen lassen (Abb. 3.2.5b). Der Gitterparameter kann zu $a_{cub} = 17.9$ nm berechnet werden und ist erwartungsgemäß größer als der der Ia $\bar{3}d$ -Phase von Verbindung **A3¹⁰/H** ($a_{cub} = 11.0$ nm). Somit ist auch die Anzahl der Moleküle in einer Elementarzelle $n_{Zelle} \sim 2900$ signifikant höher ($n_{Zelle} \sim 780$ für **A3¹⁰/H**). Dagegen stellt die fluide Phase oberhalb der kubischen Mesophase keine flüssigkristalline Phase dar. Es

handelt sich hierbei um eine Flüssigkeit, die aufgrund der Bildung von chiralen Konglomeraten innerhalb dieser Phase als Iso₁^[*] bezeichnet wird¹³³. Die zweite, achiral isotrop flüssige Phase bei höherer Temperatur wird als Iso₂ bezeichnet. Im Gegensatz zur chiralen Konglomeratstruktur der $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/1^{10}$ ist die $Ia\bar{3}d$ -Phase des Bithiophens $A3^{10}/H$ optisch inaktiv (achiral), d.h. unabhängig von der Orientierung der Polarisatoren wird immer ein einheitlich isotropes Erscheinungsbild ohne Domänenstruktur beobachtet (Abb. 3.2.4f). Dieser Unterschied zwischen den beiden kubischen Phasentypen bei polykatenaren Verbindungen dar und wird im Detail in Kapitel 5 dieser Arbeit erläutert.

Verbindung $A3^{10}/2^{10}$ (Abb. 3.2.6) besitzt insgesamt fünf Alkylketten, welche in 3-, 4-, und 5- bzw. in 3- und 4-Position an die terminalen Benzenringe angeknüpft sind. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bildet sich eine an eine kolumnare Phase erinnernde sphärolithische Textur aus, die bis zur Kristallisation der Verbindung unverändert erscheint (Abb. 3.2.6a). Das Röntgenbeugungsbild zeigt eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.46$ nm was den flüssigkristallinen Charakter der Phase belegt (Abb. 3.2.6b). Die im Kleinwinkelbereich auftretenden Reflexe belegen die hexagonale Symmetrie (Abb. 3.2.6c). Der ermittelte hexagonale Gitterparameter a_{hex} beträgt 4.5 nm. Für diese kolumnare Phase wird das für polykatenare Verbindungen gängige Modell einer Bänderstruktur mit rotationsungeordneten Bändern angenommen. Die Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bänder beträgt circa vier Moleküle¹.

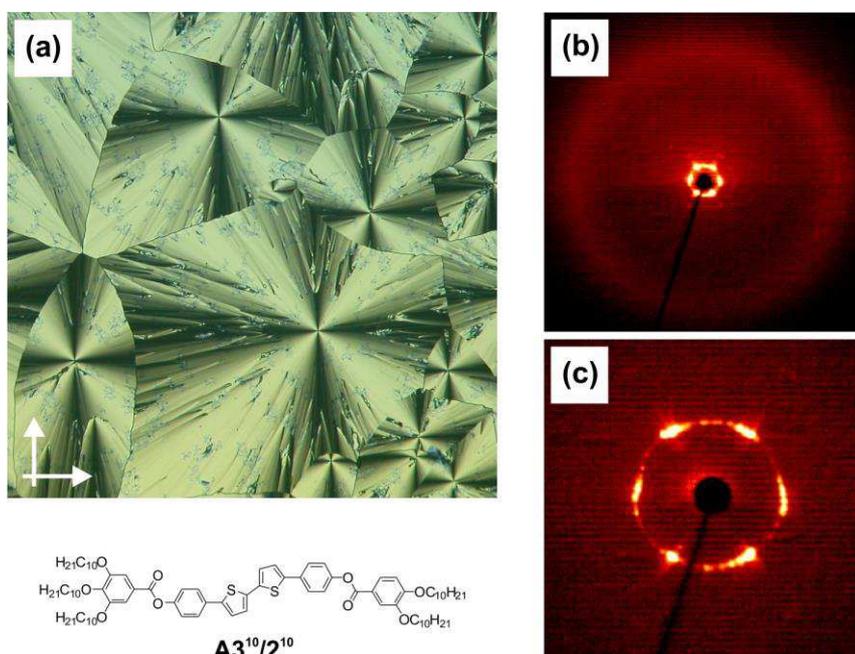


Abbildung 3.2.6 Charakterisierung der Verbindung $A3^{10}/2^{10}$. (a) Texturaufnahme der Col_{hex}-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $T = 136$ °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit. (b) Das Röntgenbeugungsbild der Weitwinkelstreuung bei $T = 130$ °C zeigt die für die LC-Phase typische diffuse Streuung. (c) Röntgenbeugungsbild der Kleinwinkelstreuung bei $T = 130$ °C.

¹Details zur Berechnung sowie eine Zusammenstellung n_{Zelle} aller röntgenographisch untersuchten Col-Phasen sind im Anhang A.4 zu finden.

Die Verbindungen $AN^{10}/1^m$ bilden in Abhängigkeit von der Anzahl der terminalen Alkylketten und des Substitutionsmusters unterschiedliche Phasentypen aus. Die symmetrische Verbindung $A2^{10}/2^{10}$ besitzt eine stäbchenförmige Gestalt und bildet eine SmC-Phase aus. Hingegen wird für die mit fünf langen Alkylketten versehene Verbindung $A3^{10}/2^{10}$ eine kolumnare Phase gefunden. Durch eine stark unsymmetrische Gestalt, realisiert für die Verbindungen $A3^{10}/1^{10}$ und $A3^{10}/H$, werden hingegen kubische Phasen deutlich begünstigt, wodurch insgesamt die typische Reihe SmC–Cub–Col beobachtet werden kann, wie sie auch für andere polykatenare Verbindungen gefunden wurde^{10–13} (Abb. 3.2.7).

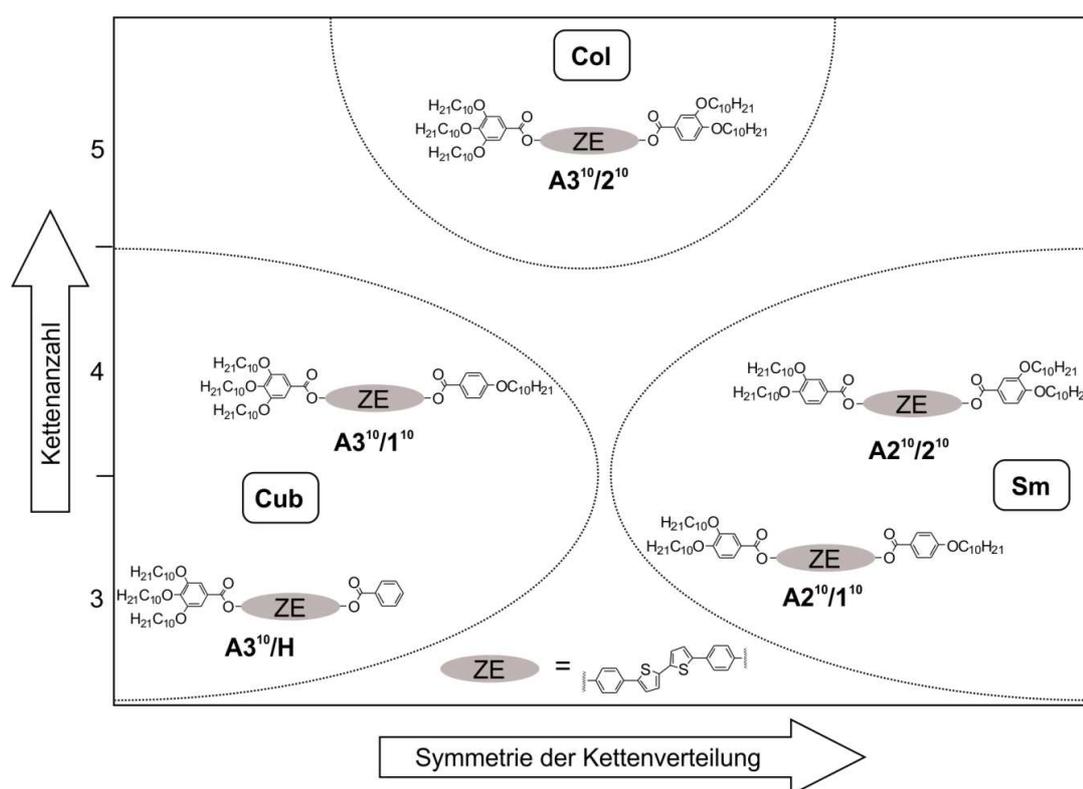


Abbildung 3.2.7 Zusammenhang zwischen Kettenanzahl, Substitutionsmuster und Mesophasenverhalten decyloxysubstituierter Bithiophene AN^{10} .

3.3 Einfluss einer Längenvariation einer oder mehrerer Alkylketten

Im Folgenden werden die Zusammenhänge zwischen der Alkylkettenlänge, Substitutionsmuster und Mesophasenverhalten dargelegt. Die Verbindungen $A2^{10}/2^{10}$ mit 2 + 2 Ketten und $A3^{10}/2^{10}$ mit 3 + 2 Ketten bilden smektische bzw. kolumnare Phasen aus und flankieren somit das Gebiet in dem die gewünschten bikontinuierlich kubischen Mesophasen ausgebildet werden können. So sollte zunächst geprüft werden, ob durch eine Verringerung des Alkylkettenvolumens (Alkylkettenverkürzung) an einem der terminalen Benzenringe und die damit verbundene Erhöhung der Imbalance der Kettenverteilung im Falle des Bithiophens $A3^{10}/2^{10}$ kubische Phasen favorisiert werden können. Im Gegensatz dazu wurde für

Verbindung $A2^{10}/2^{10}$ geprüft, ob eine Kettenverlängerung zu einem Übergang von SmC zu Cub führt (Abb. 3.3.1).

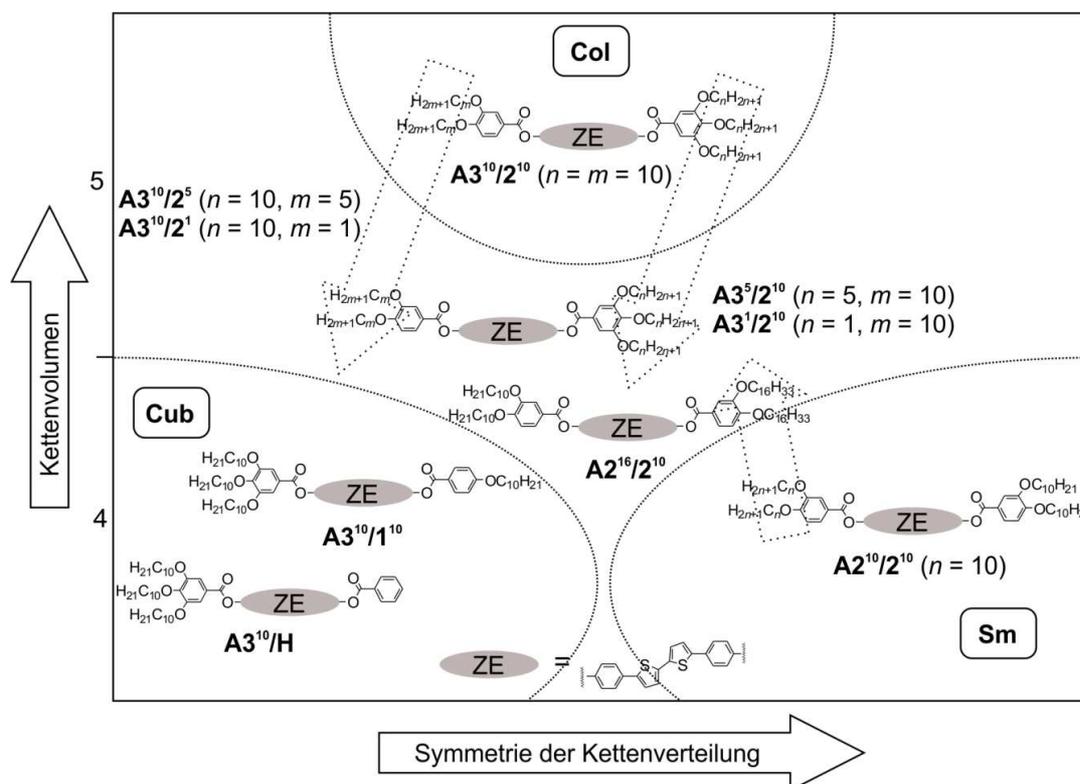


Abbildung 3.3.1 Schematische Darstellung des Einflusses auf das Kettenvolumen und die Kettenverteilung bei Variation eines oder mehrerer Alkylsubstituenten an einem der beiden terminalen Benzenringe.

Verbindung $A2^{16}/2^{10}$ (Abb. 3.3.2) zeigt eine enantiotrope LC-Phase, welche beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso_2) eine stark doppelbrechende Fächertextur ausbildet, die bis zur Kristallisation der Verbindung unverändert erhalten bleibt (Abb. 3.3.2b). Die strukturelle Ähnlichkeit zu Verbindung $A2^{10}/2^{10}$ legt die Vermutung einer SmC-Phase nahe, wobei durch röntgenographische Untersuchungen eine Schichtstruktur belegt werden kann. Neben der für flüssigkristalline Phasen charakteristischen diffusen Streuung im Weitwinkelbereich ist im Kleinwinkelbereich ein Schichtreflex zu beobachten (Abb. 3.3.2c,d). Dabei kann aufgrund einer schlechten Orientierung der Probe nicht zwischen einer SmA- und SmC-Phase unterschieden werden. Da nach Scheren keine für SmA-Phasen typisch optisch isotrope Textur homeotrop orientierter Bereiche gefunden wird, wird von einer SmC-Phase ausgegangen. Die sphärolithische Textur legt jedoch eine zusätzliche Modulation der Schichten nahe, welche jedoch in den XRD-Experimenten nicht beobachtet werden kann, was auf eine ungenügende Orientierung der Probe und damit verbundene schwach auftretende Kreuzreflexe oder eine unzureichende Korrelationslänge der Periodizität der Modulation zurückzuführen ist. Diese Phase wird hier als $Sm\check{C}$ bezeichnet. Der Schichtabstand wurde dabei zu $d = 3.7$ nm ermittelt, woraus mit einer Moleküllänge in der gestreckten Konformation $L_{max} \sim 6.4$ nm nach $d/L_{max} = \cos\beta$ ein maximaler Neigungswinkel $\beta \sim 55^\circ$

möglich ist. Die Faltung der Alkylketten oder deren Interkalation kann jedoch zu geringeren Neigungswinkeln führen, was auf alle hier diskutierten SmC-Phasen zutrifft.

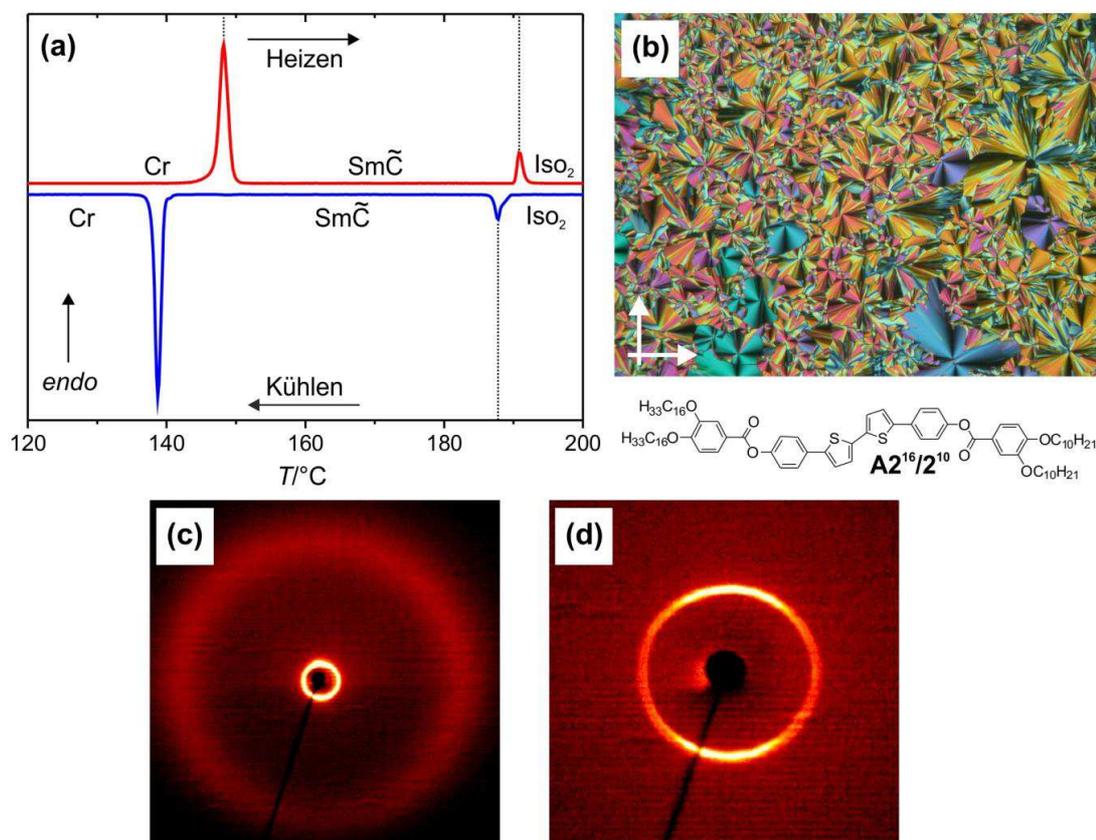


Abbildung 3.3.2 Charakterisierung der Verbindung $A2^{16}/2^{10}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Texturaufnahme der SmC-Phase bei $T = 184^\circ\text{C}$ nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (c) Röntgenbeugungsbild der Weitwinkelstreuung. (d) Röntgenbeugungsbild der Kleinwinkelstreuung.

Für Verbindung $A3^{10}/2^1$ (Tab. 3.3.1) kann unter dem Polarisationsmikroskop im Temperaturbereich von $T = 137^\circ\text{C}$ bis $T = 183^\circ\text{C}$ die Ausbildung einer viskosen und optisch isotropen Mesophase beobachtet werden. Eine Auslenkung des Analysators zeigt dabei keine Veränderung des Erscheinungsbildes, d. h. es handelt sich um eine achirale Cub-Phase. Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso₂) tritt bei $T = 175^\circ\text{C}$ eine schlagartige Erhöhung der Viskosität auf. Es werden, unabhängig von der Stellung des Analysators, keine optisch aktiven Domänen gefunden. Diese Phase bleibt bis zur Kristallisation bei $T = 105^\circ\text{C}$ unverändert. Die Abwesenheit chiraler Domänen spricht für die Ausbildung einer kubischen Phase des $Ia\bar{3}d$ -Typs. Röntgenographische Untersuchungen (Synchrotronquelle) liefern insgesamt sieben Reflexe im Kleinwinkelbereich, welche den (hkl) -Werten (211), (220), (321), (400), (420), (332) und (422) eines $Ia\bar{3}d$ -Gitters zugeordnet werden können. Der Gitterparameter beträgt $a_{\text{cub}} = 11.1\text{ nm}$ (für weitere Details s. SI-Teil der Ref.¹³²).

Verbindung $A3^{10}/2^5$ (Abb. 3.3.3) zeigt beim Heizen in einem kleinen Temperaturbereich zwischen $T = 128^\circ\text{C}$ und $T = 133^\circ\text{C}$ zunächst eine optisch inaktive kubische Phase. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso₂) kann bei $T = 128^\circ\text{C}$ die Ausbildung einer an eine

kolumnare Mesophase erinnernde sphärolithische Textur beobachtet werden, welche sofort durch eine optisch isotrope kubische Phase verdrängt wird (Abb. 3.3.3b,c). Ein weiteres Abkühlen führt im Gegensatz zum Bithiophen $A3^{10}/2^1$ zu einer raschen Bildung doppelbrechender Bereiche, sodass die Probe bei Abkühlung auf Raumtemperatur komplett doppelbrechend erscheint (Abb. 3.3.3d).

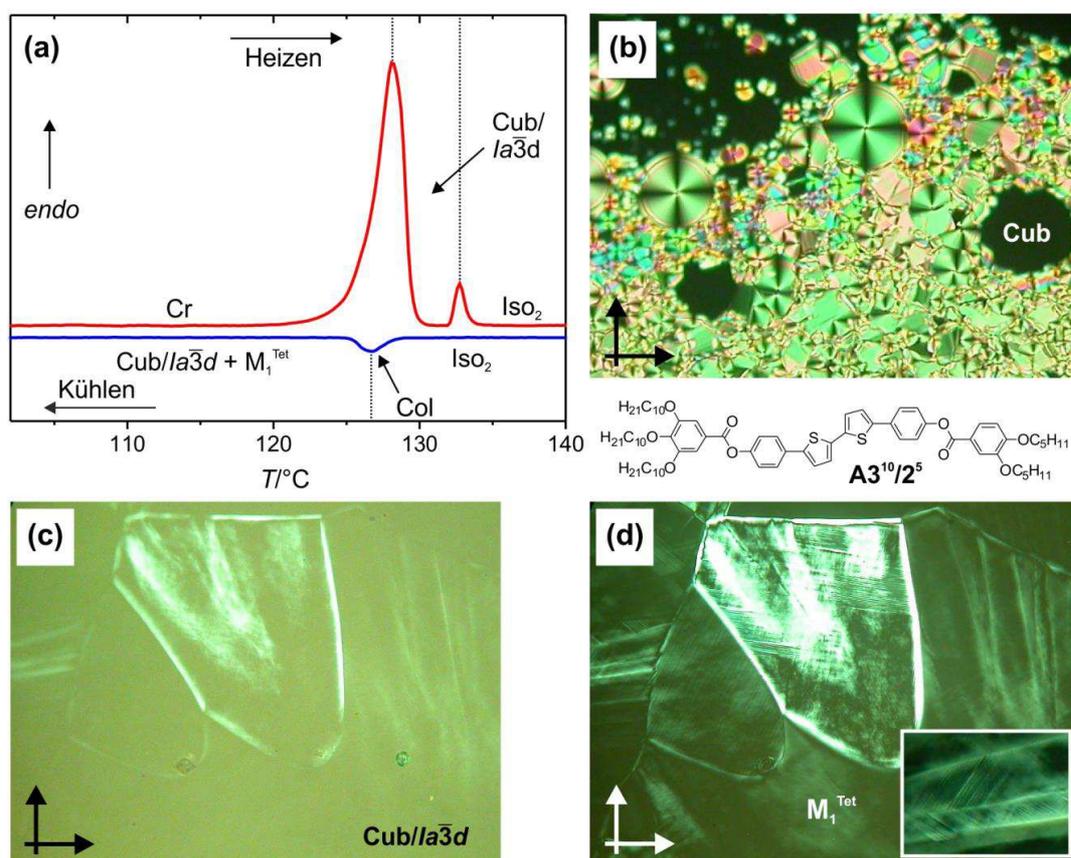


Abbildung 3.3.3 Mesophasenverhalten der Verbindung $A3^{10}/2^5$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Textur einer metastabilen kolumnaren Phase, welche sofort von einer kubischen Mesophase ersetzt wird; aufgenommen bei $T = 126^\circ\text{C}$ nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (c) Leicht doppelbrechende Cub-Phase bei $T = 110^\circ\text{C}$. Die intensivierte Doppelbrechung entlang der Grenzen zwischen den Kristalliten deutet auf eine spannungsinduzierte Doppelbrechung hin. (d) Durch senkrecht zueinander verlaufende Linien (Ausschnitt rechts unten) gekennzeichnete Textur einer unbekannteten Mesophase bei $T = 100^\circ\text{C}$, hier als M_1^{Tet} bezeichnet.

Für das Bithiophen $A3^{10}/2^5$ liegen keine Daten aus röntgenographischen Messungen vor, sodass die Phasenzuordnung auf optischen und kalorimetrischen Beobachtungen basierte. Das viskose und auch bei Auslenkung des Analysators optisch homogene Erscheinungsbild im Heizen kann einer achiralen kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase zugewiesen werden. Im Kühlen wird zunächst eine metastabile kolumnare Phase ausgebildet, die anschließend von einer kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase ersetzt wird. Diese ist zunächst, ähnlich Verbindung $A3^{10}/H$, durch leicht doppelbrechende Streifen gekennzeichnet, was auf eine spannungsinduzierte Doppelbrechung hindeutet (Abb. 3.3.3c, Abschnitt 3.4). Allerdings kann mit fallender Temperatur bei $T \sim 100^\circ\text{C}$ eine schlagartige Zunahme der Doppelbrechung beobachtet werden, wodurch das Erscheinungsbild der Verbindung durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen

charakterisiert ist (Abb. 3.3.3d). Hierbei könnte es sich um eine Phasenumwandlung zu einer unbekanntem 3D-Phase handeln (M_1^{Tet} , Abschnitt 3.4; s. auch Anhang, Abb. A22).

Bei Verbindung $A3^{1/2^{10}}$ (Abb. 3.3.4) wird beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso₂) bei $T = 171$ °C die Ausbildung einer Schlierentextur beobachtet, welche bis zur Kristallisation bei $T = 125$ °C unverändert bleibt und einer SmC-Phase zugeordnet werden kann (Abb. 3.3.4b). Röntgenographische Untersuchungen an einer orientierten Probe bestätigen diese Annahme. Im Weitwinkelbereich ist hier die für LC-Phasen typische diffuse Streuung auszumachen, während im Kleinwinkelbereich scharfe Schichtreflexe auftreten (Abb. 3.3.4c,d). Der Schichtabstand d konnte zu 3.6 nm berechnet werden. Weiterhin kann mithilfe des Chi-Scans der Weit- und der Kleinwinkelstreuung ein Neigungswinkel $\beta = 45^\circ$ ermittelt werden (Abb. 3.3.4e). Über die Beziehung $d/L_{\text{max}} = \cos\beta$ kann mit einer maximalen Moleküllänge $L_{\text{max}} \sim 4.5$ nm ein etwas geringerer Tilt von 37° berechnet werden.

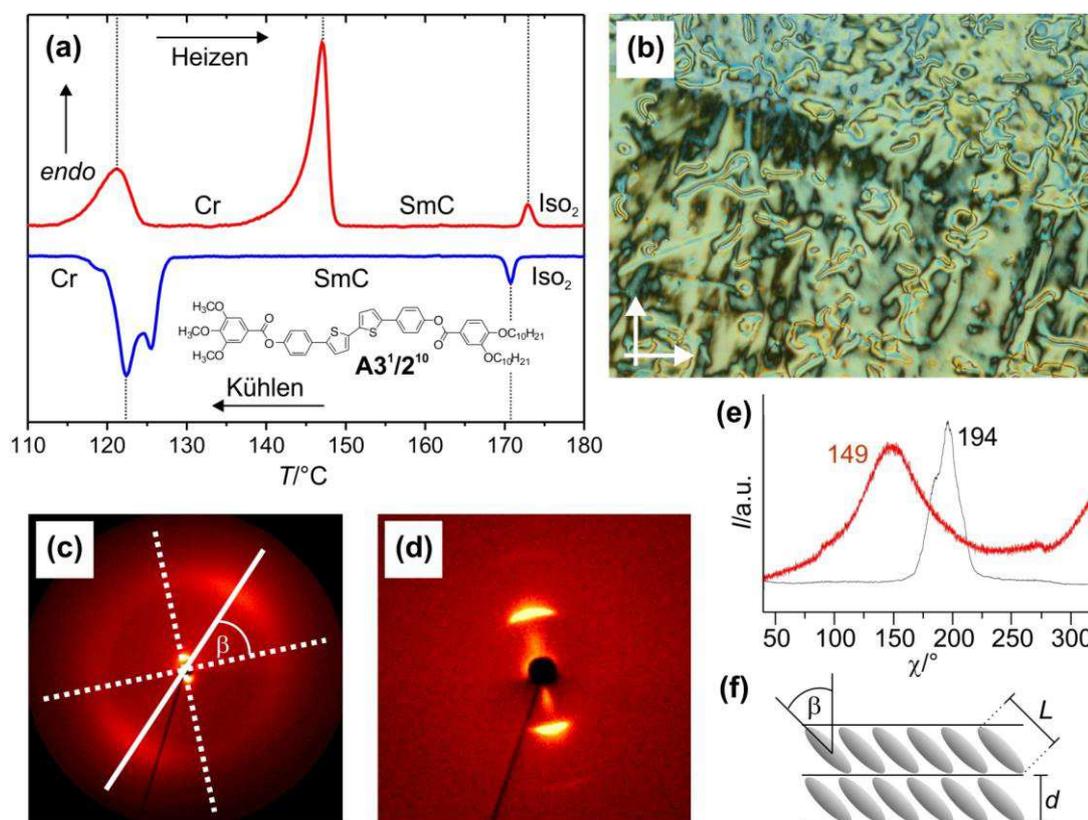


Abbildung 3.3.4 Charakterisierung des Bithiophens $A3^{1/2^{10}}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Schlierentextur der SmC-Phase bei $T = 170$ °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit. (c) Weitwinkelstreuung bei $T = 160$ °C mit graphisch ermitteltem Neigungswinkel β . (d) Kleinwinkelstreuung bei $T = 160$ °C. (e) Chi-Scan der Weit- und der Kleinwinkelstreuung. (f) Schematische Darstellung der Molekülanordnung in dieser SmC-Phase.

Bei Verbindung $A3^5/2^{10}$ (Abb. 3.3.5) beobachtet man bei $T = 117$ °C einen Phasenübergang, bei dem zunächst die Ausbildung einer unspezifischen doppelbrechenden Textur (M_x) beobachtet werden kann. Die Probe ist hochviskos und geht bei $T \sim 138$ °C in eine optisch inaktive kubische Phase über, bis bei $T = 144$ °C der Übergang in die isotrope Flüssigkeit

(Iso₂) erfolgt. Beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase kann bei $T = 138\text{ °C}$ die Ausbildung einer für kolumnare Phasen typischen sphärolithischen Textur beobachtet werden, welche sofort von einer viskosen, doppelbrechenden Mesophase verdrängt wird. (M_1^{Tet} , Abb. 3.3.5c,d).

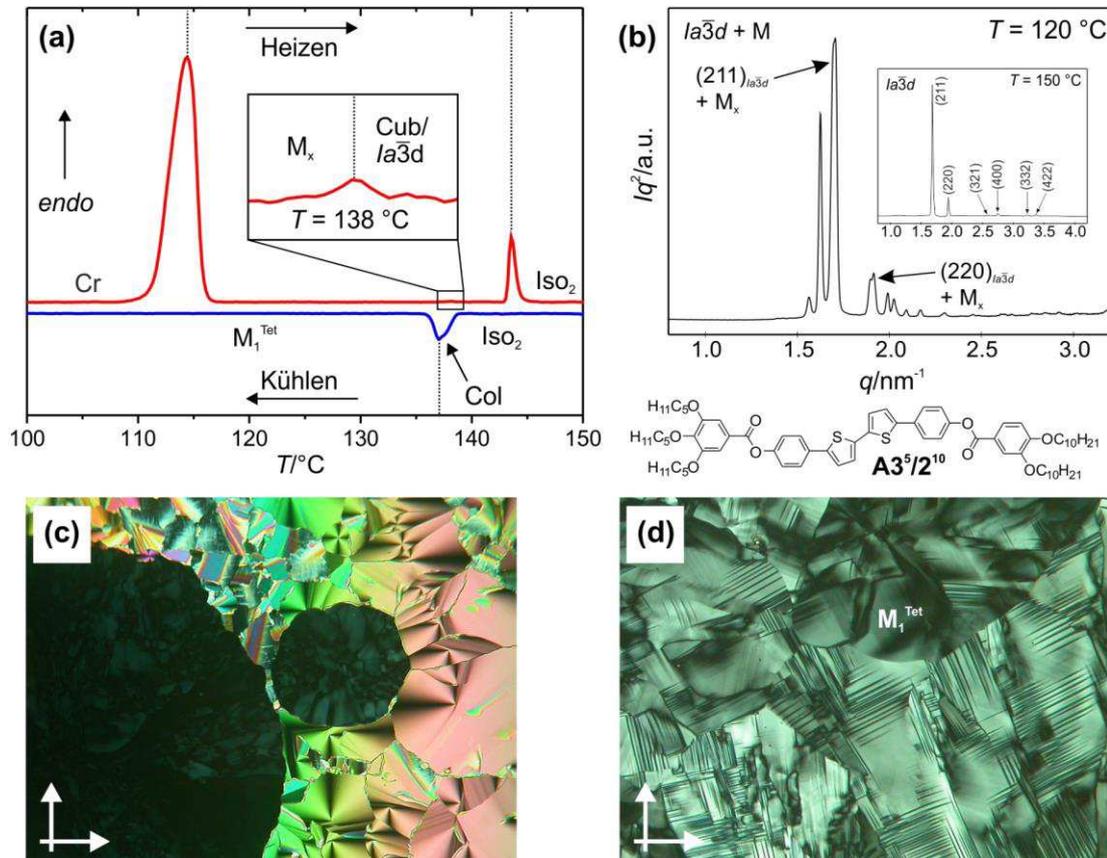


Abbildung 3.3.5 Charakterisierung der Verbindung $A3^5/2^{10}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Kleinwinkelstreuung der $Ia\bar{3}d$ -Phase und einer unbekanntes Mesophase M_x . Aufgrund der Überlagerung der Reflexe beider Phasen konnte lediglich die Cub-Phase im Hochtemperaturbereich identifiziert werden (kleiner Ausschnitt). (c) Aufnahme der Col- M_1^{Tet} -Umwandlung beim Kühlen aus der Iso₂-Phase bei $T = 138\text{ °C}$; die vertikalen Farbänderungen resultieren aus der Betrachtung in einer Keilzelle. (d) Unbekannte Mesophase M_1^{Tet} bei $T = 120\text{ °C}$.

Röntgenographische Untersuchungen am Iso₂-Col-Übergang bei $T = 139\text{ °C}$ liefern neben einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.46\text{ nm}$, was den flüssigkristallinen Charakter der Phase belegt, mehrere Reflexe im Kleinwinkelbereich. Diese stehen im für hexagonale Phasen typischen Verhältnis $1:1/\sqrt{3}:1/2$ wobei der hexagonale Gitterparameter a_{hex} zu 4.2 nm berechnet werden konnte. Die Textur der gebildeten viskoelastischen Mesophase bei tieferer Temperatur ist durch zahlreiche senkrecht zueinander verlaufende Streifen gekennzeichnet, was möglicherweise auf eine tetragonale 3D-Phase hindeutet (M_1^{Tet} , Abb. 3.3.5d; siehe hierzu Abschnitt 3.4). Eine weitere Erniedrigung der Temperatur führt zu keiner weiteren Phasenumwandlung. DSC-Messungen (Abb. 3.3.5a) liefern im Heizzyklus den Cr- M_x - und den Cub-Iso₂-Übergang als scharfe endotherme Peaks bei $T = 117\text{ °C}$ bzw. $T = 144\text{ °C}$. Die Umwandlung M_x -Cub wird erst unter starker Vergrößerung des betreffenden Temperaturbereichs sichtbar. In der Kühlkurve ist lediglich ein scharfer Exotherm für die

Iso₂-LC-Umwandlung bei $T = 138$ °C zu finden. Weiter konnte das Mesophasenverhalten durch Röntgenbeugung mithilfe einer Synchrotronquelle untersucht werden. Hier liefern die Messungen für die beobachtete optisch isotrope Mesophase im Heizen insgesamt 6 Reflexe, die in einem für $Ia\bar{3}d$ -Phasen typischen reziprotem Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{22}:\sqrt{24}$ stehen und den (hkl) -Werten (211), (220), (321), (400), (332) und (422) zugeordnet werden können. Dabei konnte der Gitterparameter a_{cub} mit 9.1 nm berechnet werden. Bei tieferen Messtemperaturen (120 °C) resultiert hingegen kein eindeutiges Diffraktogramm, welches eine Mischung aus den Reflexen der Cub-Phase und weiteren Reflexen einer unbekanntenen Mesophase darstellt. Derartige unspezifische Mesophasen, die am Cr-LC-Übergang beobachtet werden und möglicherweise ein gleichzeitiges Vorliegen M/Cub repräsentieren, werden als M_x bezeichnet. Die hier auftretende M_x -Phase konnte nicht identifiziert werden.

Insgesamt stimmen die optischen Untersuchungen gut mit den Ergebnissen aus den röntgenographischen Messungen überein. Das Mesophasenverhalten der Verbindung $A3^5/2^{10}$ ist somit durch eine Konkurrenz aus einer kolumnaren LC-Phase, einer kubischen Mesophase und einer oder möglicherweise zwei unbekanntenen Mesophasen (M_x , M_1^{Tet}) gekennzeichnet und erinnert an das Verhalten der Verbindung $A3^{10}/2^5$ (Abb. 3.3.3).

Das Mesophasenverhalten der fünfkettigen Verbindungen $A3^n/2^m$ sowie Verbindung $A2^{16}/2^{10}$ mit unterschiedlichen Kettenlängen an den Moleküleenden sind in Tabelle 3.3.1 und in Abbildung 3.3.6a im Vergleich zum Bithiophen $A3^{10}/2^{10}$ mit ausschließlich C₁₀-Ketten graphisch dargestellt. Dabei zeigt nur das 3,4-Dimethoxybenzoat $A3^{10}/2^1$ eine enantiotrope kubische Mesophase. Alle anderen Verbindungen zeigen smektische Phasen ($A2^{16}/2^{10}$ und $A3^1/2^{10}$) oder bilden die gesuchten kubischen Phasen lediglich in kleinen Temperaturbereichen und in Konkurrenz zu kolumnaren und doppelbrechende 3D-Phasen aus ($A3^{10}/2^5$ und $A3^5/2^{10}$).

Tabelle 3.3 Phasenumwandlungstemperaturen und röntgenographische Daten der Verbindungen $A2^{16}/2^{10}$ und $A3^n/2^m$.^a

Verbindung	n	m	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a/nm	d/nm
$A2^{16}/2^{10}$	(3,4)-16	10	H2: Cr 148 [57.7] SmC 191 [7.6] Iso ₂		3.7
$A3^{10}/2^1$	(3,4,5)-10	1	H2: Cr 137 [44.6] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 183 [3.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 175 [2.5] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 105 [37.3] Cr	11.1	
$A3^{10}/2^5$	(3,4,5)-10	5	H2: Cr 128 [54.1] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 133 [2.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 127 [2.1] Cub/ $Ia\bar{3}d$ + M_1^{Tet}		
$A3^1/2^{10}$	(3,4,5)-1	10	H2: Cr 147 [36.3] SmC 173 [2.1] Iso ₂		3.6
$A3^5/2^{10}$	(3,4,5)-5	10	H2: Cr 117 [41.8] M_x 138 [-] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 144 [4.1] Iso ₂ K1: Iso ₂ 137 [3.5] Col _{hex} + M_1^{Tet}	9.1 _{Cub} 4.2 _{Col}	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemp. der zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten Kühlkurve (K1; 10 K/min).

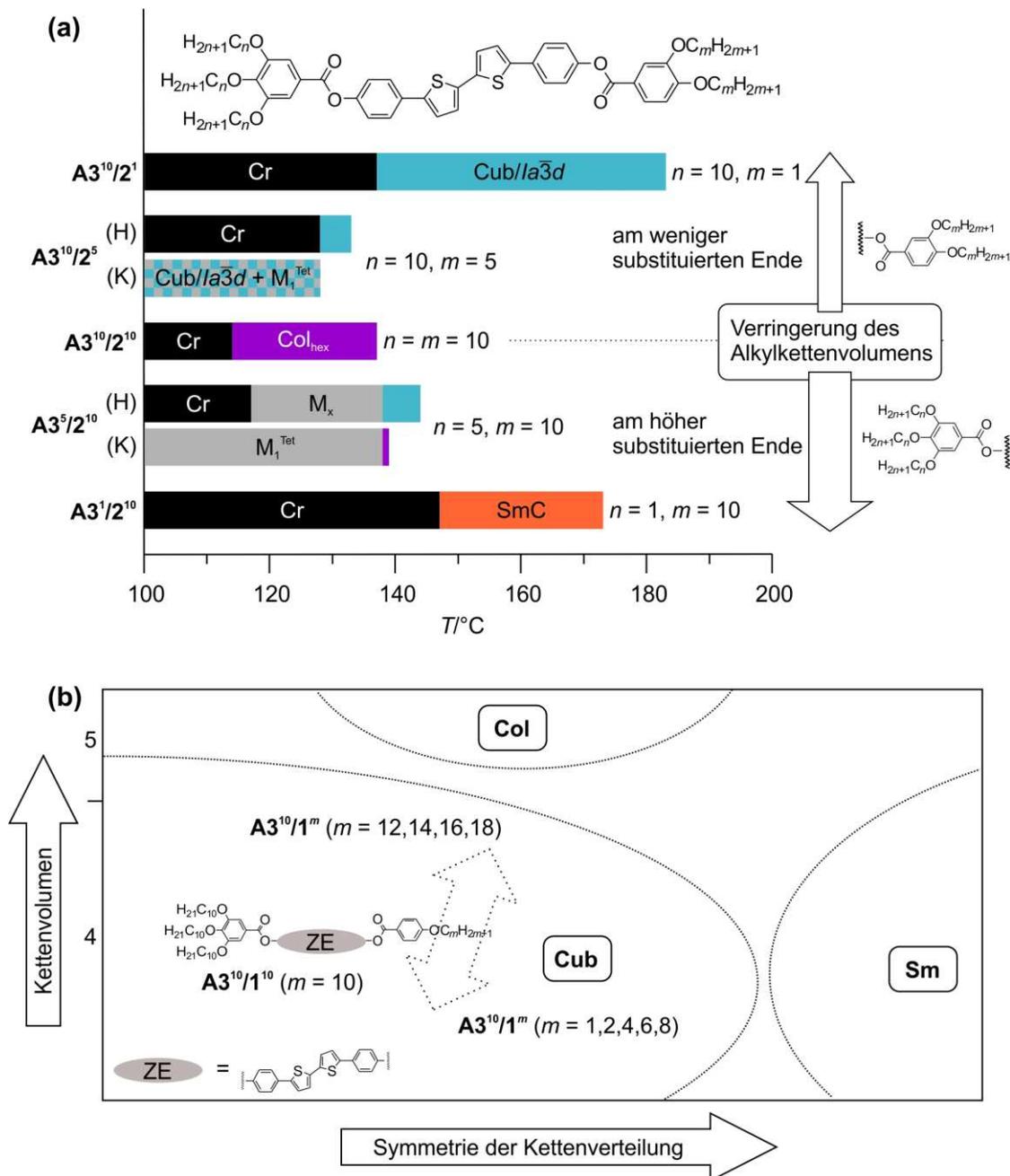
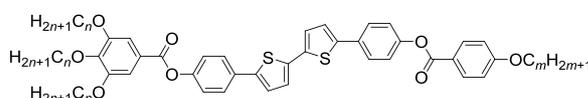


Abbildung 3.3.6 Effekt der Kettenlänge auf das Phasenverhalten polykatenarer Moleküle. (a) Einfluss einer Kettenlängenvariation auf die Phasenumwandlungstemperaturen. (b) Schematische Darstellung des Einflusses der Variation einer einzelnen endständigen Alkylkette auf das Kettenvolumen und die Symmetrie der Kettenverteilung. Dieser im Gegensatz zu (a) geringfügige strukturelle Eingriff sollte ein genaueres Bild zu bikontinuierlich kubische Mesophasen liefern.

Diese erhaltenen Ergebnisse stützen die aus 3.2 gewonnenen Erkenntnisse, wonach ein starkes Ungleichgewicht des Kettenvolumens an den beiden Enden innerhalb des Moleküls, wie in Verbindung $A3^{10}/2^1$ gegeben, die Ausbildung der Cub-Phasen besonders begünstigt. Zum einen scheint bei den Verbindungen $A3^{10}/H$, $A3^{10}/1^{10}$ und $A3^{10}/2^1$ ein ideales Aromat/Ketten-Verhältnis für die Ausbildung von bikontinuierlich kubischen Phasen vorzuliegen. Zum anderen begünstigt die kegelförmige Gestalt dieser Moleküle eine Krümmung der

Aromat/Aliphath-Grenzfläche durch die Möglichkeit einer nicht vollständig antiparallelen Ausrichtung der sterischen Dipole¹³⁴. Daher dienten die Verbindungen **A3¹⁰/H** und **A3¹⁰/1¹⁰** als Grundstrukturen für weitere Strukturvariationen. So wurde um Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰** eine homologe Reihe aufgebaut, bei der die Länge der einzelnen terminalen Alkylkette schrittweise verkürzt (**A3¹⁰/1¹**–**A3¹⁰/1⁸**) bzw. verlängert (**A3¹⁰/1¹²**–**A3¹⁰/1¹⁸**) wurde. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Variationen stellt diese homologe Serie an Bithiophenen **A** aufgrund der sukzessiven Änderung von nur einer endständigen Kette einen geringfügigen Eingriff in die Struktur dar, sodass diese einen detaillierteren Blick auf molekulare Parameter, welche bikontinuierlich kubische Phasen begünstigen, ermöglichen sollte (Abb. 3.3.6b und Tab. 3.3.2).

Tabelle 3.3.2 Phasenumwandlungstemperaturen und Gitterparameter der Verbindungen **A3ⁿ/1^m**.^a



Verb.	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>T</i> /°C [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	<i>a</i> _{cub} /nm
A3¹⁰/1¹	10	1	H2: Cr 119 [55.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 192 [1.5] Iso ₂ K1: Iso ₂ 192 [0.2] Iso ₁ ^[*] [0.3] 170 Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i>	11.4
A3¹⁰/1²	10	2	H2: Cr 115 [26.5] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> [1.7] 199 Iso ₂ K2: Iso ₂ 197 [0.2] Iso ₁ ^[*] 174 [0.5] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 54 [3.0] Cr'	11.6
A3¹⁰/1⁴	10	4	H2: Cr 105 [31.2] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> + M ₃ 149 ^b [-] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 194 [1.7] Iso ₂ K1: Iso ₂ 193 [0.1] Iso ₁ ^[*] 174 [0.2] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 37 [4.6] Cr'	
A3¹⁰/1⁶	10	6	H2: Cr 118 [43.6] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> + M ₃ 152 ^b [-] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 188 [1.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 189 [1.3] Iso ₁ ^[*] 173 [0.5] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 62 [4.2] Cr'	12.9 _{<i>Ia</i>$\bar{3}$<i>d</i>} 17.2 _{<i>Im</i>$\bar{3}$<i>m</i>}
A3¹⁰/1⁸	10	8	H2: Cr 117 [42.1] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 186 [2.0] Iso ₂ K1: Iso ₂ 184 [0.5] Iso ₁ ^[*] 175 [0.8] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 49 [11.3] Cr'	17.7
A3¹⁰/1¹⁰	10	10	H2: Cr 134 [49.9] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 183 [2.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 178 [0.3] Iso ₁ ^[*] 173 [1.1] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 109 [46.0] Cr	17.9
A3¹⁰/1¹²	10	12	H2: Cr 125 [45.7] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 179 [2.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 173 [0.2] Iso ₁ ^[*] 170 [1.2] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 96 [40.2] Cr	
A3¹⁰/1¹⁴	10	14	H2: Cr 107 [42.6] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 176 [2.3] Iso ₂ K2: Iso ₂ 169 [0.1] Iso ₁ ^[*] 167 [1.6] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 66 [10.6] Cr'	
A3¹⁰/1¹⁶	10	16	H2: Cr 111 [48.3] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> + M ₁ ^{Tet} 165 ^b [-] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 175 [2.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 168 [1.8] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> + M ₄ 77 [70.5] Cr	
A3¹⁰/1¹⁸	10	18	H2: Cr 107 [56.9] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> + M ₃ [-] 162 Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 174 [2.8] Iso ₂ K1: Iso ₂ 168 [1.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> + M ₄ 70 [12.8] Cr'	
A3⁶/1⁶	6	6	H1: Cr 139 [55.2] M ₃ 171 [-] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 205 [1.2] Iso ₁ ^[*] 213 [0.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 212 [1.0] Iso ₁ ^[*] 177 [0.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 58 [19.4] Cr'	10.3
A3¹⁴/1⁶	14	6	H2: Cr 100 [57.1] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 175 [1.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 168 [0.1] Iso ₁ ^[*] 167 [1.3] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 35 [31.5] Cr'	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min). ^bBestimmung der Umwandlungstemperatur erfolgte unter dem Polarisationsmikroskop.

Die vierkettigen Verbindungen $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^1$ (Ref.¹³²) und $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^2$ (Ref.¹³³) mit einer kurzen Einzelkette ($m = 1,2$; Tab. 3.3.2) und drei langen Ketten am anderen Ende gehen beim Heizen zunächst vom kristallinen Zustand in eine kubische Phase über. Diese ist bis zum Übergang in die isotrope Flüssigkeit (Iso₂) achiral, jedoch lässt anschließendes Abkühlen ein Konglomerat optisch aktiver Domänen erkennen, wobei die Proben ihren fluiden Charakter über einen breiten Temperaturbereich von ~ 20 °C beibehalten (Iso₁^[*]). Bei dieser Temperatur kann das Wachstum einer achiralen und optisch isotropen Mesophase mit hoher Viskosität beobachtet werden. Die Wachstumskeime entspringen dabei den Domänengrenzen von wo aus die Phase radial weiterwächst. In den DSC-Kühlkurven sind der Iso₂–Iso₁^[*]-Übergang sowie der Iso₁^[*]–Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Übergang als breite Exotherme zu finden. Für nähere Erläuterungen sei an dieser Stelle auf Kapitel 5 verwiesen. Das Fehlen einer Konglomeratstruktur deutet auf die Ausbildung einer $Ia\bar{3}d$ -Phase hin. Beide Verbindungen wurden diesbezüglich röntgenographisch untersucht. Für das Bithiophen $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^1$ liefern die Röntgenuntersuchungen (Synchrotronquelle, für weitere Details s. SI-Teil der Ref.¹³²) bei $T = 125$ °C die für diesen Phasentyp charakteristischen Reflexe (211), (220), (321), (400), (420), (332) und (422). Auch Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^2$ zeigt in der kubischen Phase bei $T = 130$ °C neben einem diffusen Weitwinkelreflex die beiden für $Ia\bar{3}d$ -Phasen typischen (211)- und (220)-Reflexe im Kleinwinkelbereich, wobei die entsprechenden d -Werte im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}$ stehen. Die ermittelten Gitterparameter wurden für Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^1$ zu $a_{\text{cub}} = 11.4$ nm und für Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^2$ zu $a_{\text{cub}} = 11.5$ nm berechnet.

Auch die Bithiophene $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^4$ und $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^6$ mit verlängerter Alkylkette an einem Molekülende zeigen im Heizen einen Phasenübergang in eine kubische Phase, wobei diese für Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^4$ chiral und für Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^6$ achiral ist. Bei Temperierung knapp oberhalb der Cr–Cub-Umwandlung kann für beide Verbindungen das langsame Wachstum einer stark doppelbrechenden Textur beobachtet werden. Bei Erhöhung der Temperatur wird dieses Wachstum beschleunigt, bis diese unspezifische Textur bei $T \sim 150$ °C von einer weiteren kubischen Phase verdrängt wird. Infolge dieser Phasensequenz kann für das Bithiophen $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^4$ ein Wechsel von chiral nach achiral (s. Anhang, Abb. A17) und für das Bithiophen $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^6$ der umgekehrte Fall achiral–chiral beobachtet werden (Abb. 3.3.7a,b). Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso₂) kommt es zunächst zur Ausbildung zirkularer chiraler Domänen bei gleichzeitiger Fluidität der Proben (Iso₁^[*], Abb. 3.3.7c). Eine weitere Abkühlung bewirkt die gleichzeitige Ausbildung von Bereichen einer optisch isotropen kubischen und einer stark doppelbrechenden, hochviskosen Phase. Bei Variation der Kühlgeschwindigkeit begünstigt eine geringe Kühlgeschwindigkeit (< 5 K/min) die Ausbildung der Cub-Phase, eine hohe Kühlgeschwindigkeit (> 10 K/min) hingegen die Bildung der doppelbrechenden Phase (Abb. 3.3.7d). Das Mesophasenverhalten dieser beiden Verbindungen wird nochmals in Kapitel 5 aufgegriffen. In den DSC-Heizkurven ist neben dem stark endothermen Cr–Cub-Übergang lediglich die Umwandlung in die isotrope Flüssigkeit (Iso₂) zu sehen. Im Temperaturbereich $T \sim 150$ °C, in dem optisch eine Umwandlung zu beobachten ist, ist hingegen keine Änderung der Enthalpie festzustellen. In

den Kühlkurven ist für den $\text{Iso}_2\text{-Iso}_1^{[*]}$ -Übergang ein breiter Exotherm und für den $\text{Iso}_2\text{-LC}$ -Übergang ein scharfer Umwandlungspeak auszumachen (s. Anhang, Abb. A1).

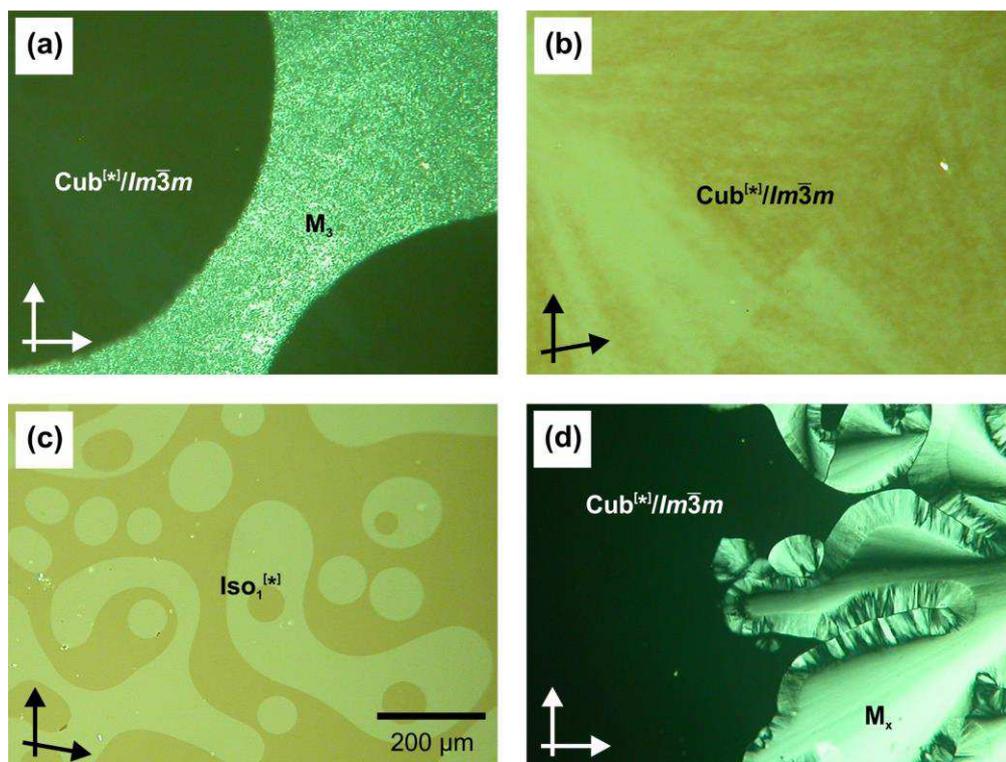


Abbildung 3.3.7 Texturen der Verbindung $\text{A3}^{10}/\text{1}^6$. (a) Wachstum der kubischen $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase bei $T = 152$ °C. (b) Vollständig ausgebildete $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase nach ca. 10 min Temperieren bei $T = 152$ °C. (c) Chirale $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 174$ °C nach Abkühlen aus der Iso_2 -Phase. (d) Konkurrenz der kubischen Mesophase und einer unbekannt Phase M_x nach Abkühlen aus der $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 171$ °C. Zur Erklärung der Farbunterschiede zwischen (a,d) und (b,c) siehe Fußnote auf S. 34.

Die beobachteten Umwandlungen zwischen zwei verschiedenen kubischen Mesophasen sind mit dem Übergang zwischen der makroskopisch achiralen und der Konglomeratstruktur verknüpft. Im Falle der Verbindung $\text{A3}^{10}/\text{1}^4$ erfolgt bei Temperaturerhöhung ein Übergang von der chiralen $\text{Im}\bar{3}m$ - zur achiralen $\text{Ia}\bar{3}d$ -Phase während das Bithiophen $\text{A3}^{10}/\text{1}^6$ eine Umwandlung in umgekehrter Richtung zeigt ($\text{Ia}\bar{3}d\text{-Im}\bar{3}m$). In beiden Fällen wird jeweils eine weitere Mesophase als Zwischenstufe durchlaufen (M_3 , s. Abschnitt 3.4), die als stabile doppelbrechende Textur in Erscheinung tritt. Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung $\text{A3}^{10}/\text{1}^6$ belegen diese Annahme. Beim Heizen liefern die Messungen bei einer Temperatur $T = 130$ °C zwei Reflexe im Kleinwinkelbereich, die den (211)- und (220)-Reflex eines $\text{Ia}\bar{3}d$ -Gitters zugeordnet werden können. Wird die Messung nach weiterer Aufheizung auf eine Temperatur $T = 165$ °C durchgeführt, werden drei Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden, welche den (hkl)-Werten (321), (420) und (510) eines $\text{Im}\bar{3}m$ -Gitters zuzuordnen sind. Diese Ergebnisse liefern somit durch Abgleich mit den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen den Beleg für einen Übergang zwischen den beiden verschiedenen kubischen Phasentypen. Der Gitterparameter vergrößert sich infolge der Umwandlung von $a_{\text{cub}}(\text{Ia}\bar{3}d) = 12.9$ nm auf $a_{\text{cub}}(\text{Im}\bar{3}m) = 17.2$ nm, wobei die Anzahl der Moleküle pro

Elementarzelle von $n_{\text{Zelle}} \sim 1100$ auf $n_{\text{Zelle}} \sim 2700$ steigt. Die doppelbrechende Zwischenphase konnte jedoch nicht miterfasst werden.

Die Verbindungen **A3¹⁰/1⁸**, **A3¹⁰/1¹²** und **A3¹⁰/1¹⁴** (Tab. 3.3.2) mit längeren Alkylketten an einem der beiden Enden ($m = 8, 12, 14$) zeigen enantiotropes Mesophasenverhalten analog der bereits besprochenen Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰**. Im Heizzyklus wird eine kubische Phase mit Konglomeratstruktur ausgebildet, wobei die Domänen nahe der Umwandlung in die isotrope Flüssigkeit (Iso₂) zu größeren Arealen zusammenwachsen. Das Abkühlen aus der Iso₂-Phase verläuft vergleichbar zu Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰** unter Bildung einer chiralen Flüssigkeit (Iso₁^[*]), welche einer hochviskosen kubischen Mesophase weicht. Die Konglomeratstruktur mit scharf abgegrenzten Bereichen unterschiedlicher Helligkeit bleibt bis zur Kristallisation der Probe bei tieferen Temperaturen erhalten. Die DSC-Heizkurven zeigen neben dem stark endothermen Cr–Cub-Übergang die Cub–Iso₂-Umwandlung mit geringerer Enthalpie. In den Kühlgraphen zeigt ein breiter Exotherm zunächst den Übergang in die Iso₁^[*]-Phase an und eine scharfe Umwandlung den Übergang in die Cub-Phase. Die stark exotherme Umwandlung bei $T < 100$ °C ist der Kristallisation zuzuschreiben. Obwohl für die Verbindungen **A3¹⁰/1⁸**, **A3¹⁰/1¹²** und **A3¹⁰/1¹⁴** keine Daten aus röntgenographischen Messungen vorliegen, kann aus der Chiralität der kubischen Mesophase und der strukturellen Verwandtschaft zu Verbindung **A3¹⁰/1¹⁰** auf den *Im* $\bar{3}$ *m*-Typ geschlossen werden.

Die Homologe **A3¹⁰/1¹⁶** und **A3¹⁰/1¹⁸** (Abb. 3.3.8) mit weiter verlängerten Alkylketten an einem der beiden Enden ($m = 16, 18$; Tab. 3.3.2) bilden analog Verbindung **A3¹⁰/1⁴** am Phasenübergang aus dem kristallinen Zustand zunächst eine optisch aktive kubische Phase aus (Abb. 3.3.8b). Zeitgleich kann das langsame Wachstum einer doppelbrechenden Phase beobachtet werden (Abb. 3.3.8c), wobei eine Temperaturerhöhung auch hier die Umwandlung beschleunigt. Anschließend kann bei $T \sim 160$ °C die Ausbildung einer optisch inaktiven kubischen Phase beobachtet werden (Abb. 3.3.8d). Der Übergang in den isotrop flüssigen Zustand (Iso₂) wird bei weiterer Temperaturerhöhung anhand einer schlagartigen Erhöhung der Fluidität der Proben festgestellt. Ein Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso₂) lässt zunächst eine doppelbrechende sphärolithische Textur, ähnlich einer kolumnaren Phase, erscheinen (Abb. 3.3.8e). Eine Temperierung induziert das Wachstum einer optisch inaktiven kubischen Mesophase. Wird eine Probe der jeweiligen Verbindung weiter abgekühlt, kann ab $T \sim 160$ °C die Ausbildung leicht doppelbrechender Streifen beobachtet werden, bis die Proben bei weiterer Temperaturniedrigung schließlich komplett doppelbrechend erscheinen (Abb. 3.3.8f) und in der Folge kristallisieren. DSC-Untersuchungen liefern für beide Verbindungen, in Kontrast zu den zuvor beschriebenen Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop, im Heizvorgang lediglich zwei scharfe Übergänge (Abb. 3.3.8a). Diese sind den Umwandlungen Cr–Cub und Cub–Iso₂ zuzuordnen. Eine weitere, allerdings sehr geringfügige Enthalpieänderung kann durch Vergrößerung des entsprechenden Ausschnittes im Heizgraphen für Verbindung **A3¹⁰/1¹⁸** bei $T = 161$ °C sichtbar gemacht werden und kann dem Übergang zwischen der doppelbrechenden und der achiralen kubischen Mesophase zugeordnet werden. Im Kühlzyklus sind die Iso₂–Col- und Col–Cub-Umwandlungen als ein verbreiteter Peak im Hochtemperaturbereich sowie die LC–Cr-

Umwandlungen bei $T \sim 70$ °C als Exotherme auszumachen. Die beobachtete Ausbildung stark doppelbrechender Bereiche kann nicht als Enthalpie festgestellt werden, was möglicherweise auf einen kontinuierlichen Übergang hindeutet (s. Abschnitt 3.4 sowie Anhang, Abb. A23).

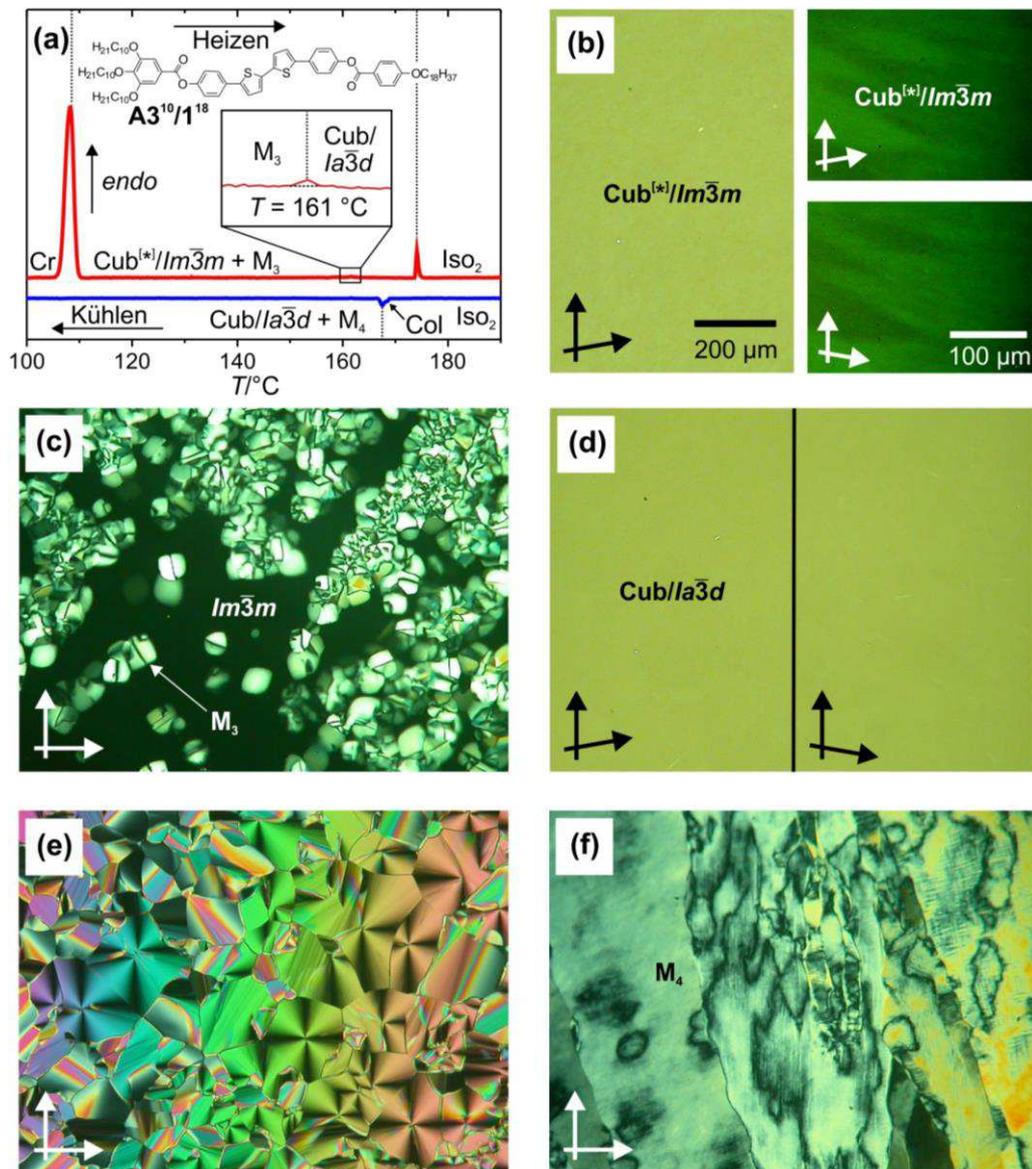


Abbildung 3.3.8 Charakterisierung der Verbindung $A3^{10}/1^{18}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b–d) Texturen im ersten Heizen und (e,f) nach Abkühlen aus der Iso_2 -Phase. (b) Chirale $Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 130$ °C. Aufgrund der temperaturabhängigen Domänenbildung (s. Abb. 3.7.3) sind die chiralen Domänen am Cr–Cub-Übergang nur sehr klein (links) und erst durch eine nachträgliche Bearbeitung (Kontrast, Helligkeit) der Texturaufnahmen sichtbar (rechts). (c) Langsames Wachstum einer unbekannt 3D-Phase (M_3) bei $T = 130$ °C nach 30 min Temperieren. (d) Achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase bei $T = 167$ °C. (e) Kolumnare Phase bei $T = 166$ °C. Dabei resultiert die unterschiedliche vertikale Farbigekeit aus der Betrachtung der Probe in einer Keilzelle. (f) Unbekannte Mesophase M_4 bei $T = 90$ °C.

Die Beobachtungen im Heizvorgang erinnern an das Verhalten der Verbindungen $A3^{10}/1^4$ und $A3^{10}/1^6$ mit C_4 - und C_6 -Kette am einfach substituierten Ende (Abb. 3.3.7). Somit ist auch in diesen beiden Fällen von einem Cub–Cub-Übergang auszugehen, wobei der chirale $Im\bar{3}m$ -Typ

die Tieftemperaturphase und die optisch inaktive $Ia\bar{3}d$ -Form die Hochtemperaturphase darstellen. Der Übergang verläuft auch hier über eine nicht definierte Struktur, vermutlich eine 3D-Phase (M_1^{Tet} für Verb. $A3^{10}/I^{16}$, siehe Abb. 3.4.1b und M_3 für Verb. $A3^{10}/I^{18}$), als intermediären Zustand, was als doppelbrechende Textur festzustellen ist. Beim Abkühlen aus der Iso_2 -Phase wird zunächst eine metastabile kolumnare Phase gebildet, welche durch den optisch inaktiven $Ia\bar{3}d$ -Typ verdrängt wird. Bei der anschließenden Entstehung und Verstärkung der Doppelbrechung handelt es sich um einen kontinuierlichen Übergang der aus einer schrittweisen Verzerrung des kubischen Gitters resultieren könnte (M_4). Dabei verändert sich das Erscheinungsbild der Proben bereits bei relativ hohen Temperaturen, wodurch über einen breiten Temperaturbereich Doppelbrechung ausgebildet wird.

Die Phasendiagramme in Abbildung 3.3.9 veranschaulichen das Mesophasenverhalten der Verbindungen $A3^{10}/I^1$ – $A3^{10}/I^{18}$ für das Heizen und Kühlen in Abhängigkeit von der Kettenlänge m . Dabei kann für alle Verbindungen die Ausbildung bikontinuierlich kubischer Mesophasen festgestellt werden. Insgesamt tendieren die Moleküle mit kurzen bzw. mit langen Ketten zu achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phasen, während die Verbindungen mit mittleren Kettenlängen chirale $Im\bar{3}m$ -Phasen bevorzugen. In den Kontaktregionen zwischen beiden Phasentypen werden neben den Cub-Phasen auch konkurrierende 3D-Phasen beobachtet. Dabei wirft der für die Kettenlängen $m = 4, 6$ im Heizen beobachtete Wechsel von $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ zu $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ Fragen auf, was unter Berücksichtigung der Chiralität in Kapitel 5 näher erläutert wird. Weiterhin geht die Verlängerung der terminalen Kette mit einer schrittweisen Destabilisierung der monotropen $Iso_1^{[*]}$ -Phase einher, bis diese für $m = 16$ und $m = 18$ durch eine kolumnare LC-Phase ersetzt wird. Somit folgt die Kettenverlängerung der Phasensequenz $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$, was bereits für die homologen Serien ANBC- n und BABH- n gefunden wurde²¹.

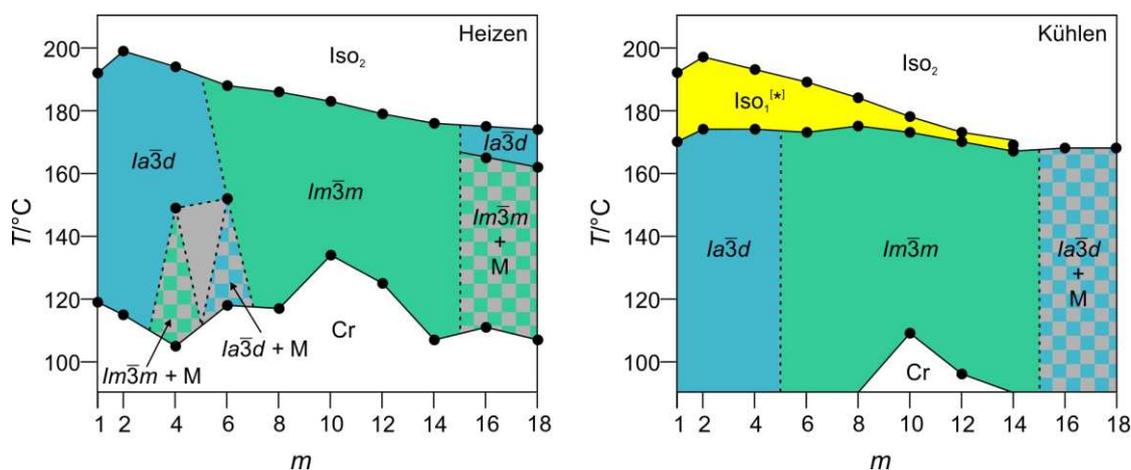


Abbildung 3.3.9 Graphische Darstellung der Entwicklung des Phasentyps der homologen Verbindungen $A3^{10}/I^1$ – $A3^{10}/I^{18}$ als Funktion der Alkylkettenlänge m . Sowohl im (a) Heizen als auch im (b) Kühlen folgt die Kettenverlängerung einer $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ -Sequenz. Dabei kann auf Grundlage der hier beschriebenen Derivate kein eindeutiger Rückschluss auf das Phasenverhalten der ungeradzahigen Homologe in den Grenzgebieten ($m = 3, 5, 7, 15$) gezogen werden (durch gestrichelte Linien angedeutet). Die metastabilen Phasen im Kühlen wurden an dieser Stelle vernachlässigt, auch werden die unbekannt Phasen M (grau dargestellt) nicht weiter differenziert.

Die Verbindungen $\mathbf{A3}^6/\mathbf{1}^6$ und $\mathbf{A3}^{14}/\mathbf{1}^6$ (Abb. 3.3.10) wurden unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit von Herrn TINO REPPE synthetisiert und charakterisiert und sollen an dieser Stelle als Homologe mit verkürzten bzw. verlängerten Alkylketten am dreifach substituierten Ende ($n = 6, 14$) vergleichend zu Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^6$ ($n = 10$) diskutiert werden.

Bei Untersuchung einer Probe der Verbindung $\mathbf{A3}^6/\mathbf{1}^6$ mit Hexyloxyketten am dreifach substituierten Ende kann unter dem Polarisationsmikroskop bei $T = 139$ °C der Übergang aus dem kristallinen Zustand in eine doppelbrechende Mesophase (M_3) beobachtet werden. Wird die Verbindung weiter erhitzt, kommt es bei $T \sim 170$ °C zum Übergang in eine optisch inaktive kubische Phase, welche bis $T = 206$ °C unverändert bleibt. Bei dieser Temperatur zerfließt die Probe, wobei zwischen entkreuzten Polarisatoren die Ausbildung und Vergrößerung von chiralen Domänen beobachtet wird ($\text{Iso}_1^{[*]}$). Diese verschwinden am Übergang zur optisch inaktiven Iso_2 -Phase bei $T = 213$ °C. Bei Abkühlung aus der Iso_2 -Phase erscheint bei $T = 212$ °C ein Konglomerat zirkularer chiraler Domänen ($\text{Iso}_1^{[*]}$). Der fluide Charakter, der durch das Fließen der Probe und durch die Bewegung von Luftblasen angezeigt wird, bleibt bei weiterer Abkühlung bis zu einer Temperatur $T \sim 180$ °C erhalten. Bei dieser Temperatur kann bei einer niedrigen Kühlrate in der Größenordnung von 1–2 K/min das Wachstum einer hochviskosen, optisch isotropen und achiralen kubischen Mesophase beobachtet werden, wobei es sich um eine $Ia\bar{3}d$ -Phase handelt. Bei einer schnellen Abkühlung der Probe aus der chiralen Flüssigkeit kann die Ausbildung einer doppelbrechenden Textur beobachtet werden, wodurch eine Konkurrenz zu einer weiteren Mesophase (M_2^{Tet}) angedeutet wird. Die einmal gebildete doppelbrechende Textur bleibt in der Folge bis zur Kristallisation unverändert erhalten. Eine Untersuchung der Verbindung mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten liefert in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Streubilder. Bei 150 °C und 180 °C werden eine diffuse Streuung im Weitwinkel- sowie vier weitere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden. Die d -Werte der Hochtemperaturphase stehen im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{16}:\sqrt{20}$ und sind den (hkl) -Werten (211), (220), (400) und (420) einer $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ -Phase zuzuordnen. Der ermittelte Gitterparameter beträgt $a_{\text{cub}} = 10.3$ nm (für weitere Details s. SI-Teil der Ref.¹³³). Die Reflexe der Tieftemperaturphase konnten hingegen bisher nicht eindeutig zugeordnet werden.

Verbindung $\mathbf{A3}^{14}/\mathbf{1}^6$ mit drei Tetradecyloxyketten am dreifach substituierten Ende zeigt unter dem Polarisationsmikroskop typisches Verhalten einer kubischen Phase. Beim Phasenübergang wird die doppelbrechende kristalline Phase optisch isotrop und hochviskos. Wird der weitere Heizvorgang zwischen leicht entkreuzten Polarisatoren verfolgt, kann die für $Im\bar{3}m$ -Phasen typische Konglomeratstruktur beobachtet werden. Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso_2) zwischen leicht entkreuzten Polarisatoren kann bei $T = 168$ °C eine spinodale Entmischung unter Bildung eines Konglomerats chiraler Domänen zirkularer Gestalt beobachtet werden ($\text{Iso}_1^{[*]}$). Knapp unterhalb dieser Temperatur ($T = 167$ °C) kommt es zu einer schlagartigen Erhöhung der Viskosität der Probe wobei die chiralen Domänen nahezu unverändert bleiben. In der Folge tritt bis zur Kristallisation keine weitere Veränderung auf. Die DSC-Untersuchungen stehen mit den optischen Untersuchungen im

Einklang. Wie für Verbindung $A3^6/I1^6$ sind für die Cub–Iso₂- und Cub–Iso₁^[*]-Umwandlungen scharfe Peaks zu finden. Die Iso₁^[*]-Phase tritt im Kühlen als ca. 1 K breite Schulter oberhalb dieser Umwandlung in Erscheinung. So besitzt Verbindung $A3^{14}/I1^6$ eine enantiotrope kubische Phase des $Im\bar{3}m$ -Typs. Zudem wird beim Kühlen in einem sehr kleinen Temperaturintervall (~ 1 °C) knapp oberhalb der kubischen Mesophase eine monotrope Iso₁^[*]-Phase gefunden.

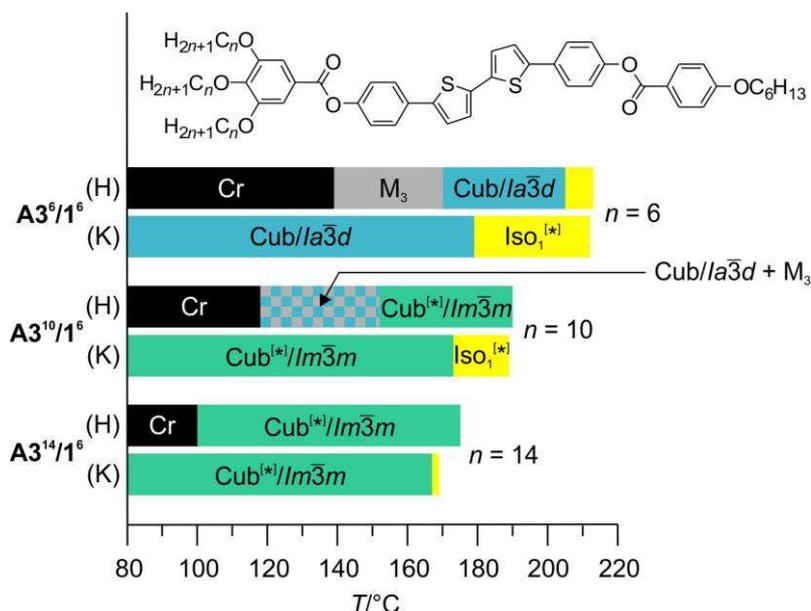


Abbildung 3.3.10 Einfluss der Alkylkettenlänge am höher substituierten Molekülende auf die Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen $A3^n/I1^6$.

Somit führt auch eine Kettenverlängerung am dreifach substituierten Ende zu einem Wechsel des kubischen Phasentyps. Die Verbindung mit drei OC_6 -Ketten bildet eine $Ia\bar{3}d$ -Phase aus, während die Verbindung mit drei sehr langen Alkylketten (OC_{14}) eine $Im\bar{3}m$ -Phase bildet. Das Bithiophen im Zwischenbereich (OC_{10}) zeigt im Heizen einen Wechsel zwischen beiden Phasentypen. Insgesamt führt eine Vergrößerung des Alkylkettenvolumens erwartungsgemäß zu einer Absenkung der Umwandlungstemperaturen, wobei der Existenzbereich der Cub-Phase verbreitert wird und die Iso₁^[*]-Phase stark destabilisiert wird (Abb. 3.3.10).

3.4 Kubische Mesophasen: ein Zwischenfazit

An dieser Stelle soll zum besseren Verständnis eine kurze Zusammenfassung über das bisher aufgezeigte Mesophasenverhalten polykatenarer Verbindungen gegeben werden. Im Zuge der Charakterisierung konnten zwei bikontinuierlich kubischen Phasentypen identifiziert werden, $Ia\bar{3}d$ und $Im\bar{3}m$. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Fähigkeit zum Spiegelsymmetriebruch unter Bildung makroskopischer Chiralität in $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ -Phasen, während alle $Ia\bar{3}d$ -Phasen optisch inaktiv sind¹³². Aus diesem Grund werden im Folgenden, wenn nicht anders ausgeführt, chirale kubische Phasen mit dem $Im\bar{3}m$ -Typ und achirale kubische Phasen mit dem $Ia\bar{3}d$ -Typ gleichgesetzt. Die beobachtbaren chiralen Domänen resultieren aus einer Separation enantiomorpher Konformere. Das Prinzip der dynamischen Segregation chiraler Konformere liegt auch den $Iso_1^{[*]}$ -Phasen zugrunde¹³³. Diese Aspekte werden im Detail in Kapitel 5 besprochen.

Die Komplexität der kubischen Mesophasen zeigt sich auch bei Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop anhand oftmals vielfältiger optischer Begleiterscheinungen. Allgemein wird die Region der bikontinuierlich kubischen Strukturen von smektischen und kolumnaren Phasen flankiert, sodass diese Phasentypen generell auch als konkurrierende Strukturen zu den Cub-Phasen zu finden sind. So sind neben kubischen Mesophasen auch zahlreiche Varianten doppelbrechender Texturen zu finden. Im einfachsten Fall treten am Iso_2 -Cub-Übergang kolumnare LC-Phasen auf. Wie beispielsweise für die Verbindungen $A3^{10}/2^5$ (Abb. 3.3.3) oder $A3^{10}/1^{18}$ (Abb. 3.3.8) beobachtet, sind derartige kolumnare Phasen durch ein schnelles Wachstum, eine starke Doppelbrechung sowie eine hohe Fluidität ausgezeichnet. Eine weitere Konkurrenzsituation ergibt sich aus dem Auftreten anderer 3D-Phasen. Solche Mesophasen wurden u. a. für einige Verbindungen der homologen Reihe $A3^{10}/1^m$ im Heizen als stabiles Intermediat am Cub-Cub-Übergang ($m = 4, 6, 16, 18$; Abb. 3.3.7 und Abb. 3.3.8) oder im Kühlen am $Iso_1^{[*]}$ -Cub-Übergang der Verbindungen $A3^{10}/1^4$ und $A3^{10}/1^6$ beobachtet (Abb. 3.3.7). Diese sind weniger doppelbrechend als LC-Phasen und durch eine ähnlich hohe Viskoelastizität wie kubische Phasen ausgezeichnet. Einmal gebildet, ist ein 3D-Cub-Übergang wesentlich langsamer als eine LC-Cub-Umwandlung, wodurch diese in speziellen Fällen als einzige Mesophase beobachtet werden oder durch die Wahl der Bedingungen (Kühlrate) bevorzugt oder vermieden werden können. Für Verbindung $A3^5/2^{10}$ konnte eine derartige Mesophase röntgenographisch von der Cub-Phase unterschieden, wenngleich nicht identifiziert werden (Abb. 3.3.5), sodass solche Phasentypen in der Folge nicht näher spezifiziert werden und allgemein als 3D-Phasen oder unbekannte Mesophasen M behandelt werden. Die im Zuge dieser Arbeit beobachteten Texturen sind oftmals durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen gekennzeichnet. Abbildung 3.4.1 zeigt eine Auswahl ähnlicher Texturen, die für verschiedene Verbindungen aufgenommen wurden. An dieser Stelle sei auf eine Arbeit von WEISSFLOG et al. verwiesen, die für eine Schwalbenschwanzverbindung eine unbekannte Mesophase M_x mit einer ähnlichen durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen ausgezeichnete Textur beobachtet haben¹³⁵.

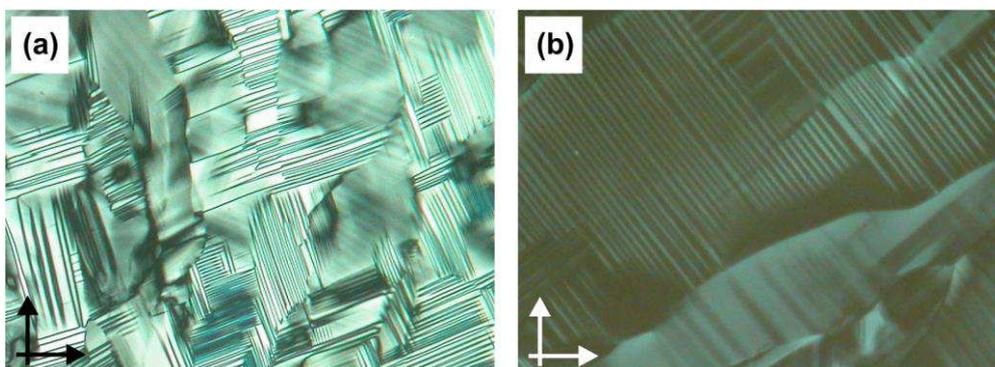


Abbildung 3.4.1 Texturen unbekannter 3D-Phasen mit 90°-Linienmuster, hier als M_1^{Tet} bezeichnet. (a) Verbindung $A3^5/2^{10}$ bei $T = 100$ °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit Iso. (b) Verbindung $A3^{10}/1^{16}$ bei $T = 130$ °C am $Im\bar{3}m-M_1^{\text{Tet}}$ -Übergang.

Ein möglicher und im Zusammenhang mit kubischen Mesophasen oft diskutierter Phasentyp ist eine tetragonale Struktur (Tet)^{136,137}. Dabei können bezüglich ihrer Symmetrie grundsätzlich drei Typen unterschieden werden, Tet/ $I4_22$, Tet/ $I4_122$ und Tet/ $P4_122$. Für die bikontinuierliche Tet/ $I4_122$ -Phase werden zwei Strukturmodelle vorgeschlagen (Abb. 3.4.2a).

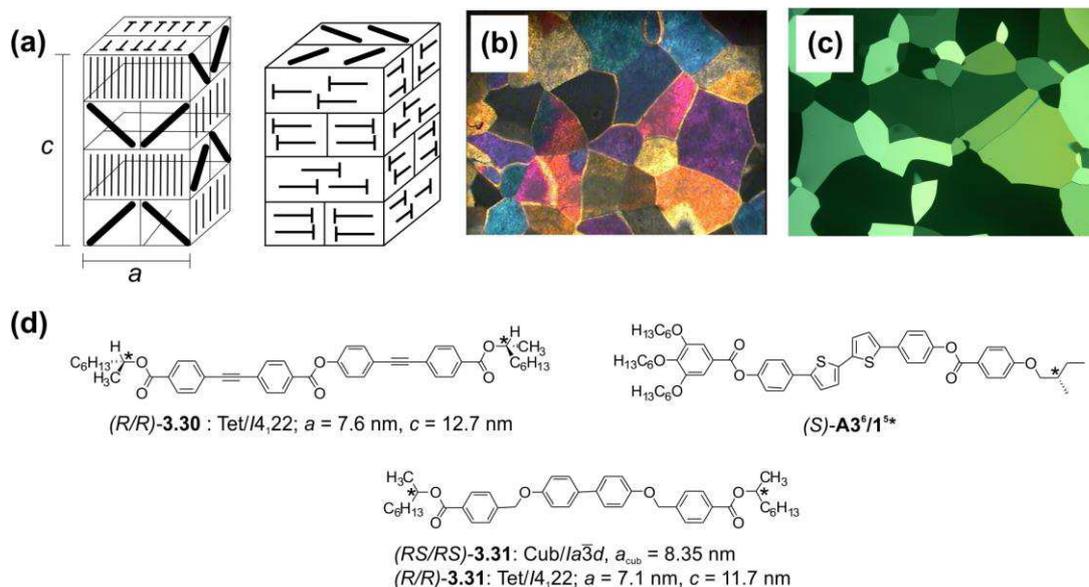


Abbildung 3.4.2 (a) Zwei vorgeschlagene Modelle einer tetragonalen Zelle mit $I4_122$ -Symmetrie. (b) Textur einer Tet/ $I4_122$ -Phase bestehend aus unterschiedlich farbigen Plättchen. (c) Die Aufnahme der chiralen Verbindung $(S)\text{-}3^{10}/1^{5*}$ erinnert an die oftmals für Tet-Phasen beobachtete Mosaiktextur in (b). (d) Chirale Verbindungen $((R,R)\text{-}3.30$ ¹³⁶, $(R,R)\text{-}3.31$ ⁶⁸) mit Tet/ $I4_122$ -Phasen sowie das chirale Bithiophen $(S)\text{-}A3^9/1^{5*}$. Die Darstellungen in (a) basieren auf den Modellen aus Referenz¹³⁶; das Texturfoto in (b) ist der Literatur entnommen¹³⁶.

Die Elementarzelle umfasst vier Schichten, in denen die Moleküle jeweils in zwei Blöcken von gegensätzlichem Tilt angeordnet sind. Diese Blöcke sind wiederum von Schicht zu Schicht um 90° verdreht (Abb. 3.4.2a). Aus dieser helikalen Ordnung resultiert eine Abhängigkeit der Stabilität der Tet-Phasen von der Chiralität der Moleküle und es wird eine direkte Konkurrenz zu kubischen Mesophasen bei Veränderung der Enantiomerenreinheit beobachtet (Abb. 3.4.2d)⁶⁵⁻⁶⁸. Die 90°-Gittertexturen aus Abbildung 3.4.1 als Konkurrenz zu

den Cub-Phasen stehen im Einklang mit einer unbekannt 3D-Phase mit tetragonaler Symmetrie. Derartige durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen gekennzeichnete Texturen werden aus diesem Grund in der Folge mit dem Kürzel M_1^{Tet} bezeichnet. Oftmals werden jedoch für Tet/ $I4_122$ -Phasen stark doppelbrechende Texturen aus unterschiedlich farbigen Mosaiken gefunden, wie es auch für die chirale Verbindung (*S*)-**A3**⁶/**1**^{5*} beobachtet werden konnte (Abb. 3.4.2b–d)^{68,136,137}. Zur Abgrenzung von den Gittertexturen werden diese 3D-Phasen mit M_2^{Tet} abgekürzt.

Die Ausbildung konkurrierender Mesophasen konnte im Zuge der Untersuchung der polykatenaren Verbindungen auf grundsätzlich zwei verschiedenen Wegen beobachtet werden. So können diese infolge eines klar definierten Wachstums im Heizen oder Kühlen oder aber einer kontinuierlichen Entwicklung im Kühlen auftreten. Derartige Umwandlungen zeigen eine allein von der Temperatur abhängige, kontinuierliche Änderung der Doppelbrechung, weswegen in solchen Fällen keine exakten Umwandlungstemperaturen definiert werden können. Ursächlich könnte hierbei eine schrittweise Deformation des kubischen Gitters im Zuge der Abkühlung sein. Erfolgt eine solche Verzerrung des Gitters genau in eine Raumrichtung werden tetragonale Phasen erhalten ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Hingegen kann eine Verzerrung in mindestens zwei Raumrichtungen zu einem orthorhombischen Strukturtyp führen ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Derartige *Fddd*-Phasen werden bei Block-Copolymeren in starker Konkurrenz zu Gyroid-Strukturen beobachtet^{138–141}, sodass diese oder ähnliche Strukturen auch bei den hier beschriebenen doppelbrechenden 3D-Strukturen polykatenarer Verbindungen prinzipiell in Frage kommen (Abb. 3.4.3).

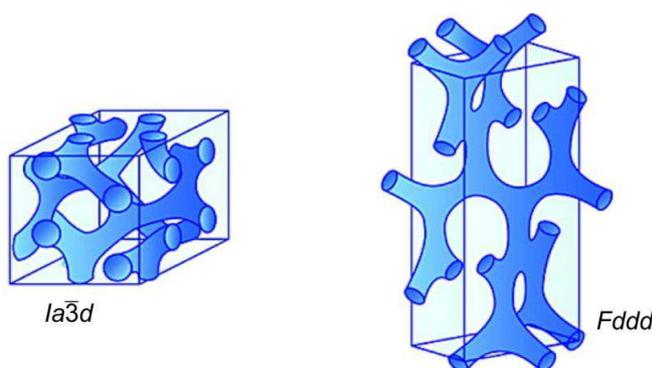


Abbildung 3.4.3 Netzwerkstrukturen mit *Ia3d*- (kubisch) und *Fddd*-Symmetrie (orthorhombisch). Im Gegensatz zur *Cub/Ia3d*-Struktur ist die *Fddd*-Struktur lediglich aus einem Netzwerk aufgebaut. Wiedergegeben aus Ref.¹³⁹, Copyright 2008 American Chemical Society.

Für einige Verbindungen treten zahlreiche kontinuierliche Texturveränderungen während des Kühlzyklus auf, diese werden hier als M_4 bezeichnet. Wird hingegen im Heiz- oder Kühlzyklus eine definierte Umwandlung Cub–M gefunden, kann eine nähere Phasendefinition erfolgen (z. B. M_1^{Tet} für **A3**¹⁰/**2**⁵ oder M_5 für **A**³**10**/**1**⁴).

Hingegen stellt sich die Situation bei Verbindung **A3**¹⁰/**H** anders dar. Auch hier konnte im Zuge der Abkühlung die Bildung doppelbrechender Bereiche beobachtet werden. Allerdings zeigen die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen keinerlei senkrecht zueinander

verlaufende Streifen (Abb. 3.4.4a,b). Weiterhin können bereits am Iso₂-Cub-Übergang leicht doppelbrechende Fächer entlang der Wachstumsrichtung der kubischen Kristallite beobachtet werden, welche in der Folge mit abnehmender Temperatur intensivieren. Außerdem erscheinen die Kontaktbereiche zwischen verschiedenen kubischen Kristalliten am intensivsten doppelbrechend, was insbesondere bei Betrachtung der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren verdeutlicht werden kann (Abb. 3.4.4c,d). Diese Phänomene beruhen wahrscheinlich auf einer Spannung entlang des kubischen Gitters, was besonders an den Kontaktbereichen zwischen großen Kristalliten und zu den Substratoberflächen zutage tritt. Aus diesem Grund treten derartige spannungsinduzierte Doppelbrechungen lediglich im Kühlprozess auf. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Beobachtungen unbekannter 3D-Phasen handelt es sich hierbei um keine Phasenumwandlung, sondern vermutlich um eine inhärente Eigenschaft kubischer Mesophasen.

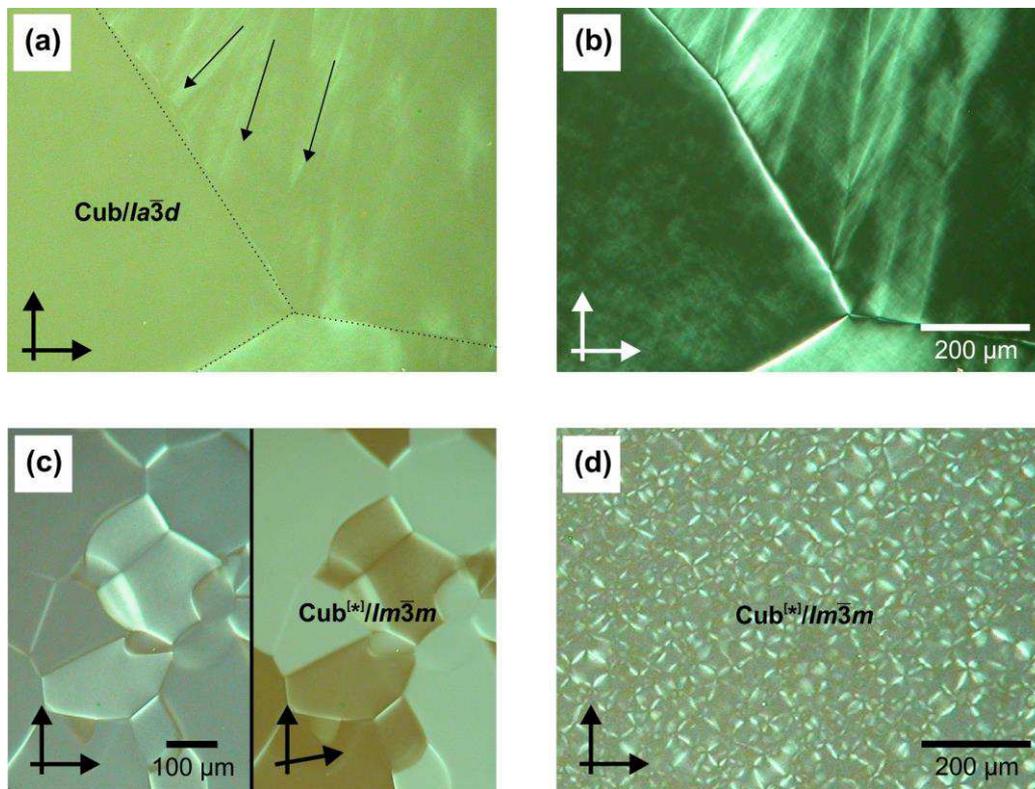


Abbildung 3.4.4 Beispiele für Doppelbrechung in kubischen Mesophasen. (a,b) Verbindung $A3^{10}/H$ beim Abkühlen. (a) Leichte Doppelbrechung bei $T = 90\text{ °C}$; die Pfeile geben die Wachstumsrichtung des kubischen Kristallits an; die gestrichelten Linien verdeutlichen die Grenzen zwischen unterschiedlichen kubischen Kristalliten, an denen die Doppelbrechung bei (b) $T = 38\text{ °C}$ am intensivsten erscheint. (c) Chirale $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/(3)1^2$ bei Raumtemperatur bei unterschiedlichen Analysatorstellungen. In diesem Fall sind die kubischen Kristallite eindeutig als chirale Domänen zu erkennen (rechts) und die spannungsinduzierte Doppelbrechung ist auch hier an den Kontakten am intensivsten. (d) Aufnahme der $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/(3,5)F$ bei Raumtemperatur. Die hier durch das „Abschrecken“ der Probe realisierte sehr hohe Kühlrate erzeugt sehr kleine kubische Kristallite, sodass die Aufnahme zwischen gekreuzten Polarisatoren der Textur einer LC-Phase ähnelt.

In Abbildung 3.4.5 sind die wesentlichen Entscheidungskriterien zur Einordnung der unbekanntnen Mesophasen M anhand ausgewählter Beispiele nochmals zusammengefasstⁱ. Alle unbekanntnen Mesophasen M, die keiner der genannten Phasen (M_1^{Tet} , M_2^{Tet} , M_3 , M_4 , M_5) zugeordnet werden können, fallen unter die Bezeichnung M_x .

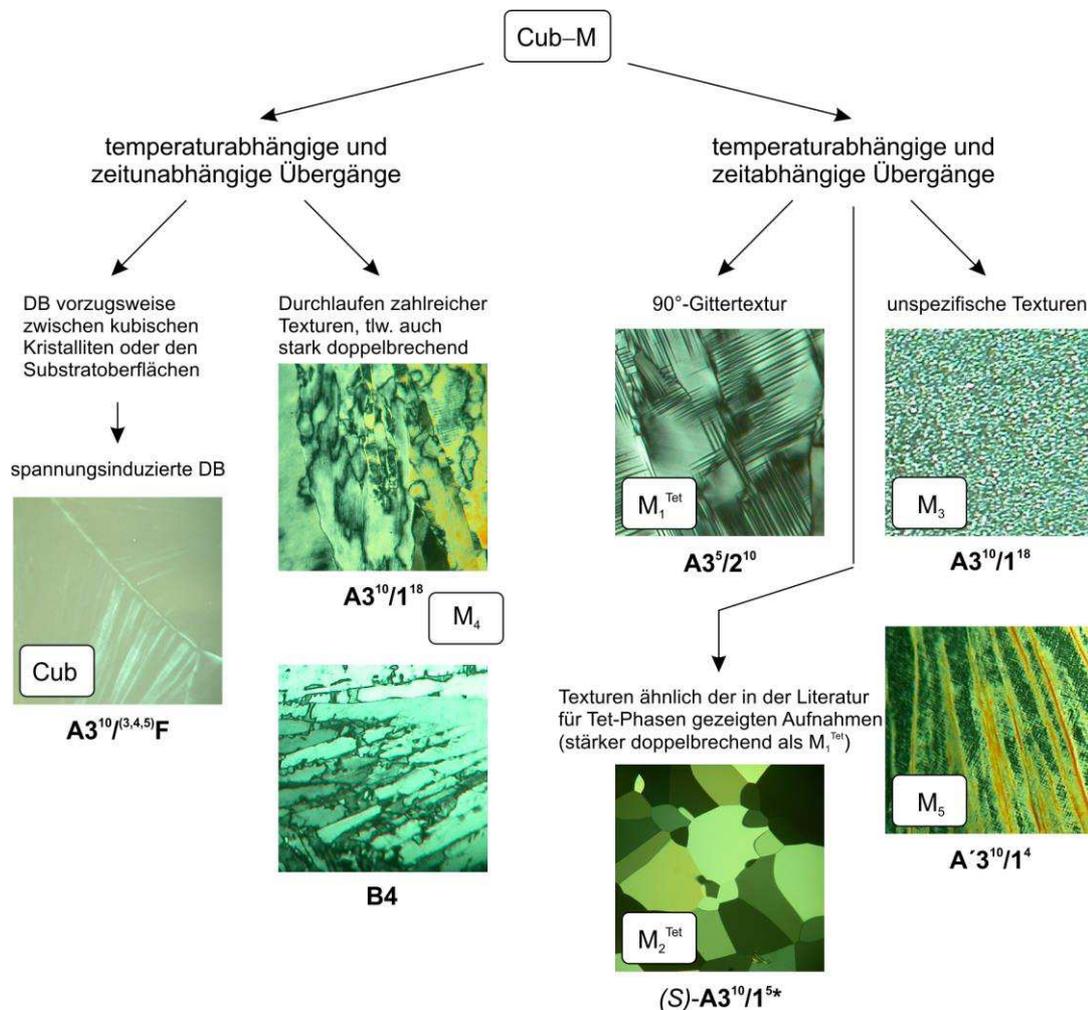


Abbildung 3.4.5 Beispiele auftretender Doppelbrechung als Konkurrenz zu kubischen Mesophasen und deren Zuordnung zu den M-Phasentypen.

Aufgrund sehr geringer oder nicht feststellbarer Enthalpieänderungen im M–Cub-Bereich konnten Kristallisationen durch Abgleich der polarisationsmikroskopischen Beobachtungen mit differentialkalorimetrischen Messungen als Phasenübergang ausgeschlossen werden (siehe hierzu DSC-Kurven der entsprechenden Verbindungen in Kapitel 3 und 4 sowie im Anhang A.2).

ⁱAn dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass diese Einordnung lediglich eine grobe Orientierung liefern soll und keineswegs als definitive Phasenzuordnung angesehen werden darf. So können durchaus auch Bezeichnungen gleicher Art unterschiedliche Mesophasen beinhalten und umgekehrt. Zudem ist das Aussehen dieser Phasen M stark von den Bedingungen abhängig. So werden für gleiche Verbindungen z. B. bei verschiedenen Schichtdicken der Proben (Keilzelle, dünne Probe) stark unterschiedliche Erscheinungsbilder ausgemacht, was eine Zuordnung zusätzlich erschwert (s. hierzu Anhang, Abb. A22).

3.5 Einfluss des Substituententyps bei konstantem Substitutionsmuster

Für Verbindung **A3¹⁰/H** mit drei Ketten an einem Molekülende und einer unsubstituierten Benzoyloxygruppe am anderen Ende konnte bereits in Abschnitt 3.2 die Existenz einer kubischen Mesophase nachgewiesen werden, sodass diese Struktur als Ausgangspunkt für weitere Strukturvariationen genutzt wurde. Die Einführung unterschiedlicher kleiner Substituenten (F, Br, CN, OMe) am unsubstituierten Ring sollte eine Möglichkeit eröffnen, die Bildung bikontinuierlich kubischer Phasen (*Ia $\bar{3}d$* vs. *Im $\bar{3}m$*) in Abhängigkeit von der Anzahl und der Position der eingeführten Substituenten zu untersuchen. Zunächst wurden die Substituenten bei konstantem Substitutionsmuster variiert (Tab. 3.5.1).

Tabelle 3.5.1 Zusammenstellung unterschiedlich substituierter Bithiophene **A3¹⁰**.

X \ R					
F	A3¹⁰/F	A3¹⁰/(3)F	A3¹⁰/(3,4)F	A3¹⁰/(3,5)2F	A3¹⁰/(3,4,5)F
Br	–	A3¹⁰/(3)Br	–	A3¹⁰/(3,5)2Br	–
CN	A3¹⁰/CN	–	–	–	–
OMe	A3¹⁰/1¹	A3¹⁰/(3)1¹	A3¹⁰/2¹	A3¹⁰/(3,5)2¹	A3¹⁰/3¹

Die 4-fluorsubstituierte Verbindung **A3¹⁰/F** weist im Temperaturbereich zwischen 122 °C und 199 °C im Heizen und zwischen 189 °C und 83 °C im Kühlen eine optisch inaktive kubische Phase auf. Damit ähnelt die 4-F-substituierte Verbindung der 4-OMe-substituierten Verbindung **A3¹⁰/1¹**, mit dem Unterschied, dass beim Kühlen keine Iso₁^[*]-Phase beobachtet werden kann. Das Fehlen optischer Aktivität in der Cub-Phase deutet auf eine kubische *Ia $\bar{3}d$* -Phase hin.

Die 4-cyanosubstituierte Verbindung **A3¹⁰/CN** zeigt ebenfalls eine optisch inaktive kubische Phase. Allerdings erstreckt sich diese über einen wesentlich breiteren Temperaturbereich zwischen 120 °C und 237 °C beim Heizen und beim Kühlen ab 224 °C bis etwa 90 °C. Dabei erscheint die Probe sowohl im Heizen zwischen 104 °C und 120 °C als auch im Kühlen < 90 °C stark doppelbrechend. Eine Interpretation der Ergebnisse lässt die Schlussfolgerungen zu, dass beim Heizen zunächst eine nicht definierte 3D-Phase ausgebildet wird (M_x). Die Probe erscheint extrem zähflüssig und stark doppelbrechend. In der Folge wird mit steigender Temperatur jedoch eine kubische Phase ausgebildet. Aufgrund der optischen Inaktivität handelt es sich um eine *Ia $\bar{3}d$* -Phase. Beim Abkühlen wird diese ebenfalls ausgebildet, wobei bei niedrigen Temperaturen eine Verzerrung des kubischen Gitters

möglicherweise zur Ausbildung einer weiteren unbekanntenen Mesophasen M_5 führt. Röntgenographische Untersuchungen (Synchrotronquelle) bei $T = 180 \text{ °C}$ bestätigen die Zuordnung zu einer $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phasen mit $a_{\text{cub}} = 11.3 \text{ nm}$ (für weitere Details s. Anhang A.3).

Somit bilden alle Verbindungen mit vergleichbar großen Substituenten in 4-Position eine $Ia\bar{3}d$ -Phase aus, wobei die kubische Phase im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung $A3^{10}/H$ in allen Derivaten merklich stabilisiert wird (Abb. 3.5.1). Hier weist die cyanosubstituierte Verbindung $A3^{10}/CN$ die mit Abstand höchste Mesophasenstabilität auf. Der Austausch der Methoxygruppe in Verbindung $A3^{10}/I^1$ durch andere kleine Gruppen führt zum Verlust der $Iso_1^{[*]}$ -Phase.

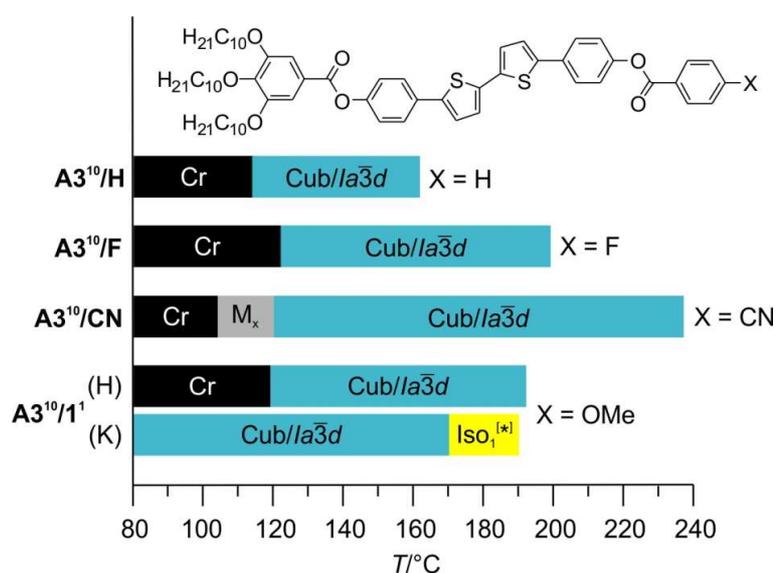


Abbildung 3.5.1 Effekt der Struktur eines 4-Substituenten auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

Die 3-fluorsubstituierte Verbindung $A3^{10}/^{(3)}F$ zeigt ebenfalls eine achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase und ähnelt der 4-F-substituierten Verbindung $A3^{10}/F$, weist jedoch eine um 22 °C geringere Cub – Iso_2 -Umwandlungstemperatur auf. Röntgenographische Untersuchungen (Synchrotronquelle) bestätigen die Zuordnung zu einer $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phasen mit $a_{\text{cub}} = 10.7 \text{ nm}$.

Die Verbindung $A3^{10}/^{(3)}Br$ mit einem Bromsubstituenten in 3-Position zeigt einen Phasenübergang im Bereich der kubischen Phase (Abb. 3.5.2). Beim Übergang aus der kristallinen Phase wird zunächst ein Konglomerat aus kleinen Domänen gebildet. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kann bei $T = 169 \text{ °C}$ eine Umwandlung festgestellt werden, bei der die Cub -Phase achiral wird (Abb. 3.5.2b). Anschließend zerfließt die Probe bei $T = 173 \text{ °C}$ unter Bildung der achiralen Iso_2 -Phase. Eine Abkühlung aus dieser isotropen Schmelze führt zur Rückbildung der achiralen Cub -Phase bei $T = 165 \text{ °C}$. Weder eine weitere Temperaturerniedrigung noch das Temperieren am Iso_2 – Cub -Übergang führen zu einer Bildung der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase. Stattdessen kann die Ausbildung und schrittweise Verstärkung doppelbrechender Streifen beobachtet werden. Diese Streifen verlaufen vorzugsweise entlang der kubischen Kristalle und ist daher eine Folge der Spannungen an den Kontaktbereichen der kubischen Kristallite. Erst beim erneuten Heizen kristallisiert die Verbindung komplett aus.

Die chirale Konglomeratstruktur lässt auf eine kubische $Im\bar{3}m$ -Phase schließen, welche sich bei 169 °C in eine achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase umwandelt. Dieser Übergang ist auch in der DSC-Heizkurve mit einer Enthalpieänderung $\Delta H = 0.3$ kJ/mol deutlich sichtbar (Abb. 3.5.2a). Bemerkenswerterweise wird beim Kühlen bei $T = 165$ °C ausschließlich die $Ia\bar{3}d$ -Phase gebildet, die bis zur Kristallisation stabil ist. Erst nach der Rekristallisation der Verbindung kann die Sequenz $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ – Iso_2 erneut beobachtet werden. Die einmal gebildete achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase hemmt somit die Ausbildung der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase. Ein möglicher Einfluss der Kristallstruktur (chiral oder achiral) wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

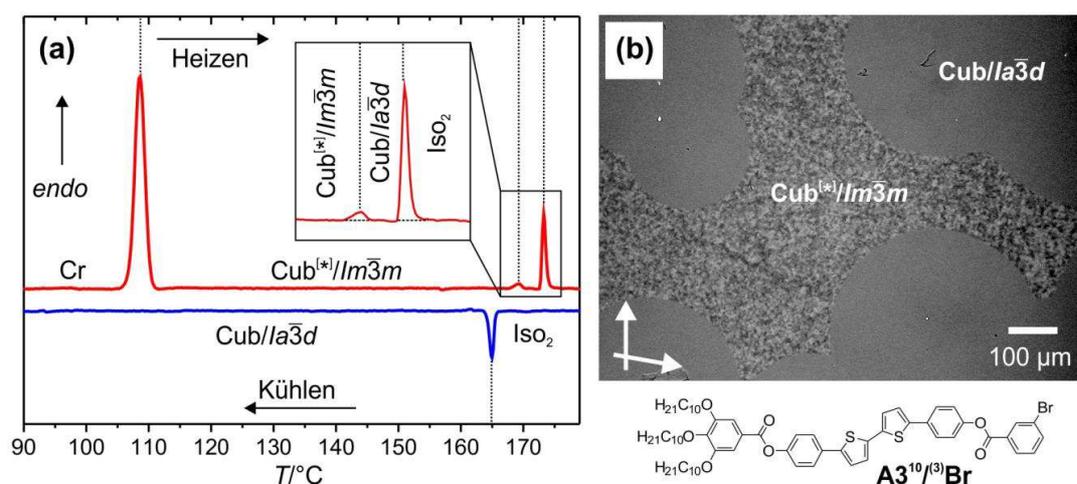


Abbildung 3.5.2 Aufklärung des $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ -Übergangs der Verbindung $A3^{10/(3)}Br$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Aufnahme des Cub–Cub-Übergangs beim Heizen bei $T = 169$ °C. Die Aufnahme wurde nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast stark erhöht.

Bei Betrachtung einer unbehandelten Probe (1. Heizen) der 3-methoxysubstituierten Verbindung $A3^{10/(3)}1^1$ (Abb. 3.5.3) unter dem Polarisationsmikroskop kann zunächst bei $T = 107$ °C ein Übergang vom kristallinen Zustand in eine chirale kubische $Im\bar{3}m$ -Phase und bei $T = 144$ °C der Übergang in den isotrop flüssigen Zustand (Iso_2) beobachtet werden. Die anschließende Abkühlung führt zu einer erneuten Ausbildung der Cub-Phase bei $T = 141$ °C. Allerdings ist der Typ der kubischen Mesophase ($Ia\bar{3}d$ oder $Im\bar{3}m$) offensichtlich stark von der Kühlrate abhängig. So findet man nach Kühlen mit ~ 5 – 10 K/min neben Bereichen mit Konglomeratstruktur ebenso Areale, die achiral erscheinen. Eine erneute Überführung der Verbindung in den isotrop flüssigen Zustand, gefolgt von einem schnellen Abkühlen (> 10 K/min) liefert ein Bild der Probe, das durch eine einheitliche Konglomeratstruktur gekennzeichnet ist. Wird die Verbindung hingegen mit einer sehr geringen Rate abgekühlt (1 K/min), so ist die kubische Phase über den gesamten Bereich der Probe achiral. Eine Temperierung nahe der Cub– Iso_2 -Umwandlung führt zum langsamen Wachstum der Konglomeratstruktur (Abb. 3.5.3b–d). Eine weitere Abkühlung lässt keine Kristallisation erkennen. In der DSC-Heizkurve (Abb. 3.5.3a) sind zwei scharfe Endotherme bei $T = 107$ °C und $T = 144$ °C zu finden, die den flüssigkristallinen Bereich abgrenzen. In der Kühlkurve (10 K/min) ist eine breite Umwandlung im Temperaturbereich von 142–137 °C zu finden. Dieser Exotherm ist durch insgesamt drei Maxima gekennzeichnet, welche

möglicherweise den drei Übergängen $\text{Iso}_2\text{-}Ia\bar{3}d$, $\text{Iso}_2\text{-}Im\bar{3}m$ und $Ia\bar{3}d\text{-}Im\bar{3}m$ entsprechen. Eine Messung nach etwa zwei Monaten Lagerung zeigt keine Hinweise auf eine Rekristallisation der Verbindung. Röntgenbeugungsexperimente mit einer Synchrotronquelle bestätigen die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen. Auch hier wird eine Koexistenz beider kubischen Phasentypen beobachtet. Aus den bei $T = 116\text{ °C}$ erhaltenen Diffraktogrammen lassen sich so ein Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 10.8\text{ nm}$ für die $Ia\bar{3}d$ -Phase und ein größerer Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 16.0\text{ nm}$ für die $Im\bar{3}m$ -Phase ermitteln.

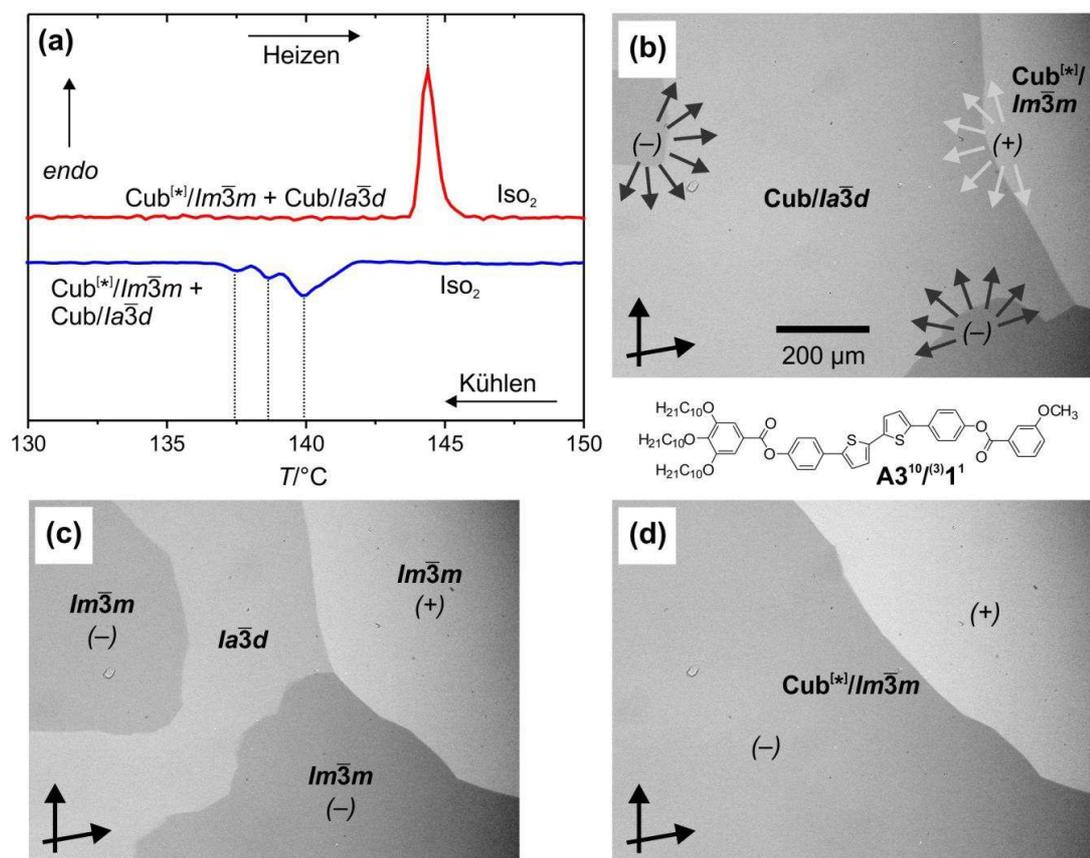


Abbildung 3.5.3 Charakterisierung der $Ia\bar{3}d/Im\bar{3}m$ -Koexistenz der Verbindung $A3^{10(3)}1$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve im $\text{Iso}_2\text{-Cub}$ -Bereich zwischen 130 °C und 150 °C . (b–d) Langsames Wachstum der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase in die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase bei $T = 130\text{ °C}$ nach Abkühlen aus der Iso_2 -Phase mit 1 K/min . Dargestellt ist hier ein Zeitraum von 10 min ; die Aufnahmen wurden zur besseren Visualisierung nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast leicht erhöht. (b) Das Wachstum der unterschiedlichen Domänen (+ und –) ist schematisch durch Pfeile angedeutet.

Somit bilden alle in 3-Position substituierten Derivate unabhängig vom Substituenten (F, Br, OMe) bikontinuierlich kubische Mesophasen aus (Abb. 3.5.4). Dabei führt der Austausch des H-Atoms im unsubstituierten Benzenring der Verbindung $A3^{10}/H$ durch Halogene zu einer Stabilisierung der Cub-Phase und einer Verbreiterung des Mesophasenexistenzbereiches. Dagegen weist die Verbindung $A3^{10(3)}1$ mit einer etwas voluminöseren OMe-Gruppe eine signifikante Destabilisierung der kubischen Phase auf. Für den kleinsten Substituenten F ($A3^{10(3)}F$) wird ausschließlich eine $Ia\bar{3}d$ -Phase gefunden, während die beiden anderen Verbindungen ($A3^{10(3)}Br$ und $A3^{10(3)}1$) scheinbar prinzipiell

beide Phasentypen auszubilden vermögen. Dabei ist das Phasenverhalten der 3-Bromverbindung in jedem Heiz-Kühlzyklus reproduzierbar und kann nicht beeinflusst werden, wohingegen die Ausbildung der Cub-Phase der Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{1}^1$ allein von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt.

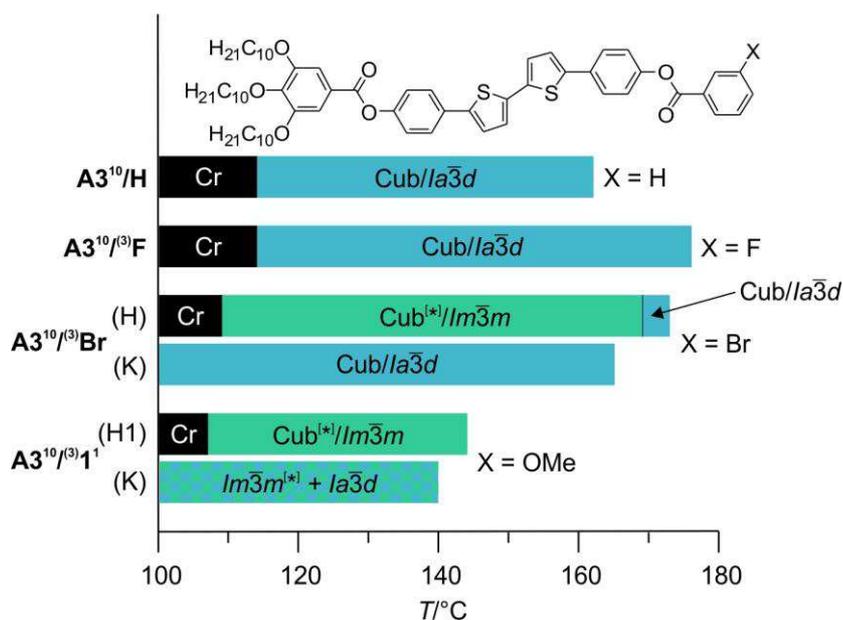


Abbildung 3.5.4 Effekt der Struktur eines Substituenten in 3-Position auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

Das Bithiophen $\mathbf{A3}^{10/(3,4)}\mathbf{F}$ (Abb. 3.5.5) trägt Fluorsubstituenten in 3-, und 4-Position und zeigt ein mit der 3-bromsubstituierten Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{Br}$ (Abb. 3.5.4) vergleichbares Verhalten. Im Heizen kann bei einer Temperatur $T = 127^\circ\text{C}$ die Ausbildung einer chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase beobachtet werden. Eine weitere Erwärmung der Probe führt bei $T = 198^\circ\text{C}$ zu einer Umwandlung in eine optisch inaktive $la\bar{3}d$ -Phase, welche bei $T = 203^\circ\text{C}$ in eine isotrope Flüssigkeit (Iso_2) übergeht. Beim Abkühlen aus der Iso_2 -Phase wird bei $T = 192^\circ\text{C}$ erneut die $la\bar{3}d$ -Phase gebildet, welche bei weiterer Temperaturerniedrigung erhalten bleibt. Die Verbindung kristallisiert erst bei erneutem Heizen wieder aus.

Der Ersatz von OMe durch F in den 3,4-disubstituierten Verbindungen $\mathbf{A3}^{10/2}^1$ und $\mathbf{A3}^{10/(3,4)}\mathbf{F}$ begünstigt die Ausbildung der $Im\bar{3}m$ -Phase, die allerdings nur im Heizzyklus ausgebildet wird. Einmal gebildet ist die $la\bar{3}d$ -Phase offensichtlich stabil (Abb. 3.5.5). Hier stellt sich die Frage, ob die kristalline Phase der Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3,4)}\mathbf{F}$ eventuell chiral ist und damit die Ausbildung der $Im\bar{3}m$ -Phase begünstigt (s. hierzu auch Abschnitt 5.3). Wird die Cub-Phase aus einer achiralen kristallinen oder achiralen Iso_2 -Phase gebildet, ist offensichtlich die achirale $la\bar{3}d$ -Phase favorisiert. In zukünftigen Arbeiten sollten die kristallinen Phasen daher genauer untersucht werden. Wie bei den zuvor beschriebenen 3-substituierten Verbindungen führt auch hier der Austausch der OMe-Gruppen durch Fluoratome sowohl zu einer Erhöhung der Stabilität als auch einer Verbreiterung des Existenzbereiches der Cub-Phase. Insgesamt führt eine Substitution in 3,4-Position zu einer merklichen Stabilisierung der kubischen Mesophase im Vergleich zur unsubstituierten

Verbindung **A3¹⁰/H**. Dabei scheint für Verbindung **A3¹⁰/2¹** der stabilisierende Einfluss der OMe-Gruppe in 4-Position (Abb. 3.5.1) den destabilisierenden Effekt einer 3-Substitution zu überwiegen (Abb. 3.5.4).

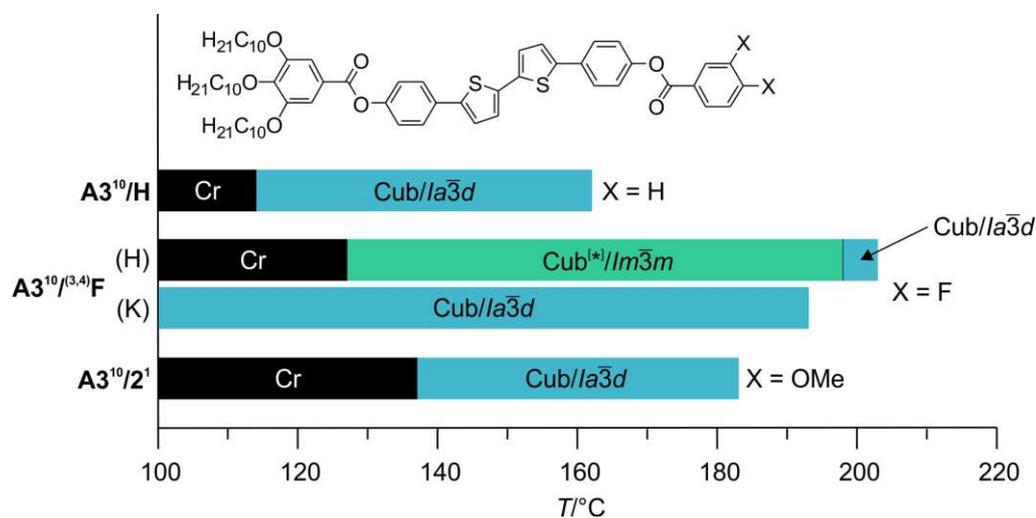


Abbildung 3.5.5 Phasenumwandlungstemperaturen 3,4-disubstituierter Bithiophene **A3¹⁰**.

Die 3,5-difluor- und 3,5-dibromsubstituierten Verbindungen **A3¹⁰/(3,5)F** und **A3¹⁰/(3,5)Br** zeigen im Heizprozess die Phasensequenz Cr–*Im* $\bar{3}m$ –Iso₂ (Abb. 3.5.6). Beim anschließenden Abkühlen zwischen leicht entkreuzten Polarisatoren werden große, scharf voneinander abgegrenzte chirale Areale der *Im* $\bar{3}m$ -Phase beobachtet. Dieses Erscheinungsbild bleibt, bis auf das Auftreten schwach doppelbrechender Streifen, für beide Verbindungen bei weiterer Abkühlung unverändert. Dabei kann für Verbindung **A3¹⁰/(3,5)F** eine langsame Teilkristallisation festgestellt werden. Beim erneuten Heizen kristallisiert die Probe vollständig aus. Hingegen kann für Verbindung **A3¹⁰/(3,5)Br** weder beim Kühlen noch beim Heizen eine Kristallisation gefunden werden. Auch eine DSC-Messung nach mehrmonatiger Lagerung der Probe zeigt keinen Hinweis auf eine einsetzende Kristallisation. Röntgenuntersuchungen (Synchrotronquelle) bestätigen das Vorliegen von *Im* $\bar{3}m$ -Phasen mit ähnlich großen Gitterparametern $a_{\text{cub}} = 15.7$ nm für Verbindung **A3¹⁰/(3,5)F** und $a_{\text{cub}} = 15.5$ nm für Verbindung **A3¹⁰/(3,5)Br**.

Auch die 3,5-dimethoxysubstituierte Verbindung **A3¹⁰/(3,5)2¹** bildet eine kubische *Im* $\bar{3}m$ -Phase, allerdings ist diese lediglich monotrop zu beobachten (Abb. 3.5.6). Dabei ist der Phasenübergang stark unterkühlt (~ 25 °C) und die Bildung der Cub-Phase steht in Konkurrenz zur rasch einsetzenden Rekristallisation, weshalb die Verbindung röntgenographisch nicht weiter untersucht werden konnte.

Die in 3,5-Position eingeführten Substituenten F, Br und OMe begünstigen die Ausbildung von *Im* $\bar{3}m$ -Phasen. Dies führt jedoch nur im Fall der kleinen Fluoratome zu einer Phasenstabilisierung gegenüber der unsubstituierten Verbindung **A3¹⁰/H**. Dagegen wird für sterisch anspruchsvollere Substituenten eine Destabilisierung der Cub-Phase gefunden, wobei das Ausmaß dieser Destabilisierung von der Größe der eingeführten Gruppen abhängt. Infolge

dessen wird die Cub-Phase für Methoxysubstituenten lediglich monotrop beobachtet, bei einer weiteren Vergrößerung der Substituenten zu Ethoxygruppen ($m = 2$) kann für Verbindung $A3^{10}/(3,5)2^2$ hingegen keine Mesophase mehr nachgewiesen werden (Abb. 3.5.6).

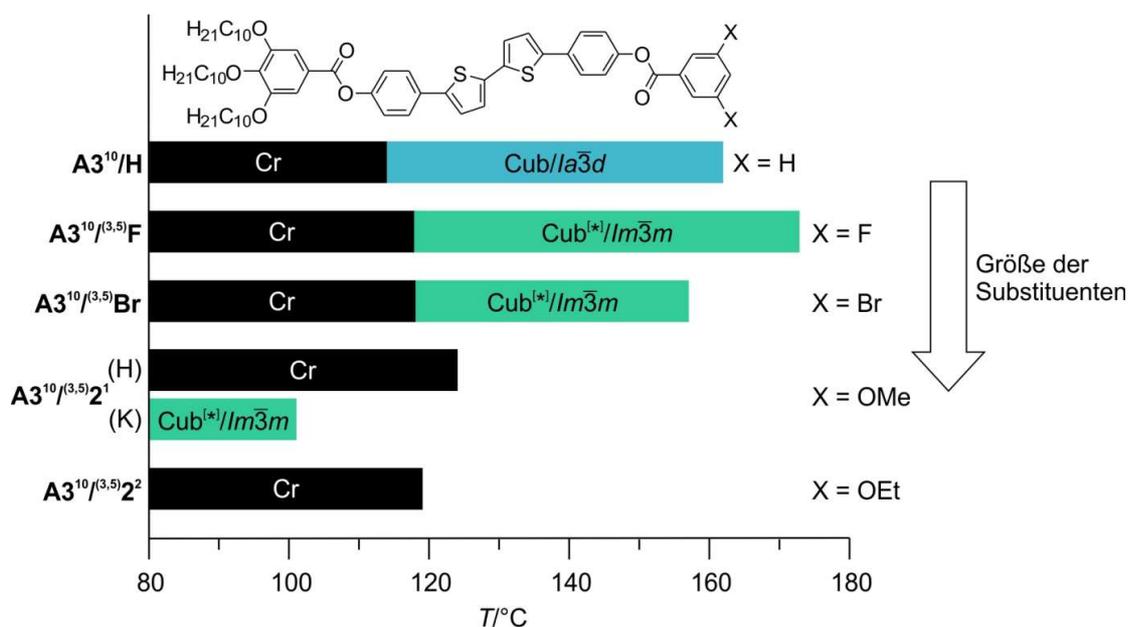


Abbildung 3.5.6 Phasenumwandlungstemperaturen 3,5-disubstituierter Bithiophene $A3^{10}$.

Die 3,4,5-substituierten Verbindungen $A3^{10}/(3,4,5)F$ und $A3^{10}/3^1$ (Tab. 3.5.2) bilden beim Heizen und Kühlen $Im\bar{3}m$ -Phasen mit chiraler Konglomeratstruktur aus. Bei der Trimethoxyverbindung $A3^{10}/3^1$ wird beim Kühlen zusätzlich die Ausbildung einer stark doppelbrechenden und hochviskosen Mesophase beobachtet, die durch Temperieren am Iso₂-LC-Übergang langsam in die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase übergeht (Abb. 3.5.7).

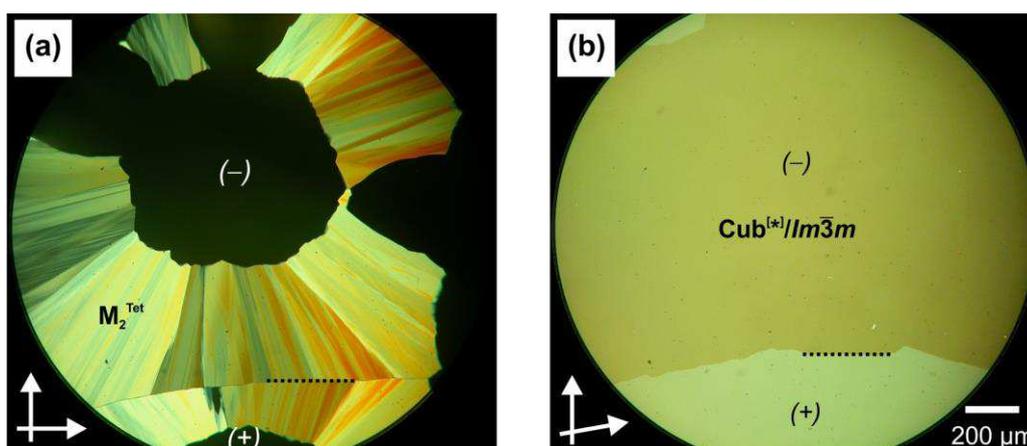


Abbildung 3.5.7 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen beim Kühlen der Verbindung $A3^{10}/3^1$ bei $T = 121$ °C. (a) Langsames Wachstum der $Im\bar{3}m$ -Phase nach Temperierung am Iso₂-LC-Übergang. Dabei basiert die Zuordnung zum M_2^{Tet} -Phasentyp auf den Ausführungen in Abschnitt 3.4 sowie dem Texturfoto in Abb. 3.10.8c. (b) Vollständig ausgebildete $Im\bar{3}m$ -Phase mit großflächigen chiralen Domänen.

Aufgrund des metastabilen Charakters dieser doppelbrechenden Mesophase M konnte diese nicht näher untersucht werden, es könnte sich hierbei jedoch um eine tetragonale Phase handeln (M_2^{Tet}). In der DSC-Kühlkurve der Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{3}^1$ ist genau ein exothermer Übergang bei $T = 117 \text{ }^\circ\text{C}$ zu finden, welcher aufgrund der beschriebenen konkurrierenden Umwandlungen leicht verbreitert erscheint. Röntgenuntersuchungen (Synchrotronquelle) belegen die Ausbildung der $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ -Phase mit einem Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 15.4 \text{ nm}$ (für weitere Details s. SI-Teil der Ref.¹³²).

Tabelle 3.5.2 Umwandlungstemperaturen und Gitterparameter unterschiedlich substituierter Bithiophene $\mathbf{A3}^{10}$.^a

Verb.	X	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{cub}/nm
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{F}$	(4)-F	H2: Cr 122 [22.4] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 199 [2.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 190 [1.9] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 83 [27.1] Cr	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{CN}$	(4)-CN	H1: Cr 104 [46.1] M _x 120 ^b [-] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 237 [2.5] Iso ₂ K1: Iso ₂ 224 [2.1] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 87 [0.3] M ₅	11.3
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3)F}$	(3)-F	H2: Cr 114 [26.1] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 176 [2.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 167 [2.0] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 87 [0.3] Cr'	10.7
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3)Br}$	(3)-Br	H2: Cr 109 [19.7] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 169 [0.3] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 173 [2.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 165 [2.1] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3)1}^1$	(3)-OMe	H1: Cr 107 [57.2] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 144 [2.8] Iso ₂ K1: Iso ₂ 140 [2.0] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ + $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ < 0 Cr	10.8 _{Ia$\bar{3}d$} 16.0 _{Im$\bar{3}m$}
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,4)F}$	(3,4)-F	H2: Cr 126 [27.6] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 198 [0.3] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$ 203 [2.4] Iso ₂ K2: Iso ₂ 192 [1.9] $\text{Cub}/\text{Ia}\bar{3}d$	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,5)F}$	(3,5)-F	H2: Cr 118 [27.9] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 173 [2.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 162 [2.1] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$	15.7
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,5)Br}$	(3,5)-Br	H1: Cr 118 [35.4] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 157 [3.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 145 [2.2] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ < 0 Cr	15.5
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,5)2}^1$	(3,5)-OMe	H2: Cr 124 [52.8] Iso ₂ K1: Iso ₂ 101 [1.8] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 69 [2.6] Cr'	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,5)2}^2$	(3,5)-OEt	H2: Cr 119 [63.3] Iso ₂	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{(3,4,5)F}$	(3,4,5)-F	H2: Cr 129 [28.8] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 200 [3.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 188 [2.5] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$	
$\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{3}^1$	(3,4,5)-OMe	H2: Cr 110 [70.2] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 127 [2.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 117 [2.1] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$	15.4

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperatur der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min). ^bBestimmung der Umwandlungstemperatur erfolgte unter dem PM.

3.6 Einfluss einer Variation der Position eines Substituenten

Nach der Diskussion der mesomorphen Eigenschaften bezüglich Kettenlängenvariationen sowie Anzahl und Typ der Substituenten soll im Folgenden die Abhängigkeit der substituierten Position bei konstantem Substituenten an einem der terminalen Benzenringe geklärt werden. Für einen detaillierteren Einblick wurden hierfür die drei alkoxy-substituierten Derivate $A3^{10/(2)1^1}$, $A3^{10/(3)1^2}$ und $A3^{10/(3)1^{10}}$ synthetisiert (Tab. 3.6), nach bewährtem Muster analysiert und mit weiteren Verbindungen in Vergleich gebracht (Abb. 3.6.1 und Abb. 3.6.3).

Tabelle 3.6 Phasenumwandlungstemperaturen und Gitterparameter der Verbindungen $A3^{10/(x)1^m}$.^a

Verbindung	R	$T/^\circ\text{C}$ [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	a_{cub} /nm
$A3^{10/(2)1^1}$	(2)-OMe	H1: Cr 131 [64.2] Iso ₂	
$A3^{10/(3)1^2}$	(3)-OEt	H1: Cr 100 [27.8] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 130 [3.1] Iso ₂ K2: Iso ₂ 121 [2.1] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ < 0 Cr	15.7
$A3^{10/(3)1^{10}}$	(3)-OC ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 97 [37.2] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ [3.4] 112 Iso ₂ K1: Iso ₂ 105 [2.5] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ + M _x 87 [0.3] Cr'	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min).

Die 2-methoxy-substituierte Verbindung $A3^{10/(2)1^1}$ zeigt weder beim Heizen noch beim Kühlen eine Mesophase. Somit scheint die Einführung eines Substituenten in 2-Position einen negativen Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften zu haben. Aus diesem Grund ist Verbindung $A3^{10/(2)1^1}$ das einzige im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Molekül dieses Substitutionsmusters.

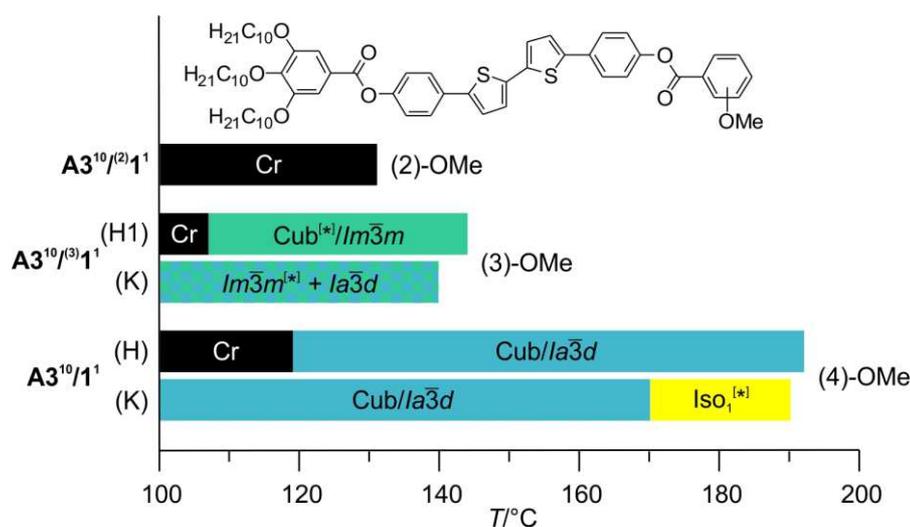


Abbildung 3.6.1 Effekt der Position einer Methoxygruppe auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

Die Gegenüberstellung der Verbindungen $\mathbf{A3}^{10/(2)}\mathbf{1}^1$, $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{1}^1$ und $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^1$ in Abbildung 3.6.1 veranschaulicht die Auswirkungen einer Änderung der Position der Substitution durch eine Methoxygruppe. Dabei kann verallgemeinert festgehalten werden, dass die Stabilität der kubischen Phasen in der Reihenfolge der Substitutionspositionen (4) > (3) > (2) drastisch abnimmt, wobei 4-Substituenten $Ia\bar{3}d$ - und 3-Substituenten $Im\bar{3}m$ -Phasen begünstigen. Außerdem führt ein Wechsel der OMe-Gruppe von 4- auf 3-Position zum Verlust der $Iso_1^{[*]}$ -Phase, die in Verbindung $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^1$ noch über einen breiten Temperaturbereich von ~ 25 °C im Kühlen beobachtet werden kann.

Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{1}^2$ trägt eine Ethoxygruppe in 3-Position und zeigt ein für eine enantiotrope kubische $Im\bar{3}m$ -Phase typisches Verhalten. Beim Erhitzen unter dem Polarisationsmikroskop kann unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren bei $T = 100$ °C ein Phasenübergang aus dem kristallinen Zustand in eine kubische Phase mit Domänen unterschiedlicher Helligkeit beobachtet werden. Der Übergang dieser $Im\bar{3}m$ -Phase in den isotrop flüssigen Zustand (Iso_2) erfolgt bei $T = 130$ °C. Im Kühlprozess wird die $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 123$ °C direkt aus der Iso_2 -Phase zurückgebildet. Die Verbindung kristallisiert weder bei weiterer Abkühlung noch bei einem zweiten Aufheizen. Röntgenographische Messungen (Synchrotronquelle) bestätigen die Cub-Phase mit $Im\bar{3}m$ -Symmetrie mit einem Gitterparameter $a_{cub} = 15.7$ nm (für Details s. SI-Teil der Ref.¹³²).

Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{1}^{10}$ mit einer längeren Alkylkette in 3-Position bildet dagegen eine achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase aus. Beim Kühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso_2) wird allerdings zunächst eine stark doppelbrechende LC-Phase ausgebildet (Abb. 3.6.2a). Das Aussehen erinnert dabei an die für kolumnare Phasen typischen Texturen. Die Col-Phase wird sofort durch die achirale kubische Phase ersetzt, welche bei weiterer Abkühlung rasch doppelbrechend erscheint (M_x , Abb. 3.6.2b).

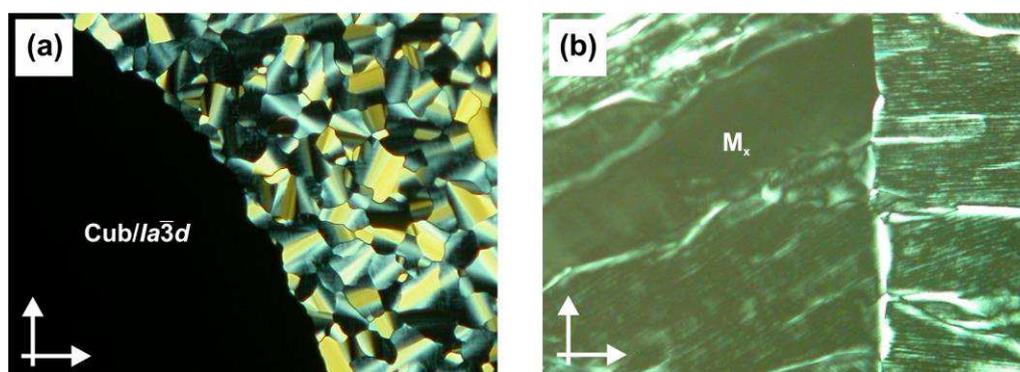


Abbildung 3.6.2 Texturen der Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)}\mathbf{1}^{10}$. (a) Wachstum der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase bei $T = 108$ °C aus der Col-Phase nach Abkühlen aus der Iso_2 -Phase. (b) Doppelbrechende, unbekannte Mesophase M_x bei $T = 70$ °C nach dem Abkühlen aus der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase.

Der Einfluss einer Änderung des Substitutionsmusters zwischen 3- und 4-Position auf das Mesophasenverhalten ist für unterschiedliche Substituenten in Abbildung 3.6.3 zusammengefasst. Insgesamt führt die Einführung eines Substituenten in 3-Position zu einer Destabilisierung der kubischen Mesophase im Vergleich zu den analogen 4-substituierten

Verbindungen, wobei das Ausmaß der Destabilisierung von der Größe des variierten Substituenten abhängt. Im Falle des kleinen Fluoratoms führt dies zu einer Verringerung der Phasenstabilität um $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ für das Bithiophen $\mathbf{A3}^{10/(3)\mathbf{F}}$ gegenüber der Verbindung $\mathbf{A3}^{10/\mathbf{F}}$. Die größere Ethoxygruppe führt in 3-Position zu einer signifikanten Destabilisierung um $\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die Fähigkeit zur Bildung einer $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase verloren geht und die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase durch die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase ersetzt wird. Verbindung $\mathbf{A3}^{10/(3)\mathbf{1}^{10}}$ bildet die Cub-Phase hingegen nur noch in einem sehr kleinen Temperaturbereich von $\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ aus bei gleichzeitiger Herabsetzung der Stabilität um $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$. Die im Kühlen beobachtbare starke Doppelbrechung dieser Cub-Phase deutet auf eine Verzerrung des kubischen Gitters hin. Auch für dieses Beispiel ändert sich der Phasentyp der kubischen Mesophase im Vergleich zu 4-substituierten Verbindung $\mathbf{A3}^{10/\mathbf{1}^{10}}$ bei gleichzeitigem Verlust der $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase. Somit scheinen Verbindungen mit voluminöseren Gruppen in 3-Position keine optimalen Strukturen darzustellen.

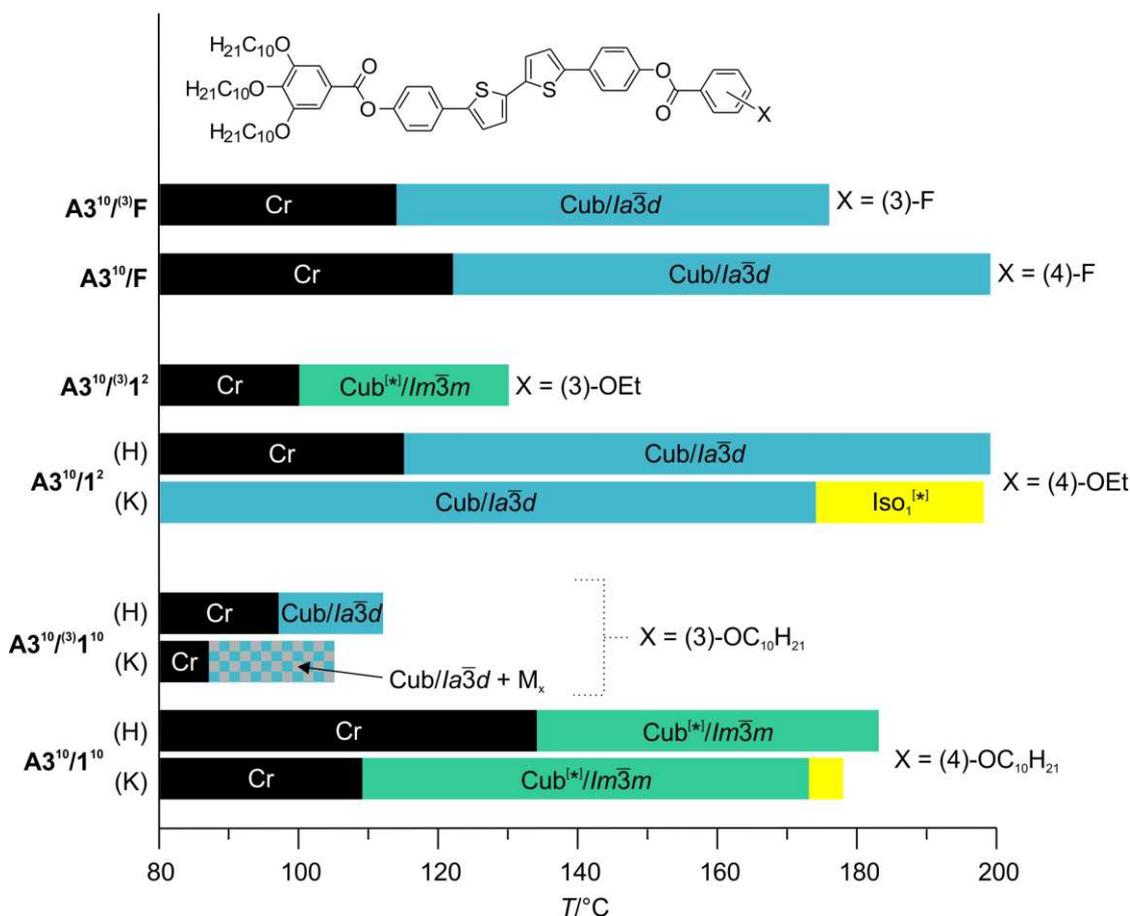
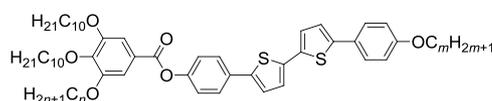


Abbildung 3.6.3 Phasenumwandlungstemperaturen ausgewählter Verbindungen zur Illustration des Mesophasenverhaltens in Abhängigkeit von der Position des Substituenten.

3.7 Einfluss der Länge des rigiden aromatischen Parts

Die Wichtigkeit eines geeigneten Volumenverhältnisses zwischen rigidem aromatischen Segment und den Alkylkettenteilen unter Berücksichtigung des Musters der Substitution für die Ausbildung kubischer Mesophasen wurde bereits anhand diverser Variationen der Kettenanzahl und Kettenlänge erörtert. Eine weitere Möglichkeit, den relativen Volumenanteil der Alkylketten innerhalb des Moleküls zu erhöhen ist die Verkürzung des rigiden Parts. So wurden vier weitere Zielverbindungen $A'N^{10}/1^m$ synthetisiert, welche allesamt nur fünf aromatische Ringe enthalten (Tab. 3.7). Im Folgenden wird das Mesophasenverhalten dieser Verbindungen A' aufgezeigt und der Einfluss der Länge des aromatischen Segments durch Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen A mit einem vergrößerten rigiden Molekülteil diskutiert.

Tabelle 3.7 Phasenumwandlungstemperaturen und röntgenographische Daten der Verbindungen $A'N^{10}/1^m$.^a



Verb.	n	m	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{cub}/nm	d/nm
$A'2^{10}/1^{10}$	0	10	H2: Cr 139 [33.9] SmC 210 [9.7] Iso ₂		3.4
$A'3^{10}/1^4$	10	4	H1: Cr 100 [51.4] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 139 [3.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 133 [2.5] Cub/ $Ia\bar{3}d$ ~ 55 ^b M ₅ [-]		
$A'3^{10}/1^{10}$	10	10	H1: Cr 67 [25.7] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 123 [2.7] Iso ₂ K1: Iso ₂ 119 [0.3] Iso ₁ ^[*] 116 [1.3] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ < 0 Cr	16.5	
$A'3^{10}/1^{16}$	10	16	H2: Cr 86 [55.5] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 116 [3.0] Iso ₂ K1: Iso ₂ 108 [2.1] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 73 [54.6] Cr		

^aAnggegeben sind die Werte der Peaktemp. der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min). ^bBestimmung erfolgte anhand polarisationsmikroskopisch aufgenommener Texturen.

Bei Betrachtung einer Probe der Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ (Abb. 3.7.1) mit insgesamt drei Decyloxyketten kann bei einer Temperatur $T = 139$ °C die Ausbildung einer Schlierentextur beobachtet werden. Bis zum Übergang in den isotrop flüssigen Zustand bei einer Temperatur $T = 210$ °C wird keine weitere Veränderung beobachtet. Eine Abkühlung aus der isotropen Flüssigkeit führt bei $T = 209$ °C zu einer erneuten Ausbildung der Schlierentextur, die bis zur Kristallisation bei $T = 111$ °C erhalten bleibt (Abb. 3.7.1a). Röntgenographische Untersuchungen einer orientierten Probe der Verbindung zeigen neben einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei $d = 0.47$ nm intensive Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich, woraus der Schichtabstand $d = 3.4$ nm ermittelt werden konnte (Abb. 3.7.1c). Die Lage der Streumaxima ist dabei um einen Winkel $\beta = 55^\circ$ (Chi-Scan) bezüglich des Meridians verschoben (Abb. 3.7.1d). Somit lassen diese Ergebnisse auf eine Schichtstruktur mit synklin geneigter Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten schließen (SmC). Auch hier ist der nach $d/L_{\text{max}} = \cos\beta$ mit $L_{\text{max}} \sim 5.1$ nm ermittelte Winkel $\beta = 48^\circ$ etwas kleiner als der aus dem Chi-Scan erhaltene.

Die Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ verhält sich somit ähnlich der um eine Benzoateinheit verlängerten Verbindung $A2^{10}/1^{10}$, die ebenfalls eine SmC-Phase, zusätzlich jedoch im Hochtemperaturbereich eine nematische Phase ausbildet. Dabei besitzt die verkürzte Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ erwartungsgemäß deutlich niedrigere Umwandlungstemperaturen (Abb. 3.7.1b).

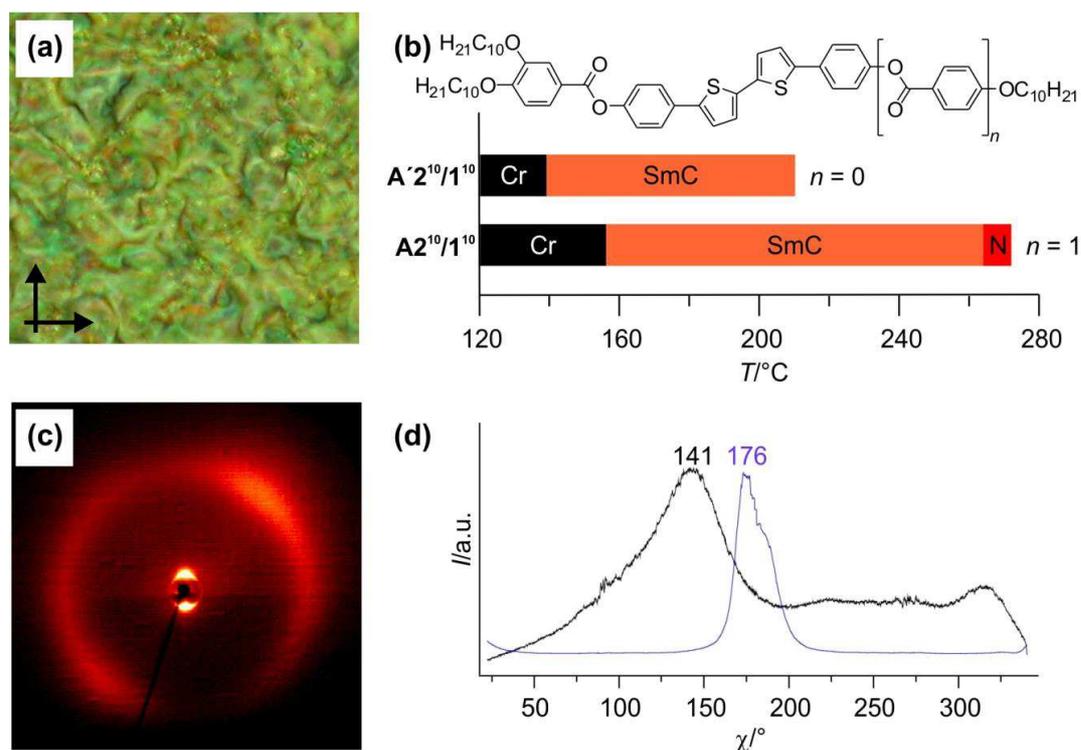


Abbildung 3.7.1 Charakterisierung der Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$. (a) Aufnahme der Schlierentextur bei $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$ nach dem Abkühlen aus der Iso_2 -Phase. (b) Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ im Vergleich zur mit einem verlängerten aromatischen Grundgerüst ausgestatteten Verbindung $A2^{10}/1^{10}$. (c) Weitwinkelstreuung bei $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$. (d) Chi-Scan der Weitwinkelstreuung bei $2\theta = 15\text{--}25^\circ$ (schwarze Linie) und der Kleinwinkelstreuung bei $2\theta = 2\text{--}4^\circ$ (blaue Linie).

Die Verbindungen $A'3^{10}/1^m$ besitzen drei OC_{10} -Ketten an einem Ende und eine Kette variabler Länge am anderen Molekülende ($m = 4, 10, 16$; Tab. 3.7). Diese bilden erwartungsgemäß kubische Mesophasen aus, wobei Verbindung $A'3^{10}/1^4$ mit einer kurzen OC_4 -Kette eine achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase und die Verbindungen $A'3^{10}/1^{10}$ und $A'3^{10}/1^{16}$ mit längeren Alkylketten chirale $Im\bar{3}m$ -Phasen ausbilden. Die Cub-Phase der Verbindung $A'3^{10}/1^4$ wächst nach unterkühlen um $6\text{ }^\circ\text{C}$ direkt aus der Iso_2 -Phase und ist bis $T \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, wo die Probe am Übergang zur M-Phase schlagartig doppelbrechend wird (Abb. 3.7.2a). Dagegen verhält sich Verbindung $A'3^{10}/1^{10}$ anders. Für diese wird beim Abkühlen aus der Iso_2 -Phase bei $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst die Bildung einer chiralen $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase beobachtet, bevor bei $T = 116\text{ }^\circ\text{C}$ der Übergang zur kubischen Phase erfolgt. An diesem Übergang bleibt das optische Erscheinungsbild der Probe nahezu unverändert, d. h. ein Konglomerat aus zirkularen Domänen bleibt erhalten, welche jedoch nicht mehr fluid, sondern, wie typische kubische Phasen, viskoelastische Festkörper sind. Die ausgebildete Cub-Phase bleibt bei weiterer Abkühlung bis Raumtemperatur unverändert erhalten. Bei Abkühlung der Verbindung

$A'3^{10}/1^{16}$ aus der Iso₂-Phase wird bei $T = 108$ °C die Konkurrenz zweier Phasen beobachtet. So werden zum einen Bereiche der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase und zum anderen Bereiche mit einer doppelbrechenden Mesophase ausgebildet. Dabei fördern niedrige Kühlraten die Bildung der doppelbrechenden Phase (Abb. 3.7.2b), hohe Kühlraten hingegen die der $Im\bar{3}m$ -Phase. Bei Temperaturniedrigung bis zur Kristallisation findet kein Phasenübergang zwischen diesen beiden Mesophasen statt, d. h. sie koexistieren beim Abkühlen im gesamten Mesophasenbereich.

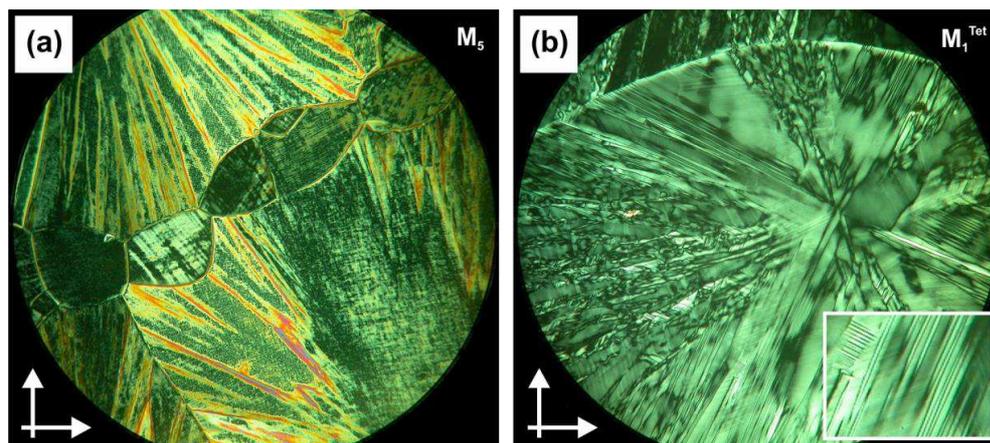


Abbildung 3.7.2 Texturen unbekannter Mesophasen der Verbindungen $A'3^{10}/1^4$ und $A'3^{10}/1^{16}$. (a) Textur der Verbindung $A'3^{10}/1^4$ bei Raumtemperatur nach Abkühlung aus der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase. (b) Doppelbrechende Mesophase der Verbindung $A'3^{10}/1^{16}$ nach dem langsamen Abkühlen (2 K/min) aus der Iso₂-Phase. Der vergrößerte Ausschnitt rechts unten zeigt das 90°-Linienmuster der Textur, weswegen diese einer M_1^{Tet} -Phase zugeordnet wird.

Für das Bithiophen $A'3^{10}/1^4$ liegen keine Daten aus röntgenographischen Messungen vor, sodass aufgrund der unter allen Bedingungen beobachteten optisch inaktiven Erscheinung der isotropen Phase auf die Ausbildung einer $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase geschlossen werden kann. Die Verbindungen $A'3^{10}/1^{10}$ und $A'3^{10}/1^{16}$ wurden hingegen röntgenographisch (Synchrotronquelle) untersucht und für beide optisch isotropen Phasen mit Konglomeratstruktur konnte die Ausbildung einer $Im\bar{3}m$ -Phase bestätigt werden. Dabei stehen die d -Werte der zehn Reflexe im Kleinwinkelbereich der kubischen Phase der Verbindung $A'3^{10}/1^{10}$ im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{10}:\sqrt{12}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{18}:\sqrt{20}:\sqrt{24}:\sqrt{26}:\sqrt{30}$ und können mit den (211)-, (310)-, (222)-, (321)-, (400)-, (411)-, (420)-, (422)-, (431)- und (521)-Reflexen eines $Im\bar{3}m$ -Gitters mit dem Gitterparameter $a_{cub} = 16.5$ nm indiziert werden (für weitere Details s. SI-Teil der Ref.¹³²). Die $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A'3^{10}/1^{16}$ wurde im Heizzyklus näher untersucht. Beim Übergang $Cr-Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ scheinen die chiralen Domänen zunächst sehr klein zu sein und erst mit steigender Temperatur zu größeren Arealen zu wachsen. Dieses Wachstum findet verstärkt nahe der $Cub-Iso_2$ -Umwandlung statt und wurde für alle in dieser Arbeit beschriebenen $Im\bar{3}m$ -Phasen festgestellt (Abb. 3.7.3). Röntgenuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen im Heizzyklus ($T = 90$ °C und $T = 110$ °C), ausgehend vom kristallinen Zustand, belegen das ausschließliche Vorliegen einer $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ -Phase, obwohl die makroskopisch chiralen Domänen erst bei höherer Temperatur beobachtet werden können.

Eine Entwicklung der makroskopischen Chiralität beim Heizen ist daher nicht auf einen kontinuierlichen $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ -Übergang zurückzuführen, sondern eine oft beobachtete Eigenschaft der $Im\bar{3}m$ -Phasen. Im Vergleich dazu ist ein $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ -Übergang als ein definiertes Wachstum der chiralen Cub-Phase zu beobachten ($A3^{10}/1^6$, Abb. 3.3.7; $A3^{10}/(3)1^1$, Abb. 3.5.3; C6, Kapitel 4, Abb. 4.1.5).

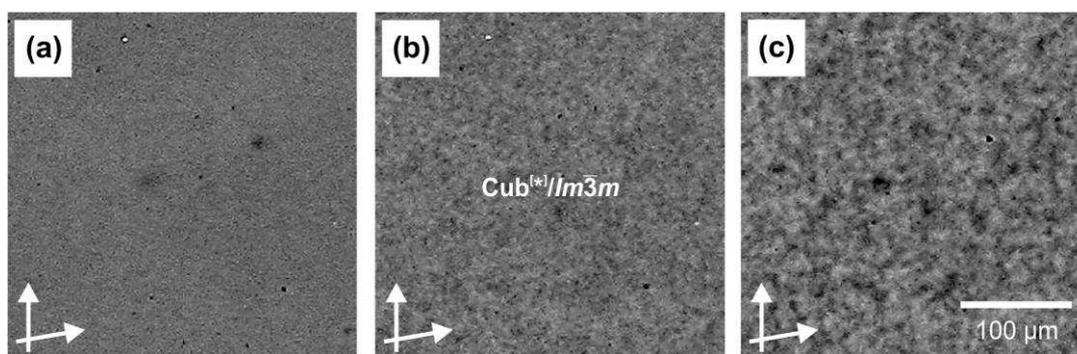


Abbildung 3.7.3 Temperaturabhängiges Wachstum der chiralen Domänen in der $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/1^6$ im ersten Heizen. Die $Im\bar{3}m$ -Phase ist bei (a) $T = 90$ °C zunächst makroskopisch achiral, bildet jedoch mit steigender Temperatur bei (b) $T = 110$ °C und (c) $T = 113$ °C deutlich sichtbare chirale Domänen. Ein solches Verhalten ist typisch für alle $Im\bar{3}m$ -Phasen polykatenarer Verbindungen dieser Arbeit. Die Aufnahmen wurden nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast stark erhöht.

Für eine nähere Untersuchung der M-Phase wurde die Verbindung bei verschiedenen Abkühlraten röntgenographisch untersucht, allerdings konnte ausschließlich die $Im\bar{3}m$ -Phase gefunden werden. Somit erfolgte die Interpretation der unbekanntenen 3D-Phasen der Verbindungen $A3^{10}/1^4$ und $A3^{10}/1^6$ auf Grundlage der in Abbildung 3.7.2 gezeigten Texturen unter Verwendung der in Abschnitt 3.4 eingeführten Einordnungskriterien der M-Phasen. Beide weisen Streifen auf, wobei diese im Fall des Bithiophens $A3^{10}/1^6$ den für M_1^{Tet} -Phasen typischen senkrechten Linienverlauf aufweisen (Abb. 3.7.2b, Ausschnitt). Die Textur der Verbindung $A3^{10}/1^4$ wird schlagartig im Temperaturbereich < 60 °C ausgebildet und ist stärker doppelbrechend als die M_1^{Tet} -Phase. Dabei scheint das farbige Streifenmuster bevorzugt der Wachstumsrichtung der kubischen Kristallite zu folgen (Abb. 3.7.2a). Eine solche Textur wurde bereits für die 4-cyanosubstituierte Verbindung $A3^{10}/CN$ beobachtet (Abb. 3.5.1; s. Anhang, Abb. A21). Unbekannte Mesophasen mit derartigen Texturen werden in dieser Arbeit als M_5 -Phasen bezeichnet.

Insgesamt ist die Phasensequenz der Verbindungen mit fünf aromatischen Ringen ähnlich derer mit sechs Ringen und folgt mit steigender Kettenlänge der Entwicklung $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$, wobei die Cub-Iso-Umwandlungen um ca. 50–60 °C herabgesetzt sind. Interessanterweise führt dies im Fall der OC_4 - und der OC_{16} -substituierten Verbindungen zu einer Halbierung des Temperaturbereiches der Cub-Phase, während für Verbindung $A3^{10}/1^{10}$ mit einer mittleren Kettenlänge ($m = 10$) ein ähnlich breiter Existenzbereich der Cub-Phase wie für die verlängerte Verbindung $A3^{10}/1^{10}$ gefunden wird (Abb. 3.7.4).

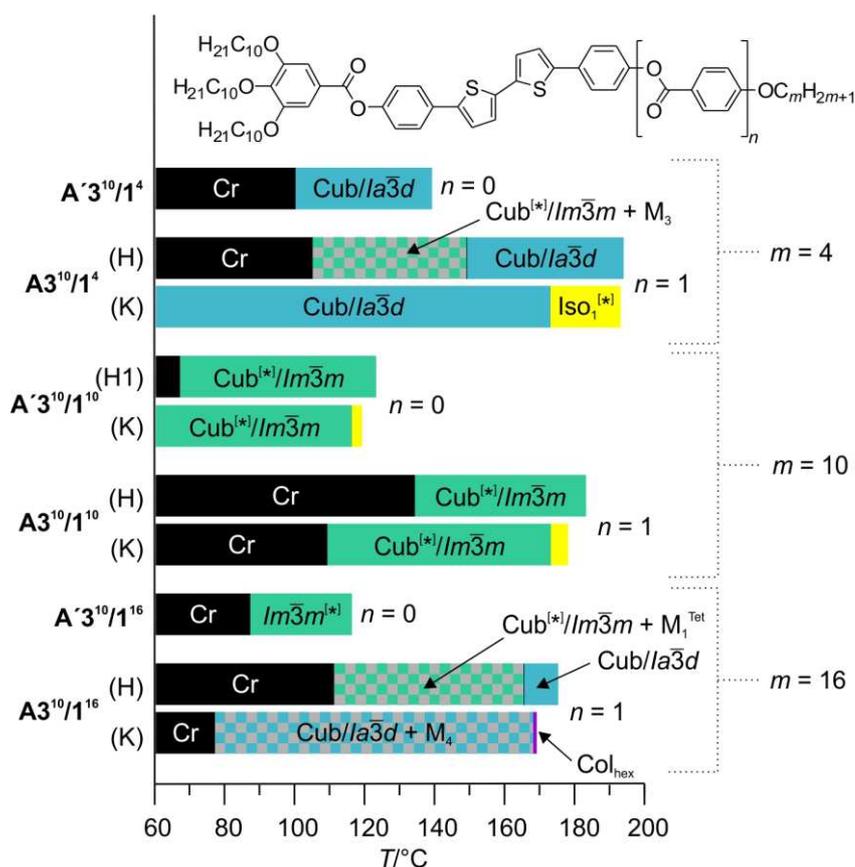


Abbildung 3.7.4 Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen $A'3^{10}/1^m$ im Vergleich zu analogen Verbindungen $A3^{10}/1^m$ mit einem verlängerten aromatischem Segment.

3.8 Einfluss der Verknüpfungseinheiten

Im Gegensatz zu Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ ist in Verbindung $A'2^{10}/OOC_{10}$ die einzelne Decylgruppe am weniger substituierten Ende über eine Estergruppe angeknüpft. Wie Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ zeigt diese eine enantiotrope SmC-Phase (Abb. 3.8.1).

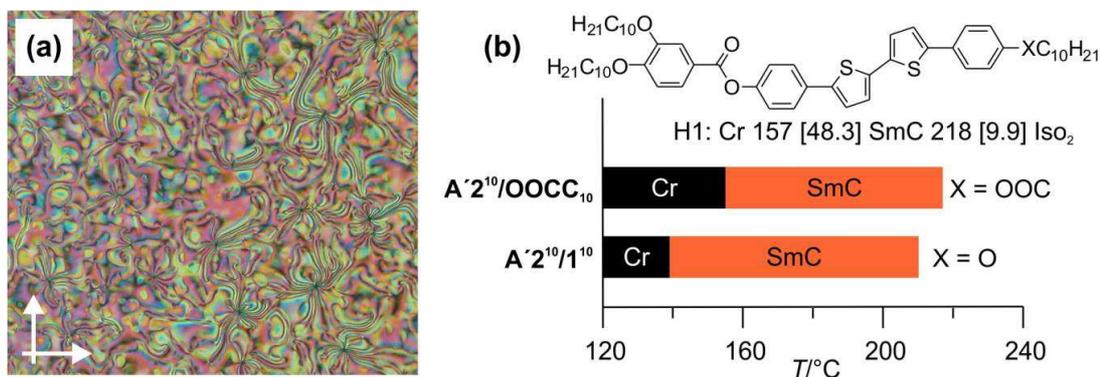


Abbildung 3.8.1 Charakterisierung der Verbindung $A'2^{10}/OOC_{10}$. (a) Aufnahme der Schlierentextur der SmC-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $T = 215$ °C. (b) Phasenumwandlungstemperaturen im Vergleich zur O-verbrückten Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$; Daten der ersten DSC-Heizkurve entnommen (H1, 10 K/min).

Eine weitere Möglichkeit die endständige Kette an das aromatische System anzubringen ist die direkte Anknüpfung ohne Verknüpfungseinheit. So ist in Verbindung $A3^6/CH_2C_6$ das verbindende Ether-O-Atom der Verbindung $A3^6/1^6$ durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt (Abb. 3.8.2). Die alkylsubstituierte Verbindung $A3^6/CH_2C_6$ unterscheidet sich in ihrem Phasenverhalten nur marginal von der alkoxy-substituierten Verbindung $A3^6/1^6$ (Abb. 3.8.2b). Beim Aufheizen des kristallinen Festkörpers wird zunächst die Ausbildung einer stark doppelbrechenden Textur beobachtet (M_3), die bei $T = 148\text{ °C}$ von einer optisch inaktiven kubischen Phase verdrängt wird ($Ia\bar{3}d$). Diese bleibt bis zum Erreichen von einer Temperatur $T = 194\text{ °C}$ erhalten und zerfließt anschließend unter Bildung einer chiralen Flüssigkeit ($Iso_1^{[*]}$), deren Konglomeratstruktur bei $T = 198\text{ °C}$ unter Bildung der Iso_2 -Phase verschwindet. Das Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso_2) liefert zunächst die Rückbildung der $Iso_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 196\text{ °C}$. Beim nächsten Phasenübergang bei $T = 162\text{ °C}$ wird die Konkurrenz zweier Phasen beobachtet. Dabei begünstigt eine schnelle Abkühlung die Bildung einer stark doppelbrechenden Phase (M_2^{Tet}), ein langsames Kühlen hingegen die einer $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase. Bis zur Kristallisation bei $T = 50\text{ °C}$ verändert sich das Erscheinungsbild der Probe dahingehend, dass mit sinkender Temperatur die kubische Phase zunehmend mit schwach doppelbrechenden Bereichen durchzogen wird (spannungsinduzierte Doppelbrechung). Die DSC-Kurven (Abb. 3.8.2a) zeigen im Heizzyklus neben den scharfen, endothermen Peaks bei $T = 104\text{ °C}$ (Cr– M_3) und $T = 194\text{ °C}$ (Cub– $Iso_1^{[*]}$) zwei breite Umwandlungen mit Maxima bei $T = 148\text{ °C}$ (M_3 –Cub) bzw. $T = 198\text{ °C}$ ($Iso_1^{[*]}$ – Iso_2). Die Kühlkurve zeigt dagegen zwei endotherme Umwandlungen im Hochtemperaturbereich (Iso_2 – $Iso_1^{[*]}$ und $Iso_1^{[*]}$ –Cub) sowie den Kristallisationspeak bei $T = 50\text{ °C}$.

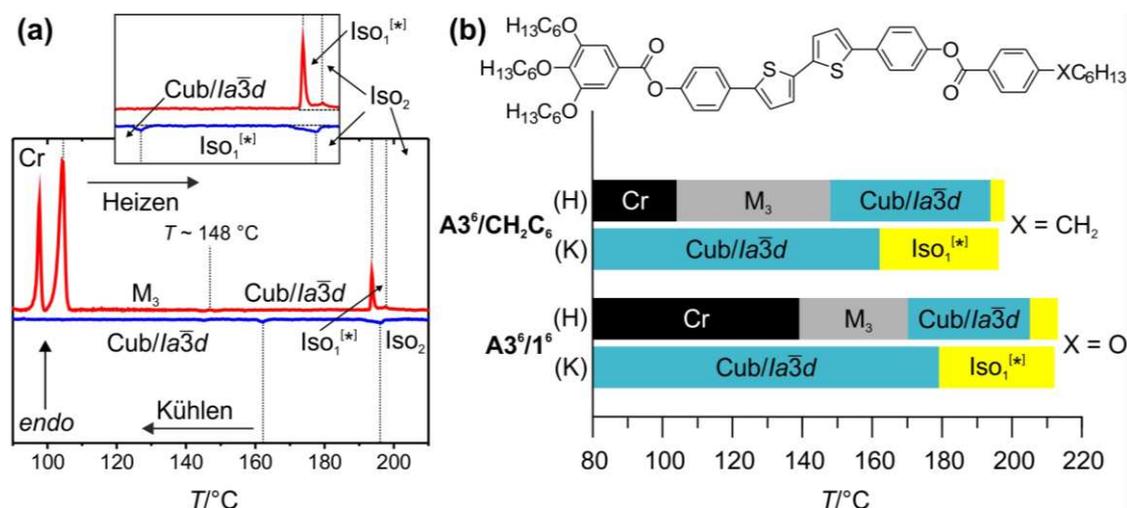
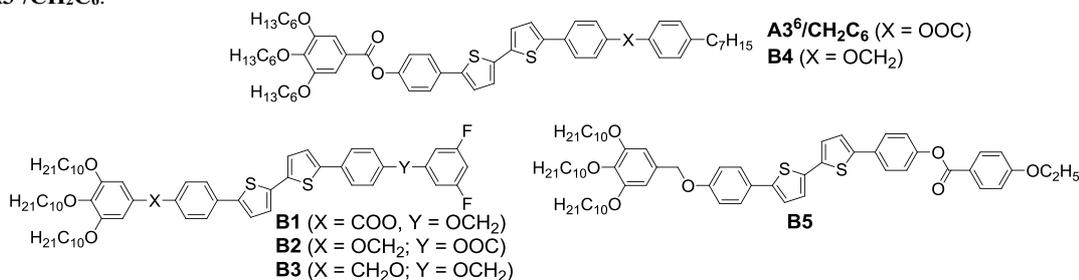


Abbildung 3.8.2 Charakterisierung der Verbindung $A3^6/CH_2C_6$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Einfluss der Verknüpfungsart zwischen terminaler Kette und des Benzenrings auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

Insgesamt bringt der Austausch O gegen CH_2 eine Verringerung der Phasenumwandlungstemperaturen um $\sim 15\text{ °C}$ bei gleicher Phasensequenz. Der enantiotrope Existenzbereich der $Iso_1^{[*]}$ -Phase wird dabei geringfügig eingengt (Abb. 3.8.2b).

Im Folgenden soll der Austausch einer oder mehrerer Esterfunktionen zwischen den aromatischen Ringen gegen Benzylgruppen anhand der 3,5-difluorsubstituierten Verbindungen **B1**–**B3** näher untersucht werden (Tab. 3.8).

Tabelle 3.8 Phasenumwandlungstemperaturen der Benzylether **B1**–**B5** und der alkylsubstituierten Verbindung **A3⁶/CH₂C₆**.^a



Verb.	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{cub}/nm
A3⁶/CH₂C₆	H2: Cr 104 [17.0] M ₃ 148 [–] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 194 [1.4] Iso ₁ ^[*] 198 [–] Iso ₂ K1: Iso ₂ 196 [0.2] Iso ₁ ^[*] 162 [0.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 50 [10.2] Cr'	
B1	H2: Cr 109 [29.6] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 171 [4.0] Iso ₂ K1: Iso ₂ 162 [2.9] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$	
B2	H1: Cr 114 [34.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 154 [2.3] SmA 161 [0.8] Iso ₂ (dec.)	10.6
B3	H1: Cr 123 [36.1] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 154 [3.1] Iso ₂ (dec.)	
B4	H1: Cr 127 [39.9] M _x 160 ^b [–] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 196 [4.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 190 [0.2] Iso ₁ ^[*] 187 [1.6] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ + M ₄ < 0 Cr	
B5	H1: Cr 130 [38.2] SmC 189 [1.0] N 191 [0.2] Iso ₂ (dec.)	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min). ^bBestimmung erfolgte unter dem Polarisationsmikroskop.

Verbindung **B1** mit einer Benzylgruppe am weniger substituierten Ende zeigt eine *Im* $\bar{3}m$ -Konglomeratphase, die sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen einen direkten *Im* $\bar{3}m$ –Iso₂-Übergang ohne chirale Iso₁^[*]-Phase aufweist.

Der Benzylether **B2** mit der Benzylgruppe am dreifach substituierten Ende zeigt demgegenüber eine achirale *Ia* $\bar{3}d$ -Phase (Abb. 3.8.3a). Bei $T = 154$ °C kommt es unter Erhöhung der Fluidität der Probe zur Ausbildung einer Textur, welche sowohl durch doppelbrechende als auch homeotrop orientierte Bereiche ausgezeichnet ist und somit als SmA klassifiziert werden kann (Abb. 3.8.3b). Die Ausbildung einer SmA-Phase ist bei polykatenaren Verbindungen sehr selten^{10–13}. Die Verbindung kristallisiert erst bei erneutem Heizen. Röntgenographische Untersuchungen bei einer Temperatur $T = 130$ °C liefern neben einer diffusen Streuung im Weitwinkelbereich zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich. Die d -Werte der Reflexe stehen im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}$ und können als (211)- und (220)-Reflexe eines *Ia* $\bar{3}d$ -Gitters mit dem Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 10.6$ nm indiziert werden. Dies steht mit dem Fehlen einer Konglomeratstruktur in dieser Cub-Phase im Einklang. Weiterhin liefert eine Messung bei $T = 155$ °C zwei scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich. Aufgrund der Zersetzung der Verbindung in der isotropen Flüssigkeit

konnte keine orientierte Probe durch langsames Abkühlen erhalten werden. Der Schichtabstand d konnte zu 4.6 nm berechnet werden. Die maximale Moleküllänge mit all-*trans* Alkylketten beträgt $L_{\max} \sim 4.4$ nm, wobei das Molekül aufgrund der konformativen Flexibilität der terminalen Ketten im Mittel allerdings kürzer als dieser theoretische Wert sein sollte ($L_{\text{real}} < L_{\max}$). Das hier erhaltene Verhältnis $d > L_{\max}$ schließt eine einfache Schichtstruktur aus und kann mit einer antiparallelen Packung der Moleküle mit partieller Interkalation von aromatischen Segmenten und Alkylketten erklärt werden (Abb. 3.8.3c).

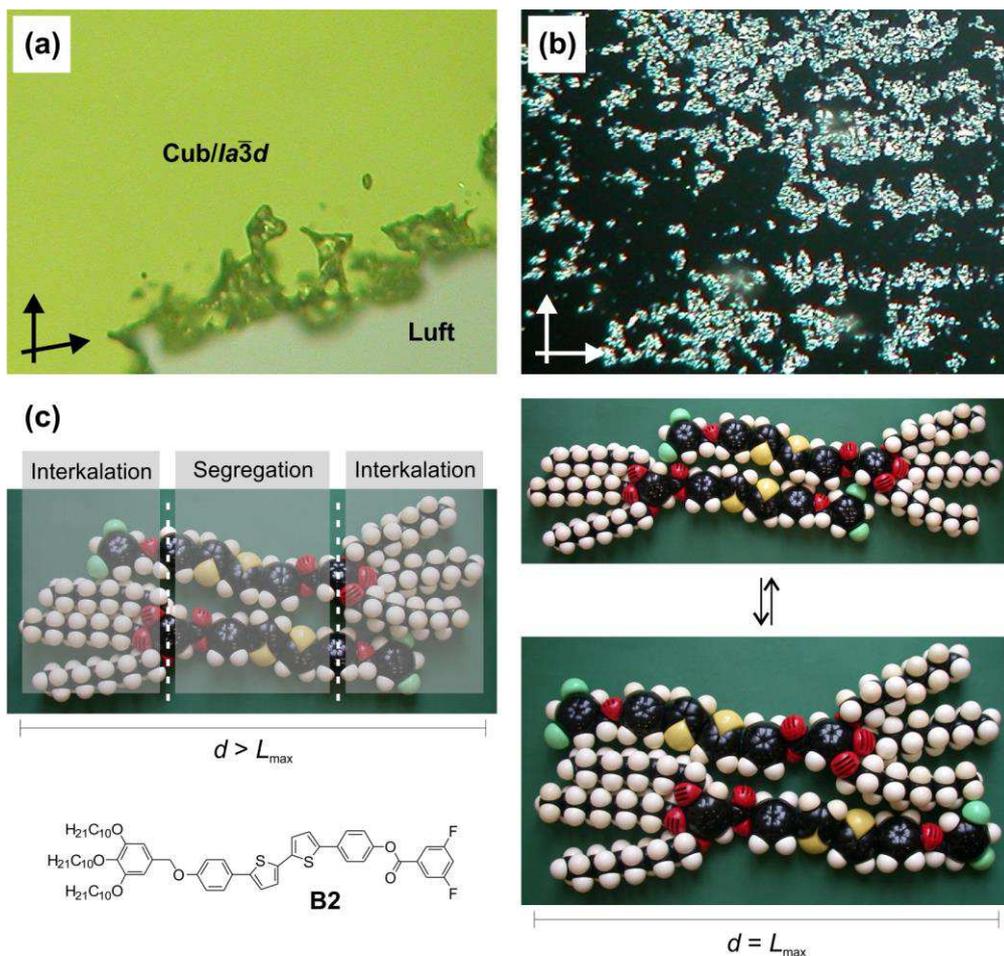


Abbildung 3.8.3 Charakterisierung des Benzylethers **B2**. (a) Achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase beim ersten Heizen bei $T = 120$ °C; aufgenommen in einer Keilzelle. (b) SmA-Phase im ersten Heizen bei $T = 160$ °C. (c) Schematische Darstellung der ausgebildeten SmA-Phase. Dabei resultiert der ungewöhnlich große Schichtabstand ($d > L_{\max}$) aus einer antiparallelen Packung mit partieller Interkalation von aromatischen Segmenten und Alkylketten.

Die teilweise Interkalation könnte auch der Grund für die Beobachtung sein, dass in den SmC-Phasen in jedem Fall aus den Chi-Scans ein größerer Tiltwinkel β ermittelt wird als aus der theoretischen Beziehung $d/L_{\max} = \cos\beta$ zu erwarten wäre. Durch die Variation des Grades der Interkalation von Teilen der Aromaten und den Alkylketten kann somit der Grad der Krümmung der Aromat/Aliphath-Grenzfläche zusätzlich beeinflusst werden. Eine starke Interkalation bei höherer Temperatur macht somit eine kubische Phase ungünstiger, wohingegen eine Verringerung der Interkalation die Ausbildung kubischer Phasen begünstigt.

Es sei aber an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass die Beobachtung einer SmA-Phase nicht gleichzusetzen ist mit einer nichtgeneigten Anordnung der Moleküle in den Schichten. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass auch in den SmA-Phasen dieser polykateneren Verbindungen eine geneigte Anordnung vorliegt, diese jedoch nur eine kurze Kohärenzlänge aufweist, ähnlich den DE VRIES-Phasen¹⁴².

Verbindung **B3** mit Benzylgruppen an beiden Enden zeigt ebenfalls eine $Ia\bar{3}d$ -Phase, hier allerdings ohne die zusätzliche SmA-Phase (Abb. 3.8.4).

Insgesamt bewirkt der Ersatz der COO- durch CH₂O-Gruppen eine Verringerung der Mesophasenstabilität der kubischen Phasen, insbesondere dann, wenn sich diese am stärker substituierten Ende befinden. Dies führt zum Verlust der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase, die durch die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase ersetzt wird (Abb. 3.8.4). Ein weiterer Nachteil der Benzylether ist die verringerte thermische Stabilität dieser Verbindungen, welche ebenfalls mit steigender Zahl der Benzylgruppen abnimmt. Bei Verbindung **B3** kommt es dadurch zu einer Verbreiterung der DSC-Peaks am Cub–Iso₂-Übergang. Die Labilität zeigte sich ebenso in Röntgenexperimenten, wo es infolge der Einwirkung der Röntgenstrahlung zur Zersetzung der Verbindung kommt.

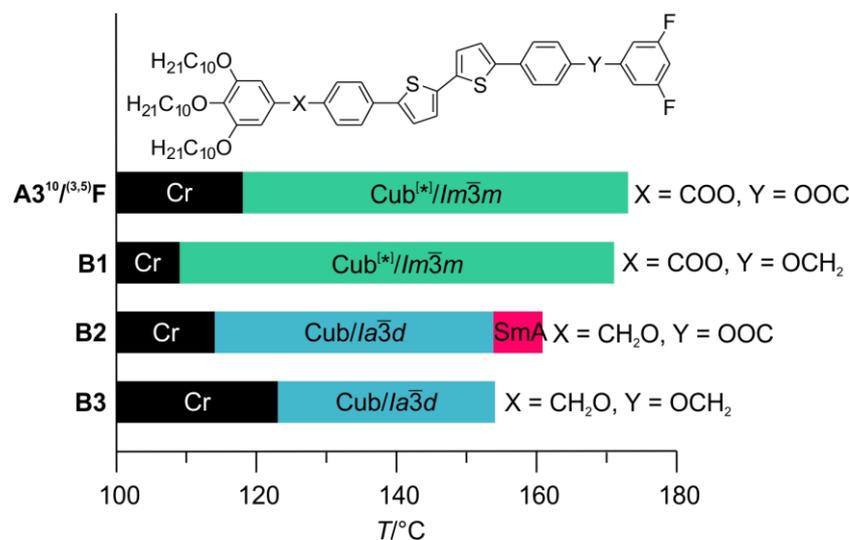


Abbildung 3.8.4 Einfluss von Benzylgruppen auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

Der Benzylether **B4** mit einer 4-*n*-Heptylbenzylethergruppe zeigt im ersten Heizen die Phasensequenz Cr–M_x–Cub/Ia $\bar{3}d$ –Iso₂ (Abb. 3.8.5). Beim anschließenden Abkühlen erscheint bei $T = 190$ °C zunächst die flüssige Konglomeratphase Iso₁^[*] (Abb. 3.8.5b), welche bei $T = 187$ °C einer optisch inaktive Cub-Phase (Ia $\bar{3}d$) weicht. Eine Erniedrigung der Temperatur führt zunächst zur Ausbildung einer Textur, die an eine 3D-Phase erinnert (Abb. 3.8.5c). Die weitere Temperaturverringerng führt zu zahlreichen, reversiblen Texturveränderungen, wie sie auch für andere kontinuierliche Ia $\bar{3}d$ –M₄-Übergänge im Kühlen festgestellt wurden (s. Abschnitt 3.4). Hier stellt die Verbindung **B4** allerdings eine Besonderheit dar, denn es wird für Temperaturen < 80 °C keine weiter Zunahme, sondern eine Abnahme der Doppelbrechung festgestellt (Abb. 3.8.5d). Weiterhin kann keine Kristallisation der

Verbindung festgestellt werden. Im Kontrast zu den polarisations-mikroskopischen Beobachtungen können im ersten Heizen lediglich die beiden endothermen Übergänge bei $T = 127\text{ °C}$ (Cr– M_x) bzw. $T = 196\text{ °C}$ (Cub– ISO_2) ausgemacht werden. In der Kühlkurve ist eine breite Umwandlung mit einem Maximum bei $T = 190\text{ °C}$ (ISO_2 – $ISO_1^{[*]}$) sowie ein scharfer Exotherm bei $T = 187\text{ °C}$ ($ISO_1^{[*]}$ –Cub) festzustellen. Aufgrund der fehlenden Rekristallisation der Verbindung entfällt der Umwandlungspeak bei $T = 127\text{ °C}$ im zweiten Heizen (Abb. 3.8.5a). Das Erscheinen der Doppelbrechung im Temperaturbereich der kubischen Phase ist erneut mit keiner Enthalpieänderung verknüpft. Im Gegensatz zur spannungs-induzierten Doppelbrechung anderer Verbindungen verändert sich diese jedoch schlagartig und reversibel, weswegen ein Phasenübergang zur noch unbekanntem und mit M_4 bezeichneten Phase infrage kommt (s. Anhang, Abb. A24).

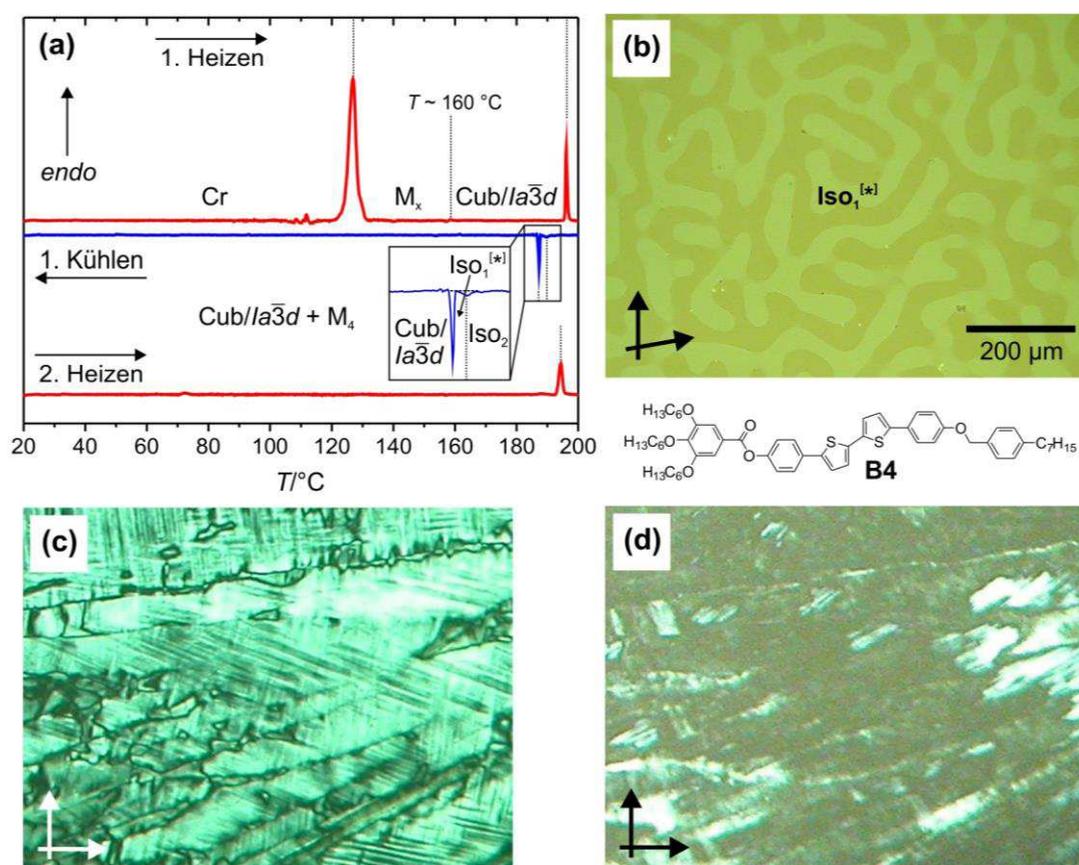


Abbildung 3.8.5 Charakterisierung der Verbindung **B4**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurven. (b) $ISO_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 194\text{ °C}$ nach dem Abkühlen aus der ISO_2 -Phase. (c) Textur einer unbekanntem 3D-Phase bei $T = 104\text{ °C}$. (d) Leichte Doppelbrechung bei $T = 80\text{ °C}$. Aufgrund zahlreicher Texturveränderungen werden diese 3D-Phasen insgesamt als M_4 bezeichnet.

Für Verbindung **B5** mit gegenüber **B4** vertauschter Position der CH_2O - und COO -Gruppe und einer wesentlich kürzeren Ethoxygruppe am weniger substituierten Ende konnte keine kubische Phase nachgewiesen werden (Abb. 3.8.6). Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann bei $T = 189\text{ °C}$ die Ausbildung einer stark doppelbrechenden und hochfluiden Schlierentextur beobachtet werden ($\Delta H = 0.2\text{ kJ/mol}$), die rasch durch eine schwach

doppelbrechende Textur ersetzt wird (Abb. 3.8.6b,c). Wahrscheinlich handelt es sich um eine nematische Phase, die ein Realignment von planarer zu homeotroper Orientierung eingeht. Eine weitere Absenkung der Temperatur führt zu einer Texturveränderung bei $T = 187\text{ °C}$ ($\Delta H = 1\text{ kJ/mol}$), bei der die Doppelbrechung deutlich zunimmt (Abb. 3.8.6d). Bis zur Kristallisation der Verbindung bei $T = 107\text{ °C}$ kann keine weitere Umwandlung festgestellt werden. Bei der Tieftemperaturphase sollte es sich um eine geeignete smektische Phase handeln (SmC), die relativ geringe Umwandlungsenthalpie N–SmC steht damit im Einklang.

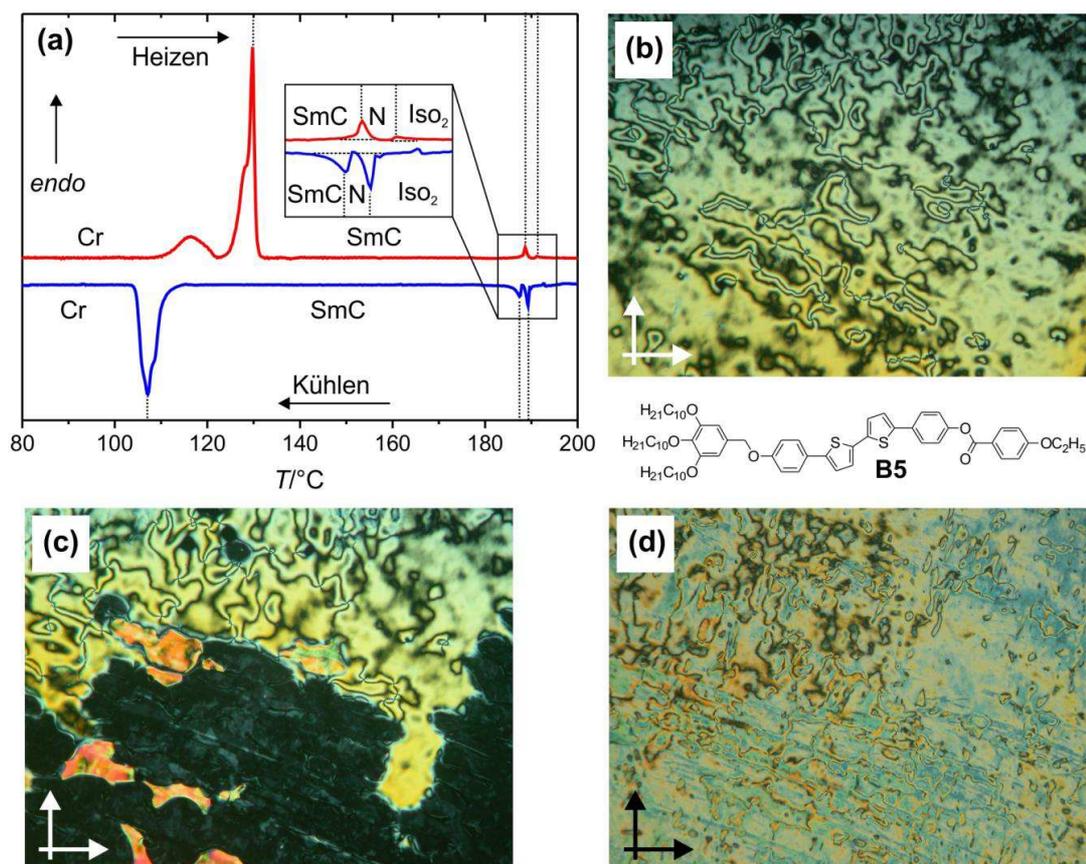


Abbildung 3.8.6 Charakterisierung der Verbindung **B5**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) N-Phase und (c) Realignment der N-Phase von planarer zu homeotroper Orientierung bei $T = 189\text{ °C}$. (d) Schlierentextur der smektischen Phase bei $T = 187\text{ °C}$.

Der Verlust der kubischen Phase und deren Ersatz durch eine SmC- und N-Phase könnte auf die Verkürzung der Kette (OEt) am weniger substituierten Ende zurückzuführen sein. Allerdings weisen analoge Verbindungen mit Benzoylgruppen anstelle der Benzylgruppe (**A3¹⁰/H**, $R = \text{H}$, Tab. 3.2; **A3¹⁰/I^m**, $R = \text{OMe}$, OEt, OC_4H_9 , Tab. 3.3.2) ausschließlich kubische Phasen auf, sodass die Benzylgruppe signifikant zum Verlust der Cub-Phase beiträgt. Dies könnte auf deren verringerte Polarität und erhöhte Flexibilität zurückzuführen sein, was offensichtlich die Bildung von Cub-Phase beeinträchtigt, N- oder SmC-Phasen hingegen begünstigt.

3.9 Einfluss unterschiedlicher terminaler Ringe

Wie bereits erwähnt sind auch trikatenaire Verbindungen ohne zusätzliche Kette an einem der Enden befähigt, kubische Phasen auszubilden. Im Folgenden soll der Einfluss der Art des unsubstituierten terminalen Ringes geklärt werden. Die Verbindungen **A'3¹⁰/Th** und **A'3¹⁰/Cy** tragen als endständigen Substituenten einen Thiophen- bzw. einen Cyclohexanring und weisen kubische Mesophase auf (Tab. 3.9). Die Verbindungen mit Thiophen- und Benzenring (**A'3¹⁰/Th** und **A3¹⁰/H**) bilden achirale *Ia3̄d*-Phasen aus, wobei der ermittelte Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 10.8$ nm der Verbindung **A'3¹⁰/Th** geringfügig kleiner ist als der der Verbindung mit einem terminalen Benzenring (**A3¹⁰/H**, $a_{\text{cub}} = 11.0$ nm). Dagegen findet man für die cyclohexylsubstituierte Verbindung **A'3¹⁰/Cy** eine *Im3̄m*-Konglomeratphase (Abb. 3.9).

Tabelle 3.9 Phasenumwandlungstemperaturen und Gitterparameter der Verbindungen **A'3¹⁰/Th** und **A'3¹⁰/Cy**.^a

Verb.	R	$T/^\circ\text{C}$ [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	a_{cub} /nm
A'3¹⁰/Th		H1: Cr 106 [34.0] Cub/ <i>Ia3̄d</i> 158 [2.2] Iso ₂ K2: Iso ₂ 153 [2.0] Cub/ <i>Ia3̄d</i>	10.8
A'3¹⁰/Cy		H1: Cr 93 [33.9] Cub ^[*] / <i>Im3̄m</i> 160 [4.3] Iso ₂ K1: Iso ₂ 152 [3.0] Cub ^[*] / <i>Im3̄m</i> < 0 Cr	

^aAngabe sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten DSC-Heiz- (H1) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min).

Somit scheinen Cycloaliphaten *Im3̄m*-Phasen gegenüber *Ia3̄d*-Phasen zu begünstigen, wobei die Mesophasenstabilität mit Variation des Molekülandes nahezu konstant bleibt (Abb. 3.9). Ob die Art (Aromat/Aliphat) oder die Größe des Ringes für den kubischen Phasentyp ausschlaggebend ist, könnte durch weitere Variationen der terminalen Ringe in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden.

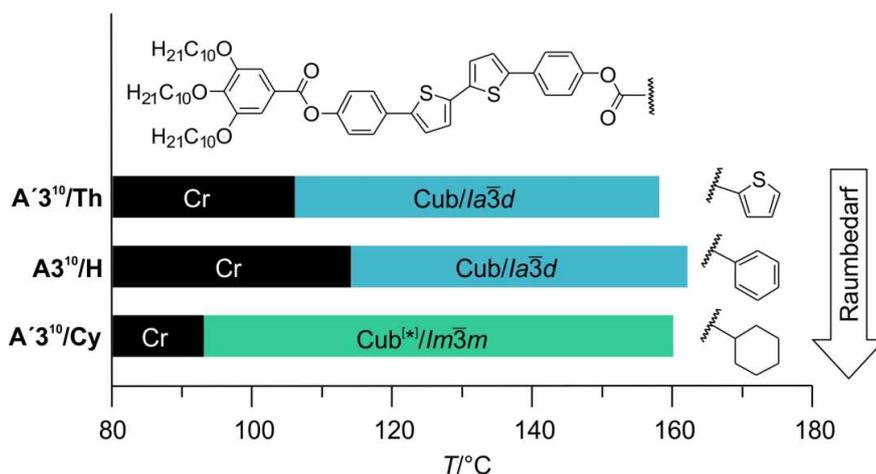


Abbildung 3.9 Einfluss des endständigen Ringes auf die Phasenumwandlungstemperaturen.

3.10 Bithiophene mit voluminösen terminalen Ketten

Im Folgenden wird der Einfluss semiperfluorierter Segmente ($A'N^{10}/1^{xFy}$, $A3^6/1^{4F6}$, **B6**), einer Carbosilaneinheit ($A3^{10}/1^{11Si}$) und verzweigter Ketten ($A3^{13}/2^{10}$, $(S)-A3^n/1^{5*}$, $(S)-A'3^{10}/1^{5*}$) auf die Ausbildung chiraler/achiraler kubischer und isotrop flüssiger Phasen untersucht.

3.10.1 Trikatenare und tetrakatenare Bithiophene mit semiperfluorierten Ketten

Die trikatenare Verbindung $A'2^{10}/1^{4F6}$ (Abb. 3.10.1) mit einer semiperfluorierten Kette am weniger substituierten Ende bildet als Mesophase ausschließlich eine enantiotrope SmC-Phase aus (Abb. 3.10.1a). Röntgenographische Untersuchungen zeigen eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich mit einem Maximum bei $d = 0.48$ nm und belegen das flüssigkristalline Verhalten. Die beiden scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich sind gegenüber den Maxima im Weitwinkelbereich um einen Winkel von 53° geneigt, was eine synklone SmC-Phase mit einem Tilt von $\beta = 53^\circ$ bestätigt. Der ermittelte Schichtabstand beträgt $d = 3.4$ nm. Mit diesem lässt sich der Neigungswinkel nach $d/L_{\max} = \cos\beta$ mit $L_{\max} \sim 5.2$ nm zu 49° berechnen. Der Austausch der Alkylkette in Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ durch eine räumlich anspruchsvollere Semiperfluorkette stabilisiert somit die SmC-Phase, wobei die Umwandlungstemperaturen um ~ 20 °C erhöht werden (Abb. 3.10.1b). Die Vergrößerung des Kettenvolumens durch Ersatz einer Alkylkette trikatenarer Verbindungen durch eine semiperfluorierte Kette reicht somit nicht aus, um einen Übergang zu einer Doppelschichtstruktur oder einer kubischen Phase zu induzieren. Eine Segregation der R_F -Segmente von den Alkylketten kann auch röntgenographisch nicht nachgewiesen werden, es kann lediglich eine leichte Verschiebung des Maximums im Weitwinkelbereich gegenüber der alkylsubstituierten Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$ von $d = 0.46$ nm auf $d = 0.48$ nm festgestellt werden, was eine makroskopisch gemischte Organisation von Alkylketten und Perfluoralkylketten in den unpolaren Bereichen belegt.

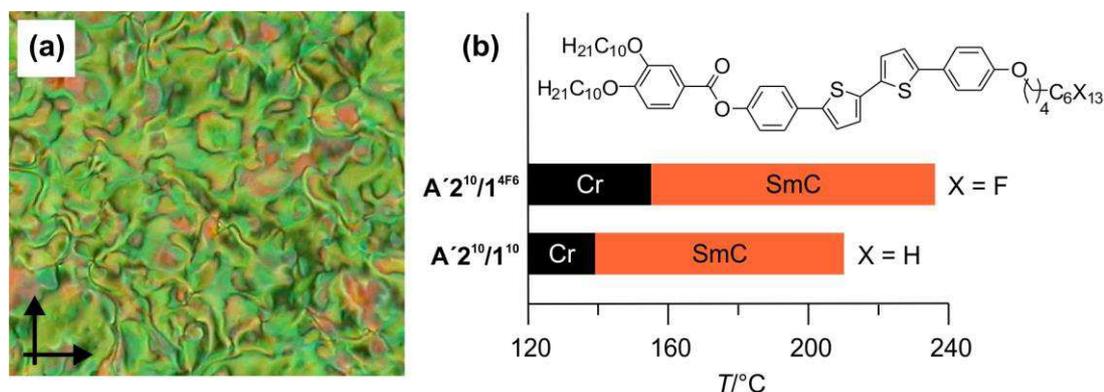


Abbildung 3.10.1 Charakterisierung der Verbindung $A'2^{10}/1^{4F6}$. (a) Schlierentextur der SmC-Phase der Verbindung bei $T = 223$ °C zwischen gekreuzten Polarisatoren. (b) Phasenumwandlungstemperaturen im Vergleich zur nichtfluorierten Verbindung $A'2^{10}/1^{10}$.

Die tetrakatenare Verbindung $A'3^{10}/1^{6F4}$ (Tab. 3.10.1) mit drei Decyloxyketten am höher substituierten und einer Semiperfluorkette am weniger substituierten Ende weist eine chirale $Im\bar{3}m$ -Phase mit direktem Cub–Iso₂-Übergang beim Heizen und Kühlen auf. Im Vergleich zur nichtfluorierten Verbindung $A'3^{10}/1^{10}$ (Tab. 3.7) führt der Ersatz der terminalen Alkoxykette durch eine Semiperfluorkette nur zu einer geringfügigen Phasenstabilität der kubischen Phase, wobei der Phasentyp erhalten bleibt ($Im\bar{3}m$), die Iso₁^[*]-Phase allerdings unterdrückt wird.

Tabelle 3.10.1 Phasenumwandlungstemperaturen und röntgenographische Daten fluorierter Verbindungen A/B.^a

Verbindung	$T/^\circ\text{C}$ [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	a_{cub}/nm	d/nm
$A'2^{10}/1^{4F6}$	H2: Cr 155 [40.7] SmC 236 [6.7] Iso ₂		3.4
$A'3^{10}/1^{6F4}$ ($n = 6; m = 4$)	H1: Cr 88 [54.4] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 129 [2.4] Iso ₂ K1: Iso ₂ 119 [1.6] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 68 [4.3] Cr'		
$A'3^{10}/1^{4F6}$ ($n = 4; m = 6$)	H1: Cr 82 [52] Iso ₁ 113 [0.6] M ₁ ^{Tet} 123 [1.0] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 128 [1.7] Iso ₂ K1: Iso ₂ 118 [-0.1] Iso ₁ ^[*] 70 [-3.7] Iso ₁ ^[*] _{glas} < 0 Cr H2: Iso ₁ ^[*] _{glas} 72 [4.2] Iso ₁ ^[*] 119 [0.1] Iso ₂	9.6	
$A'3^{10}/1^{4F12}$ ($n = 4; m = 12$)	K1: Iso ₂ 200 [-1.9] SmA' 173 [-] SmA'' 152 [-0.4] SmC' < 0 Cr		8.6 _{SmA'}} 8.4 _{SmC'}}
B6	H2: Cr 105 [36.7] Cub 120 [0.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 113 [0.1] SmA 105 [0.4] Cub 78 [27.5] Cr'		
$A3^6/1^4F6$	H1: Cr 96 [15.9] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ 241 [3.4] Iso ₂ K1: Iso ₂ 226 [2.4] Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$ < 0 Cr		

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min).

Die analoge Verbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$ (Abb. 3.10.2) mit einem etwas längeren fluorierten Segment zeigt bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop ein äußerst komplexes Verhalten. Im ersten Heizen kann bei $T = 82$ °C zunächst eine Umwandlung aus dem kristallinen Zustand in eine achirale Iso₁-Phase beobachtet werden (Abb. 3.10.2a). Bei weiterem Aufheizen der Probe findet man einerseits die Bildung chiraler Konglomerate und andererseits das Wachsen doppelbrechender Domänen (Abb. 3.10.2a,b). Diese haben bei $T = 117$ °C die isotrop flüssige Phase vollständig ersetzt. Eine weitere Temperaturerhöhung führt bei $T = 123$ °C zur Umwandlung in eine achirale und hochviskose optisch isotrope kubische Phase (Abb. 3.10.2c). Diese bleibt bis zum Schmelzen der Probe bei $T = 128$ °C am Übergang zur isotropen und achiralen Iso₂-Phase erhalten. Beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase kann unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren bei $T = 118$ °C die Bildung einer Iso₁^[*]-Phase beobachtet werden. Bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur kann keine weitere

Phasenveränderung festgestellt werden, wobei der fluide Charakter mit Temperaturerniedrigung kontinuierlich verlorengeht und die Probe scheinbar glasartig erstarrt (Abb. 3.10.2e). Bei weiterem Kühlen und anschließendem Heizen kann keine Kristallisation festgestellt werden, vielmehr wird die Probe wieder fluid. Bei Temperierung bei $T \sim 90$ °C über einen längeren Zeitraum kann das sehr langsame Wachstum von doppelbrechenden Kristalliten beobachtet werden (Abb. 3.10.2d). Dabei ist auffällig, dass die Startpunkte der Bildung ausschließlich auf den Grenzen zwischen Domänen entgegengesetzter Chiralität zu finden sind. Es scheint, als ob durch die Entmischung der enantiomorphen Konformere (s. Kap. 5) sowohl die Bildung der Cub-Phase als auch die der doppelbrechenden Mesophase sowie das Wachstum der Kristalle behindert werden.

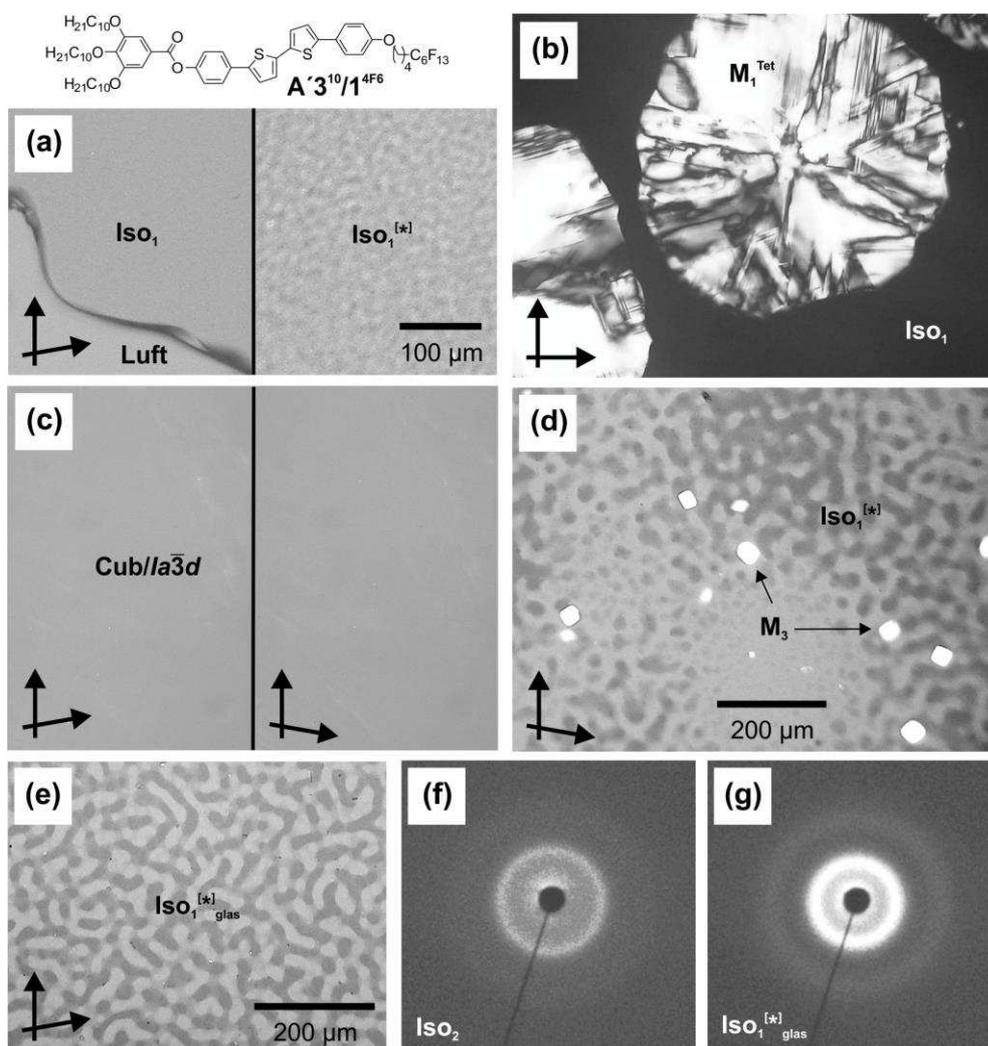


Abbildung 3.10.2 Komplexes Mesophasenverhalten der Verbindung A'3'10/1'4F6. (a) Iso₁ vs. Iso₁^[*] bei $T = 85$ °C. Die Aufnahmen entstanden in einem Zeitabstand von 20 min. (b) Langsames Wachstum einer unbekannt 3D-Phase M₁^{Tet} bei $T = 115$ °C. (c) Optisch inaktive Cub/la $\bar{3}d$ bei $T = 123$ °C. (d) Langsames Wachstum einer unbekannt Mesophase M₃ bei $T = 85$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase und anschließendem Temperieren (30 min). Die Wachstumskeime entspringen dabei den Grenzen zwischen entgegengesetzt chiralen Domänen. (e) Glasartig erstarrte Iso₁^[*]-Phase (Iso₁^[*]_{glas}) bei $T = 70$ °C. (f) Kleinwinkelstreuung der Iso₂-Phase bei $T = 130$ °C. (g) Kleinwinkelstreuung der Iso₁^[*]_{glas}-Phase bei $T = 40$ °C. Alle Texturaufnahmen wurden nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast leicht erhöht.

DSC-Messungen stützen die Beobachtungen des Phasenverhaltens der Verbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$ (Abb. 3.10.3). Im ersten Heizen sind neben dem stark endothermen Schmelzpeak weitere Umwandlungen zu finden. Dabei ist festzuhalten, dass das Bild nicht hundertprozentig reproduzierbar scheint, sodass sich die Kurven sowohl gleicher als auch unterschiedlicher Reaktionsansätze unterscheiden. Die charakteristischen Umwandlungen bei $T = 123\text{ °C}$ (M_1^{Tet} -Cub) und $T = 128\text{ °C}$ (Cub- Iso_2) sind jedoch allen aufgenommenen ersten Heizkurven gemein.

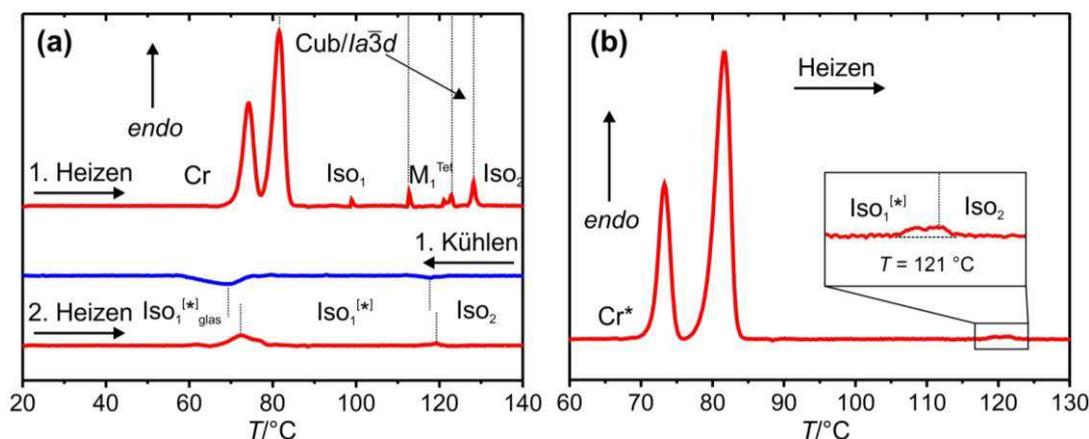


Abbildung 3.10.3 Bearbeitete DSC-Kurven der Verbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$. (a) Erster und zweiter Heiz- sowie erster Kühlzyklus einer unbehandelten Probe. (b) Das erneute Heizen derselben Probe nach zwei Jahren Lagerung lässt eine Kristallisation als chirale Kristalle vermuten.

Ausschlaggebend für das beobachtbare Verhalten scheint die Dynamik der Bildung der makroskopischen Chiralität zu sein. Im Kristall der ursprünglich aus der Synthese erhaltenen Probe liegen die enantiomorphen Konformere offensichtlich gemischt vor, d. h. diese Kristallform scheint achiral zu sein. Beim Schmelzen wird daher zunächst eine „racemische“ Flüssigkeit erhalten (Iso_1). Da diese relativ viskos ist, ist die Entmischung der Enantiomere langsam (Abb. 3.10.2a). Aus dieser „racemischen“ Flüssigkeit wächst daher zunächst die doppelbrechende 3D-Phase. Diese Mesophase scheint wieder eine achirale Gesamtstruktur zu haben und wandelt sich bei $T = 123\text{ °C}$ in eine ebenfalls achirale Cub-Phase um. Röntgenuntersuchungen bei $T = 125\text{ °C}$ liefern vier scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, deren d -Werte im reziproken Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{16}:\sqrt{24}$ stehen und so einem $Ia\bar{3}d$ -Gitter zugeordnet werden können. Der Gitterparameter a_{cub} konnte zu 9.6 nm berechnet werden. Die beobachtete Viskosität in Kombination mit einer makroskopischen optischen Inaktivität steht somit in vollem Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenmessungen. Schmilzt diese $Ia\bar{3}d$ -Phase, wird anschließend die achirale Iso_2 -Phase ausgebildet. Nach dem ersten Abkühlen aus der Iso_2 -Phase kommt es zu einer Entmischung der Konformere und somit zur Bildung eines Konglomerats chiraler Domänen. Die Ausbildung der racemischen $Ia\bar{3}d$ -Phase und der ebenfalls racemischen doppelbrechenden 3D-Phase ist offensichtlich innerhalb homochiraler Domänen gehemmt und ist augenscheinlich auf die Kontaktbereiche zwischen diesen Domänen beschränkt. Dadurch bleibt die $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase zunächst erhalten und erstarrt bei niedrigen Temperaturen. Polarisationsmikroskopisch kann hier nicht zwischen einer im

Glaszustand befindlichen $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase ($\text{Iso}_1^{[*]}_{\text{glas}}$) und einer möglicherweise ausgebildeten chiralen $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase unterschieden werden. Allerdings zeigen Röntgenbeugungsexperimente im Temperaturbereich von 160 °C bis 40 °C lediglich eine sukzessive Intensivierung einer diffusen Streuung im Kleinwinkelbereich, wie es charakteristisch für einen Iso_2 – $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Übergang ist^{133,i} (Abb. 3.10.2f,g). Hat die vollständige Segregation der Konformere einmal stattgefunden, können die $\text{Ia}\bar{3}d$ - und die 3D-Phase nie wieder erhalten werden und Verbindung **A'3¹⁰/1^{4F6}** geht bei $T < 70$ °C in eine $\text{Iso}_1^{[*]}_{\text{glas}}$ -Phase über, was mit einem breiten Umwandlungspeak im DSC einhergeht (Abb. 3.10.3a). Auch wenn eine DSC-Aufnahme nach etwa zwei Jahren Lagerung die vollständige Kristallisation der Probe zeigt, können lediglich die charakteristischen Umwandlungen für die $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase beobachtet werden (Abb. 3.10.3b). Somit scheint die Verbindung in einer chiralen Form auszukristallisieren.

Die tetrakatenare fluorierte Verbindung **B6** (Tab. 3.10.1) besitzt im Vergleich zum Bithiophen **A'3¹⁰/1^{4F6}** anstelle der Benzoateinheit eine Benzylgruppe. Im Heizen kann hier bei $T = 105$ °C der Übergang vom kristallinen Zustand in eine viskose und optisch inaktive isotrope Mesophase beobachtet werden, ehe diese bei $T = 120$ °C in die isotrope Flüssigkeit Iso_2 übergeht. Das anschließende Abkühlen liefert zunächst bei $T = 113$ °C eine Textur, die durch stark doppelbrechende und optisch isotrope Bereiche gekennzeichnet ist und vermutlich einer SmA-Phase zuzuordnen ist. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur führt bei $T = 105$ °C zur Rückbildung der hochviskosen isotropen Phase. Das Wachstum dieser Phase ist typisch für kubische Mesophasen (s. Anhang, Abb. A19). Röntgenbeugungsexperimente liefern in dieser kubischen Phase ein für 3D-Phasen typisches Streubild. Allerdings steht das erhaltene Diffraktogramm nicht in Einklang mit einer $\text{Ia}\bar{3}d$ -Phase. Auch eine Indizierung für eine $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase schlug fehl. Es könnte sich daher um einen anderen kubischen Phasentyp handeln, der jedoch nicht näher spezifiziert werden konnte.

Die Fluorverbindung **A3⁶/1^{4F6}** (Tab. 3.10.1) besitzt als einzige in dieser Arbeit vorgestellte perfluorsubstituierte Verbindung ein verlängertes aromatisches Segment mit sechs aromatischen Ringen. Diese bildet eine enantiotrope $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase aus, wobei keine Rekristallisation festgestellt werden kann. Somit führt die Einführung einer voluminösen Semiperfluorkette im Vergleich zur alkoxy-substituierten Verbindung **A3⁶/1⁶** zu einer signifikanten Erhöhung der Stabilität der Cub-Phase mit einer drastischen Verbreiterung des kubischen Phasenbereiches. Dabei wird der achirale $\text{Ia}\bar{3}d$ -Typ durch die $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase mit Konglomeratstruktur ersetzt, was auf eine starke Erhöhung des Platzbedarfs der Semiperfluorkette gegenüber der relativ kurzen C₆-Kette zurückzuführen ist. Jedoch geht gleichzeitig die Befähigung zur Ausbildung einer chiralen Flüssigkeit verloren, möglicherweise sind hierfür die Umwandlungstemperaturen zu hoch um eine chirale Segregation zu ermöglichen (größerer Einfluss von $T\Delta S$).

Eine weitere Vergrößerung der fluorierten Einheit, realisiert für Verbindung **A'3¹⁰/1^{4F12}**, begünstigt die Ausbildung von smektischen Phasen¹⁴⁴ (Abb. 3.10.4). Die Abkühlung aus der

ⁱNISHIKAWA et. al beobachteten für eine ähnliche tetrakatenare Verbindung mit Perfluorsegment die Ausbildung einer flüssigen Phase mit lokalen Strukturelementen¹⁴³. Auch in diesem Fall ist der Iso_1 –LC-Übergang mit einer sehr geringen Enthalpieänderung verknüpft. Allerdings ist hier das Segregationsbestreben der drei inkompatiblen Molekülteile für die Präorganisation ausschlaggebend und nicht die Separation enantiomorpher Konformere.

isotropen Schmelze führt bei $T = 200\text{ °C}$ zunächst zur Ausbildung einer fluiden Textur aus doppelbrechenden Fächern und schwach doppelbrechenden Bereichen (Abb. 3.10.4a). Wird die Probe weiter abgekühlt, findet bei $T = 177\text{ °C}$ eine weitere Phasenumwandlung statt, bei der sich das Aussehen der Textur nur geringfügig ändert, die Probe jedoch deutlich viskoser wird (Abb. 3.10.4b). Eine weitere Temperaturniedrigung führt schließlich zu einem dritten Phasenübergang, an dem die optisch isotrope homeotrope Textur doppelbrechend wird, d.h. ein Übergang von einer uniaxialen zu einer biaxialen Phase stattfindet. (Abb. 3.10.4c,d).

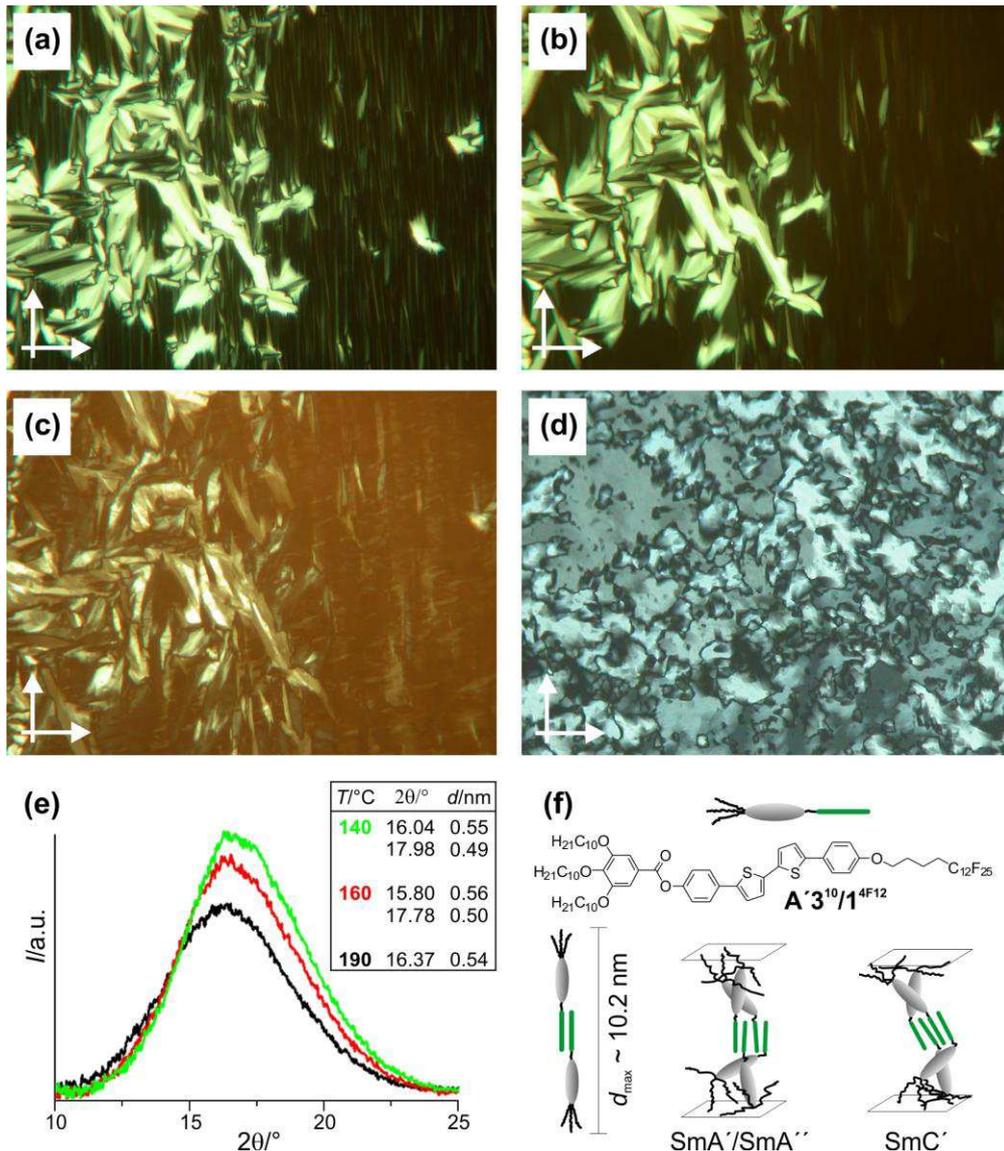


Abbildung 3.10.4 Smektische LC-Phasen der Verbindung $\text{A}'3'10/1'4\text{F}12$. (a–d) Texturbilder der Sm-Phasen im Kühlzyklus. (a–c) Aufgenommen in planar orientierender $6\text{ }\mu\text{m}$ ITO-Zelle mit Polyimidbeschichtung (EHC, Japan, die Reiberichtung ist horizontal). Die Zelle wurde so ausgerichtet, dass die Reiberichtung parallel zum Polarisator ist (maximale Auslöschung rechts). (a) SmA' -Phase bei $T = 180\text{ °C}$. (b) SmA'' -Phase bei $T = 171\text{ °C}$. (c) SmC' -Phase bei $T = 143\text{ °C}$. (d) Textur der homeotropen SmC' -Phase bei $T = 90\text{ °C}$; aufgenommen zwischen zwei unbeschichteten Glasplättchen. (e) Nach Basislinienkorrektur erhaltene Weitwinkelskans der drei unterschiedlichen Sm-Phasen. Die d -Werte wurden durch Anpassung mit einer (190 °C) bzw. zwei (160 °C und 140 °C) Lorentzfunktionen ermittelt. (f) Schematische Darstellung der SmA' -, SmA'' - und SmC' -Phase.

Alle drei beobachteten Mesophasen zeigen die für smektische Phasen typischen Fächertexturen (planare Anordnung). Diese weisen jedoch eine weitaus geringere Doppelbrechung auf, als für alle anderen smektischen LC-Phasen in dieser Arbeit beobachtet wurde (z. B. $A'2^{10}/1^{4F6}$, Abb. 3.10.1). Aufgrund der langen π -Systeme ist zunächst eine hohe Doppelbrechung der Texturen zu vermuten, was in diesem Fall gegen eine Ordnung der Aromaten in den Schichten spricht. Die durchgeführten XRD-Experimente belegen, dass es sich bei allen Mesophasen um smektische Phasen ohne Schichtmodulation und ohne in-plane Ordnung handelt und zeigen Unterschiede zu den zuvor beschriebenen Sm-Phasen polykatenarer Moleküle. Im Fall der Verbindung $A'3^{10}/1^{4F12}$ befindet sich das Maximum der Weitwinkelstreuung bei $T = 190$ °C deutlich verschoben ($d = 0.54$ nm, Abb. 3.10.4e). Bei einer niedrigeren Temperatur wird zusätzlich eine Schulter bei $d = 0.49$ nm gefunden (Abb. 3.10.4e). Auch die ermittelten Schichtabstände sind deutlich größer als die bei anderen Molekülen, $d = 8.62$ nm bei $T = 190$ °C und $d = 8.37$ nm bei $T = 140$ °C. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann eine einfache Schichtstruktur aus fast vollständig interkalierten Doppelschichten ausgeschlossen werden. Die sehr lange Semiperfluorkette begünstigt somit die Ausbildung einer echten Bilayerstruktur infolge der Segregation der langen perfluorierten Segmente, was durch die deutliche Verschiebung des Maximums im Weitwinkelbereich im Vergleich zu nichtfluorierten Verbindungen und den anderen polykatenaren Verbindungen mit kürzeren Perfluoralkylsegmenten (s. Verb. $A'2^{10}/1^{4F6}$) belegt wird. Der Schichtabstand $d = 8.62$ nm bei $T = 190$ °C ist dabei deutlich geringer als die zweifache Moleküllänge ($L_{\max} \sim 6.0$ nm), was durch eine vollständige Interkalation der perfluorierten Ketten ($L_{C_{12}F_{25}} \sim 1.8$ nm) und eine reduzierte Ordnung der Aromaten und Alkylketten erklärt werden kann. Somit bestimmt die Ordnung der Semiperfluorketten die Phasenstruktur. Diese stehen in der Hochtemperaturphase im Durchschnitt senkrecht zu den Schichten (SmA'-Phase), die Aromaten und Alkylketten sind jedoch völlig ungeordnet und gemischt, was die vergleichsweise geringe Doppelbrechung sowie die Fluidität dieser Phase erklärt (Abb. 3.10.4f). Es wird angenommen, dass die Phasenumwandlung bei $T = 177$ °C anschließend zu einer Segregation der Aromaten und Alkylketten führt, beide jedoch noch ungeordnet bleiben, was zu einer Erhöhung der Viskosität ohne signifikante Änderung der Schichtdicke und der Form der diffusen Weitwinkelstreuung führt (SmA''-Phase). Auch die Weitwinkelstreuung bleibt diffus, weist aber eine Schulter bei 0.49 nm auf (Abb. 3.10.4e). Beim Übergang in die Tieftemperaturphase (SmC') bei $T = 152$ °C bleibt die Gestalt der Weitwinkelstreuung erhalten, der Schichtabstand verringert sich jedoch. Zudem wird die smektische Phase biaxial, was mit einer einsetzenden einheitlichen Neigung der R_F -Segmente gegenüber der Schichtnormalen erklärt werden kann (Abb. 3.10.4f). Somit führt eine Vergrößerung der Semiperfluoreinheit zum Verlust der kubischen Mesophase ($A'3^{10}/1^{6F4}$ und $A'3^{10}/1^{4F6}$) und es werden infolge einer R_F -Segregation lamellare Bilayerstrukturen begünstigt. Die Selbstassemblierung wird somit durch die Packung der rigiden linearen Perfluoralkylketten dominiert und nicht mehr von der Organisation der aromatischen Segmente.

Insgesamt besitzt die Einführung einer dritten inkompatiblen Moleküleinheit R_F einen sehr komplexen Einfluss^{143–145}. Zum einen erhöhen sie die Mesophasenstabilität mit zunehmender

R_F -Kettenlänge. Bei Verbindungen mit einem großen aromatischen Segment wird die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase begünstigt ($A3^6/1^{4F6}$). Zum anderen werden bei Verbindungen mit kurzen aromatischen Segmenten achirale $Ia\bar{3}d$ -Phasen und andere 3D-Phasen begünstigt, wobei interessante Phasensequenzen resultieren. Besonders bemerkenswert ist Verbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$, welche die unterschiedlichen Eigenschaften der racemischen Iso_1 -Phase im Vergleich zum chiralen $Iso_1^{[*]}$ -Konglomerat demonstriert. Verbindung $A'3^{10}/1^{4F12}$ mit einer sehr langen $C_{12}F_{25}$ -Kette bildet keine kubische Mesophase aus und es werden stattdessen lamellare Phasen begünstigt, die infolge einer R_F - R_H -Segregation als Bilayerstrukturen vorliegen. Insgesamt nimmt der Einfluss der perfluorierten Segmente bei Verkürzung des aromatischen Segments ($A'3^{10}/1^{4F6}$ vs. $A3^6/1^{4F6}$), dessen Flexibilisierung (**B6**) oder bei Verlängerung des perfluorierten Segments ($A'3^{10}/1^{4F12}$) zu. Die Selbstassemblierung wird bei Verbindung $A'3^{10}/1^{4F12}$ mit der längsten R_F -Kette durch die Perfluoralkylketten dominiert, wodurch bikontinuierlich kubische Phasen unterdrückt werden, während in allen anderen Verbindungen die π -konjugierten Aromaten den Phasentyp determinieren und die Ausbildung kubischer Phasen durch Variation von Kettenvolumen, Kernstruktur und Kettenverteilung gesteuert werden kann.

3.10.2 Bithiophen $A3^{10}/1^{11Si}$ mit einem Carbosilansubstituenten

Die Verbindung $A3^{10}/1^{11Si}$ mit einer voluminösen Carbosilaneinheit zeigt enantiotropes Phasenverhalten und bildet beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze bei $T = 165$ °C eine für kolumnare Phasen typische sphärolithische Textur aus (Abb. 3.10.5a). Eine Rekristallisation der Verbindung findet weder im Kühl- noch in einem folgenden Heizprozess statt. XRD-Messungen bestätigen die Ausbildung einer Col_{hex} -Phase über den gesamten Temperaturbereich (Abb. 3.10.5b). Dabei konnte der hexagonale Gitterparameter a_{hex} zu 4.9 nm berechnet werden. Pro 0.48 nm Segment befinden sich circa vier Moleküle im Volumenquerschnitt, sodass eine Struktur aus rotationsungeordneten Bändern vorgeschlagen wird (Berechnung n_{Zelle} siehe Anhang A.4).

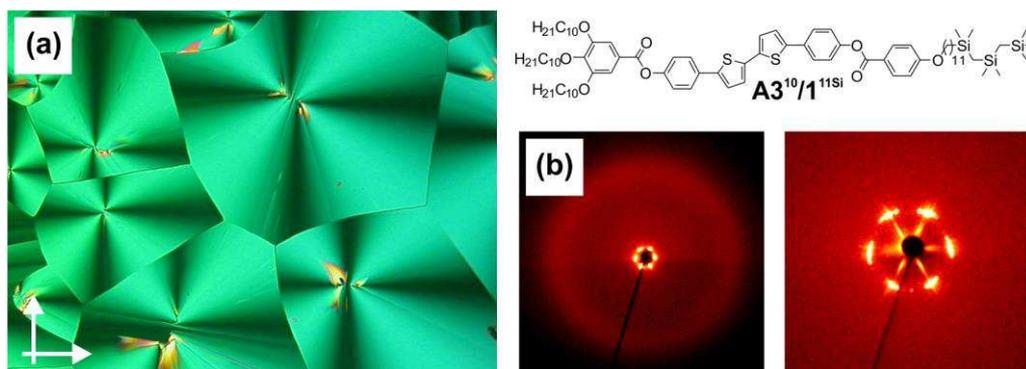


Abbildung 3.10.5 Charakterisierung der Verbindung $A3^{10}/1^{11Si}$. (a) Aufnahme der Col_{hex} -Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren nach dem Abkühlen aus der Iso_2 -Phase bei $T = 165$ °C. (b) Weit- und Kleinwinkelstreuung der Col_{hex} -Phase bei $T = 165$ °C.

Somit führt die Einführung der Carbosilangruppe zum Verlust der Cub-Phase und es werden kolumnare Phasen gebildet. Der Effekt der Carbosilaneinheit entspricht demnach der Einführung zusätzlicher Alkylketten (z. B. $A3^{10}/2^{10}$). Eine Segregation der Carbosilaneinheit in getrennte Bereiche ist unwahrscheinlich, da sowohl der Gitterparameter a_{hex} als auch die diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.48$ nm eher für eine gemischte Packung der R_{H} - und R_{Si} -Segmente sprechen.

3.10.3 Bithiophen $A3^{13}/2^{10}$ mit verzweigten Ketten

Die pentakatenare Verbindung $A3^{13}/2^{10}$ (Abb. 3.10.6) mit drei Isopropoxygruppen am dreifach substituierten Ende zeigt beim Heizen im Temperaturbereich von 108 °C bis 137 °C die Ausbildung einer chiralen kubischen Mesophase ($Im\bar{3}m$). Bei Abkühlung aus der isotropen Schmelze (Iso₂) kann bei $T = 129$ °C die Ausbildung einer stark doppelbrechenden sphärolithischen Textur beobachtet werden, die bei fortwährender Temperaturerniedrigung bei $T = 120$ °C einer kubischen $Im\bar{3}m$ -Phase weicht (Abb. 3.10.6a,b). Die Textur der doppelbrechenden Mesophase ist typisch für kolumnare Phasen. Die Gegenwart optischer Isotropie in homeotrop orientierten Bereichen belegt die optische Uniaxialität der Col-Phase, welche somit höchstwahrscheinlich eine Col_{hex}-Phase repräsentiert.

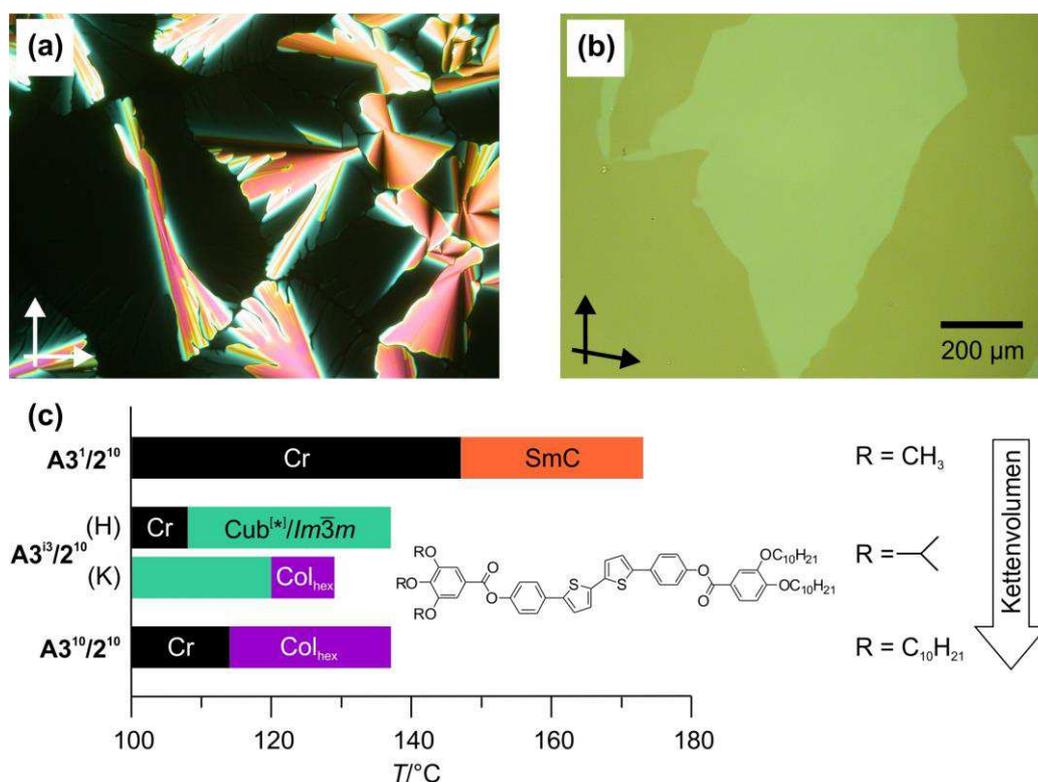
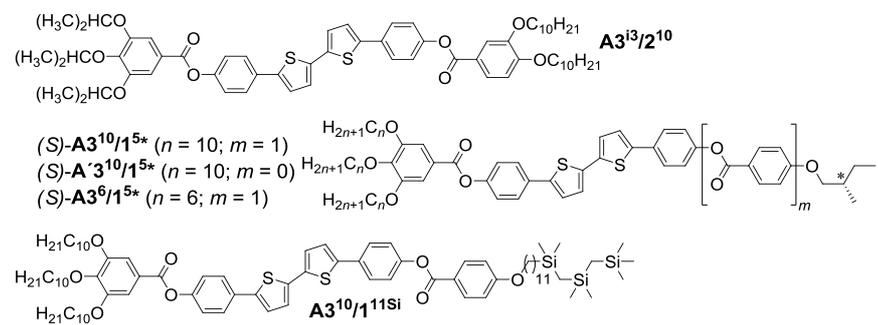


Abbildung 3.10.6 Charakterisierung der Verbindung $A3^{13}/2^{10}$. (a) Col_{hex}-Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren bei $T = 129$ °C; aufgenommen in einer dünnen Probe. (b) Textur der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 124$ °C; aufgenommen in einer Keilzelle. (c) Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindung $A3^{13}/2^{10}$ im Vergleich zu mit kürzeren ($A3^1/2^{10}$) oder längeren ($A3^{10}/2^{10}$) Alkylketten versehenen Bithiophenen.

Die Konkurrenz einer kolumnaren Phase ist mit dem signifikanten Raumbedarf der Alkylketten in dieser pentakatenaren Verbindung zu erklären. Es ist jedoch erstaunlich, dass der Ersatz der linearen C₁₀-Ketten in Verbindung **A3¹⁰/2¹⁰** durch die drei stärker verzweigten Isopropylketten in Verbindung **A3ⁱ³/2¹⁰** die Ausbildung einer bikontinuierlich kubischen Phase begünstigt. Das Gesamtvolumen der Ketten ist offensichtlich von größerer Bedeutung als der Grad der Verzweigung. Die Reihe OMe–O*i*Pr–OC₁₀ am höher substituierten Ende folgt somit der im Zusammenhang mit kubischen Mesophasen bekannten Entwicklung Sm–Cub–Col bei Verlängerung der Alkylketten (Abb. 3.10.6c).

Tabelle 3.10.2 Phasenumwandlungstemperaturen von Verbindungen mit voluminösen terminalen Einheiten.^a



Verbindung	T/°C [ΔH /kJ·mol ⁻¹]	a/nm
A3ⁱ³/2¹⁰	H2: Cr 108 [56.9] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 137 [3.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 129 [2.6] Col _{hex} 120 [0.7] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$	
(S)-A3¹⁰/1^{5*}	H1: Cr [41.5] 101 Cub [*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 181 [2.6] Iso [*] K2: Iso [*] 173 [1.4] Cub [*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$	
(S)-A³10/1^{5*}	H1: Cr 89 [47.1] M _x 97 [0.7] Cub [*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ 128 [4.6] Iso [*] K1: Iso [*] 123 [3.4] Cub [*] / <i>Im</i> $\bar{3}m$ < 0 Cr	15.6
(S)-A3⁶/1^{5*}	H1: Cr 135 [32.4] M ₃ 168 ^b Cub 194 [1.5] Iso [*] K2: Iso [*] 165 [0.2] M ₂ ^{Tet} 79 [10.1] Cr'	
A3¹⁰/1^{11Si}	H1: Cr 62 [31.9] Col _{hex} 168 [3.6] Iso ₂	4.9

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min). ^bBestimmung der Umwandlungstemperatur erfolgte unter dem PM.

3.10.4 Chirale Bithiophene

Für eine tiefgründige Untersuchung unterschiedlicher chiraler Phänomene in Abhängigkeit vom kubischen Phasentyp wurden drei chirale Verbindungen mit Isoamylrest in enantiomerenreiner Form synthetisiert und charakterisiert (Tab. 3.10.2). Generell gestaltet sich die optische Untersuchung dieser Verbindungen mit einheitlicher Chiralität schwierig, da die typische Konglomeratstruktur in der *Im* $\bar{3}m$ ^[*]- und Iso₁^[*]-Phase nicht vorhanden ist.

Die chirale Verbindung **(S)-A3¹⁰/1^{5*}** (Abb. 3.10.7, Lit.¹³³) mit Decylketten am dreifach substituierten Ende geht im ersten Heizen bei einer Temperatur $T = 101$ °C in eine kubische Phase über, die über den gesamten Bereich der Probe bei Auslenkung des Analysators um

einen kleinen Winkel in oder gegen den Uhrzeigersinn eine einheitliche, aber von der Verdrehung abhängigen Farbigkeit, aufweist. Eine Drehung des Analysators gegen den Uhrzeigersinn (–) führt zu einer Blauverschiebung (Abb. 3.10.7c), eine Drehung im Uhrzeigersinn (+) bewirkt hingegen eine Gelbverschiebung (Abb. 3.10.7d). Diese Farbverschiebung ist vermutlich auf die Wellenlängenabhängigkeit der Wechselwirkung mit polarisiertem Licht zurückzuführen. Der Übergang in den isotrop flüssigen Zustand kann durch ein schlagartiges Zerfließen der Probe festgestellt werden. Sowohl beim Heizen als auch im Kühlen kann eine unterschiedliche Farbigkeit bei entgegengesetzter Auslenkung des Analysators in der Flüssigkeit beobachtet werden, wobei der Farbunterschied mit steigender Temperatur kontinuierlich geringer wird (Abb. 3.10.7b). So bildet Verbindung (S)-A $\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{5*}$ offensichtlich eine enantiotrope chirale Flüssigkeit aus, die aufgrund einer fehlenden Konglomeratstruktur als Iso* bezeichnet wird. Das Abkühlen aus der Iso*-Phase führt bei $T = 173 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer starken Erhöhung der Viskosität, wobei das homochirale Erscheinungsbild erhalten bleibt. Diese kubische Phase bildet bei Erreichen von Raumtemperatur schwach doppelbrechende Streifen aus (spannungsinduzierte Doppelbrechung). Bei abermaligem Heizen kristallisiert die Verbindung nur partiell. Die DSC-Messungen bestätigen die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen dahingehend, dass die charakteristischen Umwandlungen Cr–Cub und Cub–Iso* als scharfe endotherme bzw. exotherme Peaks zu finden sind (Abb. 3.10.7a). Jedoch kann im isotrop flüssigen Bereich kein Hinweis auf einen Iso $_2^*$ –Iso $_1^*$ -Übergang festgestellt werden. Die durch das stereogene Zentrum vorgegebene Chiralität bewirkt, dass die Moleküle bevorzugt in Konformationen mit gleicher Händigkeit vorliegen, sodass im Falle der hier beobachteten Iso $_1^*$ -Phase sowohl die Domänenstruktur als auch die mit der Segregation der enantiomorphen Konformere einhergehende Enthalpieänderung fehlen (s. Kap. 5)ⁱ. Die Verringerung der Temperatur führt zu einer kontinuierlichen Zunahme der Kohärenzlänge der konformativen Kopplungen. Daher kann für den Iso $_2^*$ –Iso $_1^*$ -Übergang keine definierte Temperatur angegeben werden und diese einheitlich chiralen Flüssigkeiten werden als Iso* bezeichnet.

Die chirale Verbindung (S)-A $\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{5*}$ mit verkürztem rigiden Element geht beim ersten Heizen bei $T = 89 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst in einen hochviskosen und stark doppelbrechenden Zustand über, der bei weiterer Erhöhung der Temperatur bei $T = 97 \text{ }^\circ\text{C}$ einer kubischen Phase weicht. Diese stark doppelbrechende Mesophase M_x zwischen $89 \text{ }^\circ\text{C}$ und $97 \text{ }^\circ\text{C}$ kann dabei lediglich beim ersten Heizen aus dem kristallinen Zustand gefunden werden. Die kubische Phase zeigt, vergleichbar mit Verbindung (S)-A $\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{5*}$, unterschiedliche Farbigkeit in Abhängigkeit von der Auslenkungsrichtung des Analysators. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso*) wird die kubische Mesophase zurückgebildet und bleibt bis Raumtemperatur stabil. Die Verbindung kristallisiert auch beim erneuten Heizen nicht wieder aus, sodass die Phase M_x lediglich beim ersten Heizen beobachtet wird (siehe hierzu auch Abschnitt 5.3). Beide chirale Verbindungen zeigen somit eine chirale $Im\bar{3}m$ -Phase (Cub*), was mittels Röntgenuntersuchungen (Synchrotronquelle) an Verbindung (S)-A $\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{5*}$ bestätigt wurde. Hier

ⁱDas Fehlen eines Umwandlungspeaks in den DSC-Kurven enantiomerenreiner chiraler Verbindungen könnte somit der Beleg für einen aus der homochiralen Separation herrührenden Enthalpiegewinn sein und spricht somit gegen eine auf Seite 37 diskutierte Cp-Anomalie.

konnte die Cub*-Phase über den gesamten Temperaturbereich nachgewiesen werden, wobei bei $T = 110\text{ °C}$ ein Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 15.6\text{ nm}$ ermittelt wurde. Die einheitliche Chiralität der Proben resultiert dabei aus einer Kopplung der vorgegebenen Chiralität des asymmetrischen Kohlenstoffs in der verzweigten terminalen Kette des Moleküls mit den chiralen Konformationen¹.

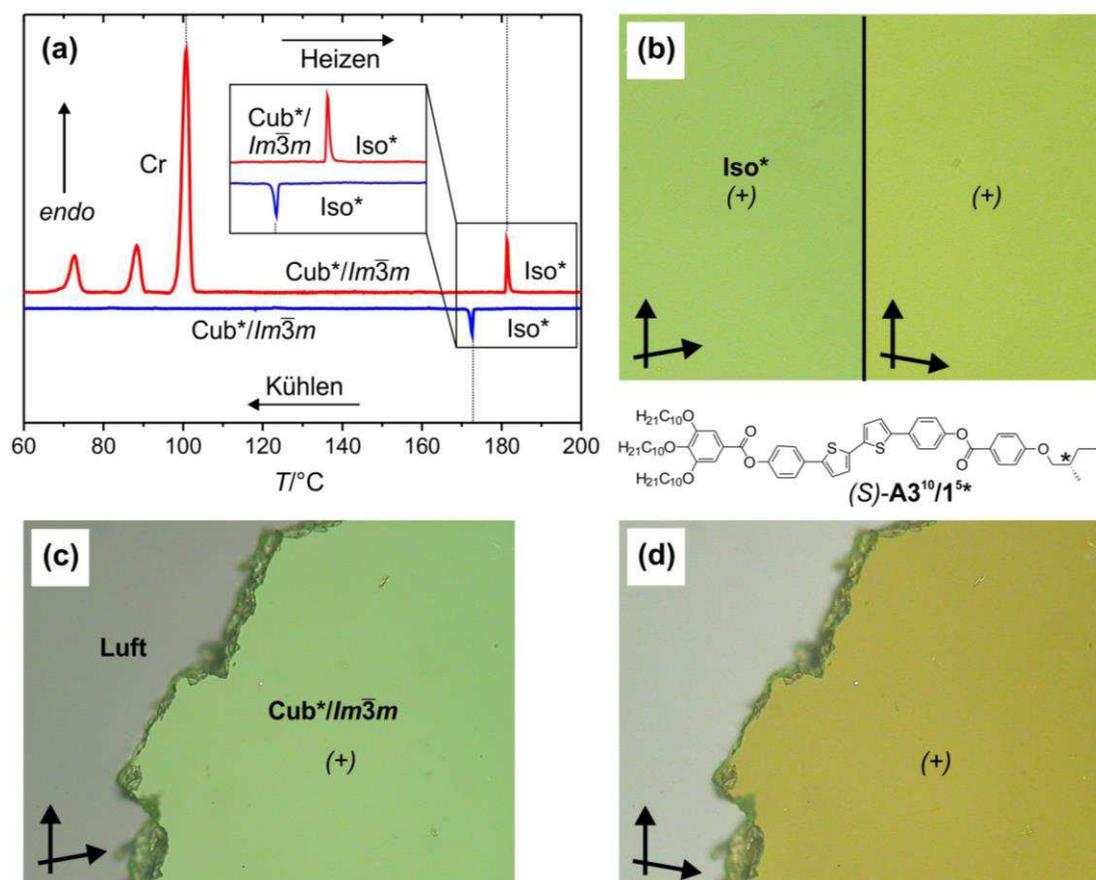


Abbildung 3.10.7 Charakterisierung der chiralen Verbindung $(S)\text{-A3}^{10}/1^{5*}$. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Die chirale Iso*-Phase bei $T = 184\text{ °C}$ zeigt die analoge einheitliche Chiralität wie in der Cub*-Phase. (c,d) Einheitlich chirale Cub*/Im3m-Phase im ersten Heizen bei $T = 150\text{ °C}$. Eine Rotation des Analysators (c) gegen den Uhrzeigersinn bewirkt eine Blauverschiebung, eine Rotation (d) im Uhrzeigersinn hingegen eine Gelbverschiebung.

Verbindung $(S)\text{-A3}^6/1^{5*}$ mit im Vergleich zu Verbindung $(S)\text{-A3}^{10}/1^{5*}$ verkürzten Ketten am dreifach substituierten Ende ($3\times\text{OC}_6$) geht beim Heizen bei $T = 134\text{ °C}$ zunächst vom Kristallinen in eine viskose und stark doppelbrechende Mesophase über (M_3). Diese bleibt bis $T = 168\text{ °C}$ unverändert erhalten und weicht bei dieser Temperatur einer achiralen kubischen Phase, vermutlich $Ia\bar{3}d$ (Abb. 3.10.8a). Bei weiterer Temperaturerhöhung kann bis zum Schmelzen der kubischen Phase bei $T = 194\text{ °C}$ keine weitere Veränderung beobachtet werden. Wird die Probe anschließend abgekühlt, kann zunächst die Bildung einer einheitlich

¹Die optische Aktivität aufgrund der konfigurativen Chiralität kann bei den verwendeten Schichtdicken mit dem Polarisationsmikroskop nicht nachgewiesen werden (z. B. in (S) -Isoamylalkohol). Erst die Kopplung zwischen konfigurativer und konformativer Chiralität führt zu messbaren Drehwerten und den beobachteten Farbdifferenzen.

chiralen Iso*-Phase beobachtet werden (Abb. 3.10.8b). Anschließend wird bei $T = 165\text{ °C}$ die Bildung einer Mosaiktextur (M_2^{Tet} -Phase) beobachtet, die bis zur Kristallisation der Verbindung bei $T = 91\text{ °C}$ erhalten bleibt (Abb. 3.10.8c).

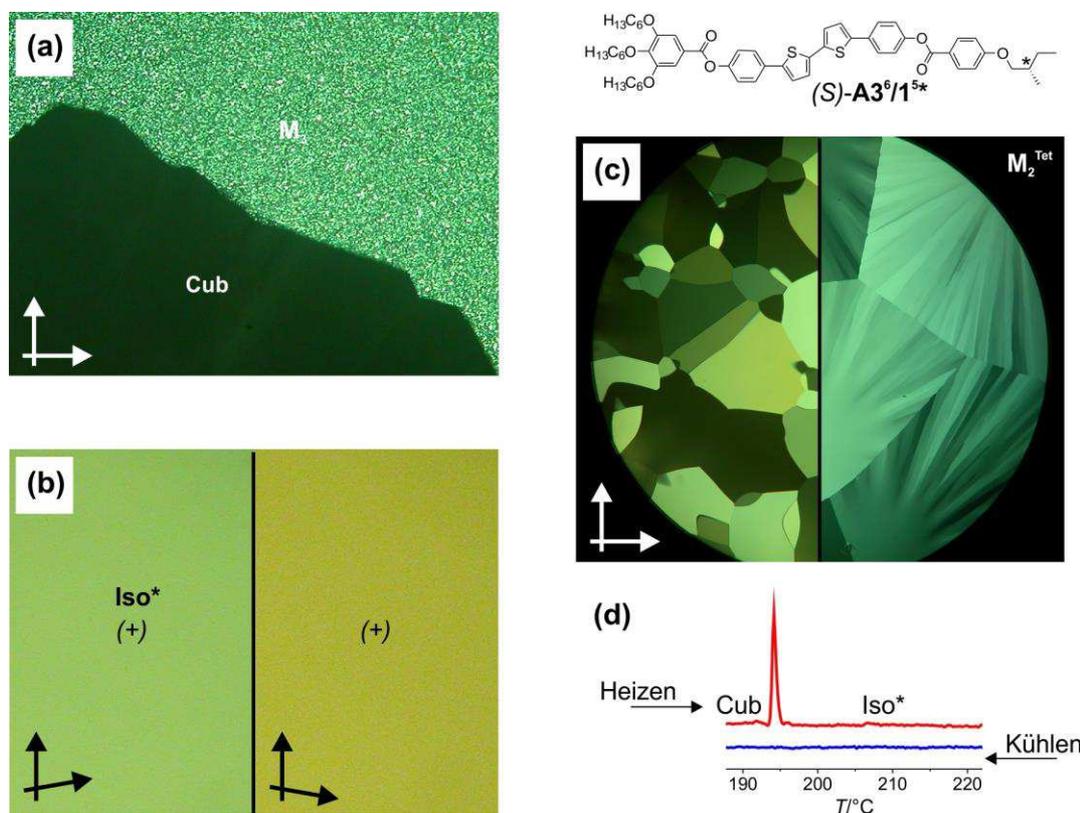


Abbildung 3.10.8 Charakterisierung der chiralen Verbindung $(S)\text{-A3}^6/1^5*$. (a) Wachstum einer optisch inaktiven kubischen Mesophase (vermutl. $Ia\bar{3}d$) in eine unspezifische Textur bei $T = 168\text{ °C}$. (b) Aufnahmen der isotropen Flüssigkeit Iso* bei $T = 180\text{ °C}$ zeigen eine unterschiedliche Farbigekeit bei entgegengesetzter Entkreuzung des Analysators. (c) Texturen der unbekanntnen Mesophase M_2^{Tet} bei $T = 170\text{ °C}$ nach dem schnellen Abkühlen ($\sim 20\text{ K/min}$, links) und einem langsamen Abkühlen ($\sim 1\text{ K/min}$, rechts) aus der Iso*-Phase. (d) Ausschnitt der DSC-Heiz- und Kühlkurve im Cub-Iso*-Bereich. Wie bei den beiden anderen chiralen Verbindungen $(S)\text{-A3}^{10}/1^5*$ und $(S)\text{-A3}^{10}/1^5*$ ist auch hier kein Enthalpieeffekt für den Iso₁*-Iso₂*-Übergang festzustellen.

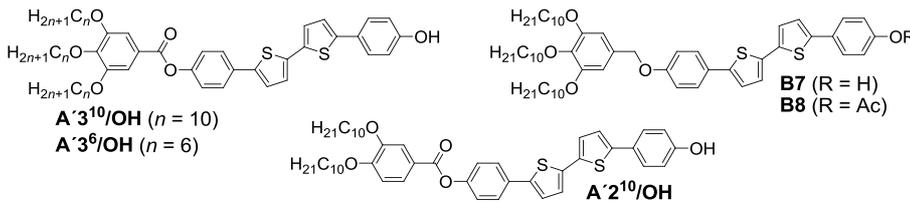
Die Ausbildung einer kubischen Phase kann im Kühlen auch unter veränderten Bedingungen (Kühlrate, Temperieren am Iso*-LC-Übergang) nicht beobachtet werden. Die DSC-Heizkurven zeigen lediglich die beiden Endotherme bei $T = 134\text{ °C}$ (Cr- M_3) und $T = 194\text{ °C}$ (Cub-Iso*). Erwartungsgemäß ist im Iso*-Bereich kein Hinweis auf einen Iso₂*-Iso₁*-Übergang festzustellen (Abb. 3.10.8d). Obwohl der Iso*- M_2^{Tet} -Übergang unter dem Polarisationsmikroskop schlagartig unter der Bildung einer hochviskosen und doppelbrechenden Mesophase verläuft, ist in der DSC-Kühlkurve hier lediglich ein geringfügiger Knick im Graphen bei $T = 165\text{ °C}$ zu finden (siehe Anhang, Abb. A11). Ein Exotherm bei $T = 91\text{ °C}$ ist der Kristallisation zuzuschreiben. Der beobachtete M_3 -Cub-Übergang im Heizen kann demnach ausschließlich polarisationsmikroskopisch nachgewiesen werden.

Die einheitliche molekulare Chiralität ist offensichtlich für die Ausbildung einer achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase ungünstig und die Bildung dieser wird augenscheinlich unterdrückt. Stattdessen tritt bei Verbindung (S) -**A3⁶/1^{5*}** beim Abkühlen aus der homochiralen Iso*-Phase eine unbekannte Mesophase in Erscheinung, bei der es sich um eine tetragonale 3D-Phase handeln könnte (M_2^{Tet}). Eine Konkurrenz $Ia\bar{3}d$ -Tet in Abhängigkeit von der molekularen Chiralität ist bereits für andere Systeme bekannt^{65–68}. Hingegen wird die Ausbildung einer chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase nicht eingeschränkt oder möglicherweise sogar begünstigt ($\text{Cub}^*/Im\bar{3}m$).

3.11 Bithiophene mit polaren Endgruppen

Auch die im Zuge der Synthese der Bithiophene erhaltenen Phenole **AⁿN^m/OH** und **B7** sowie die acetylgeschützte Verbindung **B8** wurden auf potentielle flüssigkristalline Eigenschaften untersucht (Tab. 3.11).

Tabelle 3.11 Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen A/B mit polaren Endgruppen.^a



Verb.	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
A'2¹⁰/OH	H1: Cr 194 [23.2] SmC 222 [2.0] N 232 [1.2] Iso ₂ (dec.)
A'3⁶/OH	H2: Cr 160 [35.1] Iso ₂ K1: Iso ₂ 159 [3.4] SmA 149 [29.7] Cr
A'3¹⁰/OH	H2: Cr 132 [34.2] Iso ₂
B7	H2: Cr 117 [37.7] Iso ₂
B8	H1: Cr 90 [31.2] Col _{obl} /p2 108 [3.3] SmC 126 [0.3] SmA 142 ^b [–] N 143 [1.6] Iso ₂

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min). ^bBestimmung der Umwandlungstemperatur erfolgte unter dem PM.

Die beiden Phenole **A'3¹⁰/OH** und **B7** mit drei langen Decylketten sind kristalline Festkörper ohne Mesophasen.

Dagegen zeigt das Phenol **A'3⁶/OH** mit drei verkürzten Alkylketten (OC_6) beim Kühlen in einem schmalen Temperaturbereich zwischen 159 °C und 149 °C eine monotrope, doppelbrechende LC-Phase. Diese ist durch doppelbrechende „oily streaks“ und optisch isotrope Bereiche gekennzeichnet (Abb. 3.11.1a). Durch Scheren der Probe kann in diesen Bereichen eine Doppelbrechung induziert werden (Abb. 3.11.1b). Diese Beobachtungen lassen auf eine SmA-Phase schließen, welche aufgrund des geringen Existenzbereiches röntgenographisch nicht erfasst werden konnte.

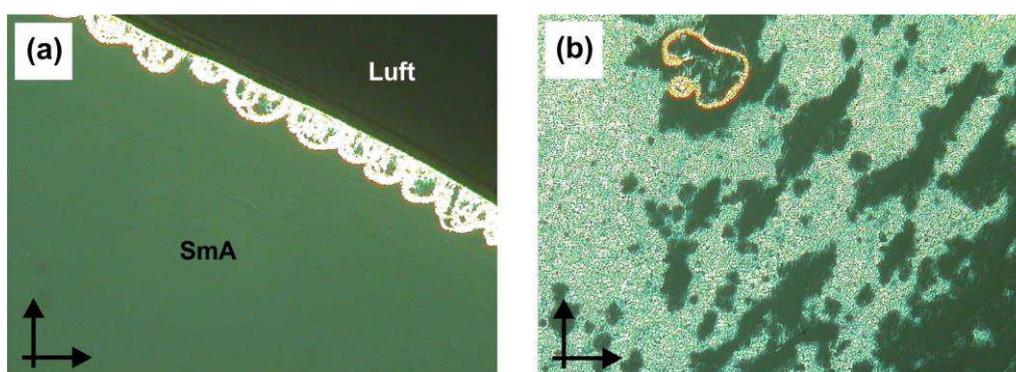


Abbildung 3.11.1 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der SmA-Phase der Verbindung A'3'6/OH beim Kühlen bei $T = 159\text{ °C}$. (a) Vor und (b) nach dem Scheren der Probe.

Beim Aufheizen einer Probe des zweikettigen Phenols A'2'10/OH (Tab. 3.11) findet man drei Phasenumwandlungen, bei $T = 194\text{ °C}$, $T = 222\text{ °C}$ und $T = 232\text{ °C}$. Dabei erfolgt bei einer Temperatur $T = 194\text{ °C}$ das Schmelzen der kristallinen Probe und es kommt zur Ausbildung einer fluiden Schlierentextur (Abb. 3.11.2a). Mit weiterer Temperaturerhöhung kommt es bei $T = 222\text{ °C}$ zu einer Texturveränderung unter Ausbildung einer zweiten Schlierentextur (Abb. 3.11.2b,c). Bei $T = 232\text{ °C}$ erfolgt anschließend der Übergang in die isotrop flüssige Phase. Basierend auf den beobachteten Texturen kann von einer Cr–SmC–N–Iso₂-Phasensequenz ausgegangen werden.

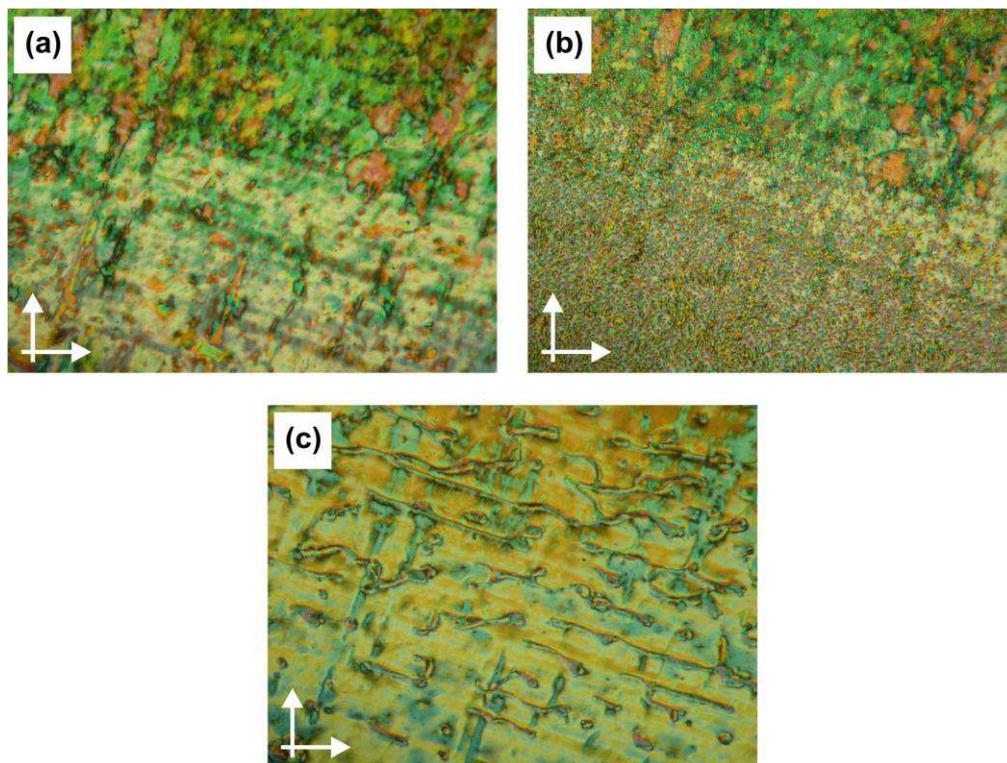


Abbildung 3.11.2 Texturaufnahmen zwischen gekreuzten Polarisatoren der Verbindung A'2'10/OH im ersten Heizen bei $T = 222\text{ °C}$. (a) Schlierentextur der SmC-Phase. (b) Phasenübergang SmC–N. (c) Schlierentextur der nematischen Hochtemperaturphase.

Für die acetyloxysubstituierte Verbindung **B8** konnte enantiotropes Mesophasenverhalten nachgewiesen werden (Abb. 3.11.3).

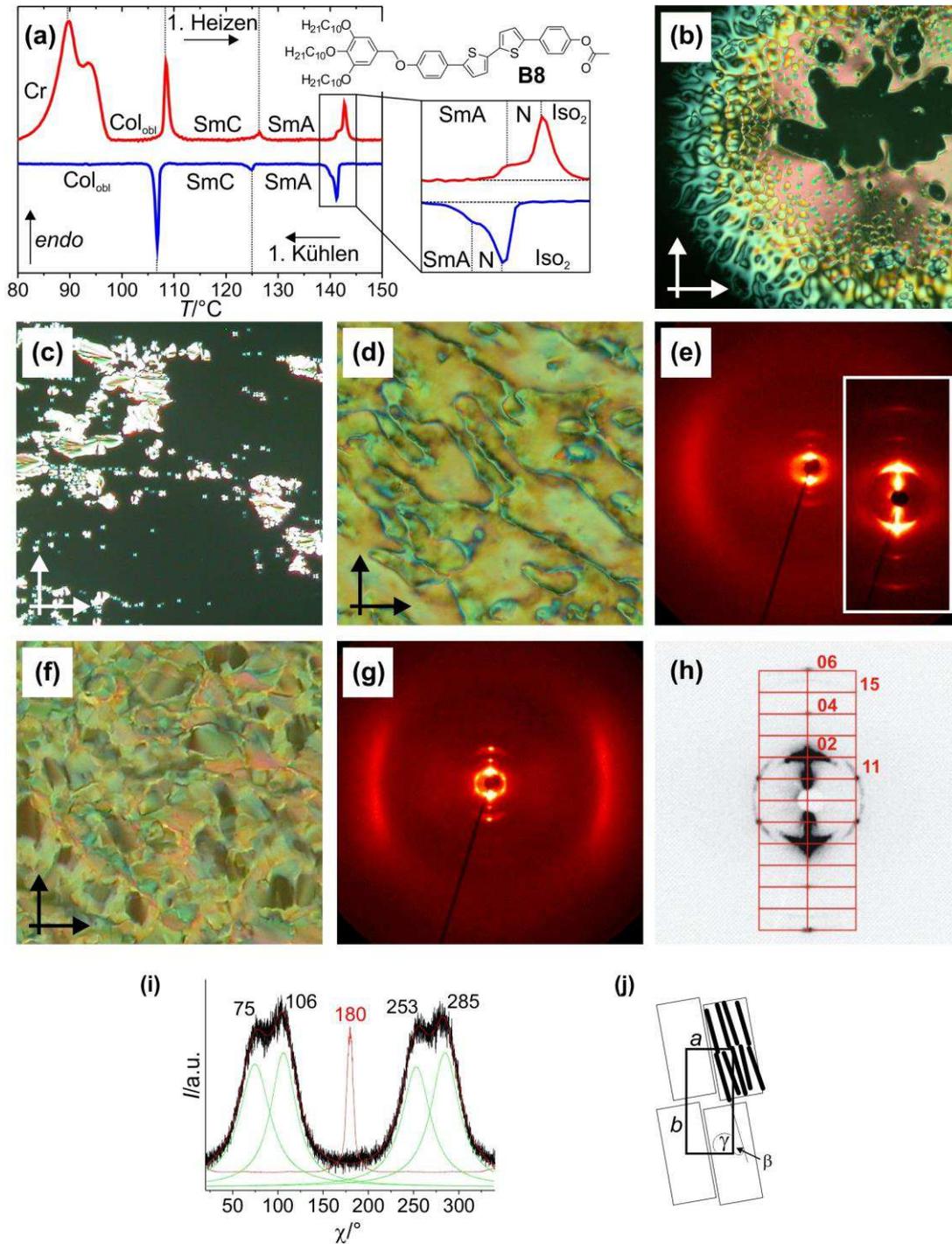


Abbildung 3.11.3 Charakterisierung der Verbindung **B8**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) N-Phase bei $T = 144$ °C. (c) SmA-Phase bei $T = 130$ °C. (d) SmC-Phasen bei $T = 120$ °C. (e) Weit- und Kleinwinkelstreuung der SmC-Phase bei $T = 120$ °C. (f) Col_{obl}-Phase bei $T = 100$ °C. (g) Weitwinkelstreuung der Col_{obl}-Phase bei $T = 100$ °C. (h) Kleinwinkelstreuung der Col_{obl}-Phase bei $T = 100$ °C mit indiziertem Gitter. (i) Chi-Scan der Weitwinkelstreuung (schwarz) mit angepassten Lorentzfunktionen und der Kleinwinkelstreuung (rot). (j) Modell der Col_{obl}/p2-Phase; die Moleküle **B8** sind als schwarze Stäbchen dargestellt.

Eine Abkühlung aus der isotropen Schmelze liefert bei $T = 142\text{ °C}$ eine fluide nematische Schlierentextur, die sogleich bei $T = 140\text{ °C}$ von einer SmA-Phase ersetzt wird (Abb. 3.11.3b,c). Eine Temperaturerniedrigung führt bei $T = 125\text{ °C}$ zu einer weiteren Phasenumwandlung, wobei die zuvor optisch isotropen homeotrop orientierten Bereiche doppelbrechend werden (Abb. 3.11.3d). Die Abkühlung auf $T = 107\text{ °C}$ führt zu einer weiteren Texturänderung und im Zuge dessen zu einer starken Erhöhung der Viskosität der Probe (Abb. 3.11.3f). Die beobachteten Übergänge können mit Hilfe von DSC-Messungen nachvollzogen werden (Abb. 3.11.3a). Daher kann auf eine Sequenz Iso₂-N-SmA-SmC geschlossen werden, wobei die SmA-SmC-Umwandlung mit einer geringen Enthalpieänderung $\Delta H \sim 0.3\text{ kJ/mol}$ einhergeht. Zur weiteren Absicherung wurde die Verbindung röntgenographisch untersucht. Dabei liefern die Messungen bei $T = 130\text{ °C}$ und $T = 120\text{ °C}$ neben einer diffusen Weitwinkelstreuung bei $d = 0.53\text{ nm}$ bzw. $d = 0.50\text{ nm}$ scharfe Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich (Abb. 3.11.3e). Der Schichtabstand verringert sich dabei nur geringfügig von $d = 4.39\text{ nm}$ auf $d = 4.29\text{ nm}$. Eine Messung der Tieftemperaturphase bei $T = 100\text{ °C}$ liefert im Weitwinkelbereich ebenfalls eine diffuse Streuung, allerdings erscheint diese schärfer als in den smektischen Phasen (Abb. 3.11.3g), was auf eine dichtere Packung der Moleküle zurückzuführen ist ($d = 0.45$). Die scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich können prinzipiell mit einem rechtwinklig kolumnaren Gitter mit $p2mm$ -Symmetrie indiziert werden, wobei die Reflexe den (hk) -Werten (02), (11), (04), (15) und (06) zugeordnet werden können (Abb. 3.11.3h). Die Gitterparameter wurden dabei zu $a = 3.8$ und $b = 8.6\text{ nm}$ berechnet. Allerdings liegen die Moleküle zur b -Achse um $\sim 16^\circ$ geneigt vor (Chi-Scan, Abb. 3.11.3i), weshalb die Phase besser als eine schiefwinklig kolumnare Phase Col_{obl}/ $p2$ mit einem Winkel $\gamma = 90^\circ$ angesehen werden sollte (Abb. 3.11.3j). Die betrachtete Verbindung **B8** erfährt somit im Zuge der Abkühlung in Form von vier Phasenumwandlungen eine sukzessive Erhöhung der Ordnung. Die geringe Veränderung der Schichtabstände der beiden Sm-Phasen legt die Vermutung einer Neigung auch innerhalb der SmA-Phase nahe, wobei die Moleküle erst am SmA-SmC-Übergang einen einheitlichen Tilt annehmen. Der anschließende Übergang zu einer schiefwinklig kolumnaren LC-Phase ist hingegen mit einer weitaus höheren Enthalpie verknüpft ($\Delta H \sim 3.3\text{ kJ/mol}$), wobei die jetzt dichter gepackten Moleküle in Bänder eines $p2$ -Gitter organisiert sind (Abb. 3.11.3j).

Insgesamt wird für keine der polykatenaren Phenole eine kubische Mesophase beobachtet, obwohl die vergleichbare Verbindung **A'3¹⁰/1⁴** mit einer Butyloxykette in 4-Stellung sehr wohl befähigt ist, bikontinuierlich kubische Phasen auszubilden. Die Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken ist in diesen Fällen also ungünstig für die der Cub-Phasen, obwohl andererseits eine Vielzahl dreikettiger Amphiphile mit wesentlich polarerer Gruppen (Dirole, Kohlenhydrate) hexagonal kolumnare oder mizellar kubische Phasen ausbilden¹⁴⁶. Der Übergang zwischen den polykatenaren Mesogenen und keilförmigen (taper-shaped) amphiphilen Mesogenen scheint also nicht kontinuierlich zu sein.

3.12 Abschließende Betrachtung

Die Serien der Bithiophene **A** und **B** umfassen eine Vielzahl Verbindungen, die bikontinuierlich kubische Mesophasen ausbilden. Dabei scheint neben der Anzahl der endständigen Ketten ein unsymmetrisches Verteilungsmuster dieser Alkylketten maßgeblich zu sein. So beinhaltet der weite Bereich der kubischen Phasen sowohl Moleküle mit einem geringen Alkylkettenvolumen ($\mathbf{A3}^6/\mathbf{1}^6$) als auch mit einem sehr großem Alkylanteil ($\mathbf{A3}^{14}/\mathbf{1}^6$). Insgesamt hat sich das Muster mit drei langen Ketten an einem Molekülende und einem weitaus geringerem Raumanspruch am anderen Ende, wodurch die Moleküle einen kegelförmigen Charakter erhalten, besonders bewährt. Derartige Strukturen sind relativ unsensibel bei der Variation am weniger substituierten Ring und so werden hier für zahlreiche Moleküle mit unterschiedlichen Substituenten (H, F, Br, CN, OAlkyl) und Substitutionsmustern kubische Phasen beobachtet. Wird das Gebiet der bikontinuierlichen Strukturen erwartungsgemäß von smektischen und kolumnaren LC-Phasen flankiert, findet sich innerhalb der kubischen Region ein Wechsel zwischen achiralen $Ia\bar{3}d$ - und chiralen $Im\bar{3}m$ -Phasen. Hier wird keine Präferenz gefunden, beide Phasentypen werden für die in dieser Arbeit vorgestellten polykatenaren Moleküle etwa gleichermaßen ausgebildet. Auch die Konkurrenz $Ia\bar{3}d/Im\bar{3}m$ ist mit den Volumenverhältnissen an den beiden Enden verbunden. So wird in der homologen Reihe $\mathbf{A3}^{10}/\mathbf{1}^m$ mit Verlängerung der Einzelkette m eine bereits für die bekannten Serien ANBC- n und BABH- n gefundene $Ia\bar{3}d-Im\bar{3}m-Ia\bar{3}d$ -Sequenz beobachtet. Diese Sequenz ist nicht auf die Variation der Alkylkette beschränkt, sondern kann generell bei einer Veränderung des Raumbedarfs an einem der Enden der polykatenaren Moleküle unabhängig von der Position der Substituenten beobachtet werden. Dementsprechend ist dieser Effekt bei Variation in 3-Position bereits bei kleinen Substituenten zu beobachten. Hier wird der $Ia\bar{3}d-Im\bar{3}m$ -Wechsel in der Reihe der kleinen Substituenten F-Br-OMe-OEt gefunden. Insgesamt stabilisiert eine Substitution in 4-Position die Cub-Phase deutlich gegenüber einer in 3-Position. Weiterhin konnten auch für andere strukturelle Variationen wie die Verkürzung des aromatischen Segmentes oder die Einführung voluminöser verzweigter, chiraler oder semiperfluorierter Ketten Cub-Phasen beobachtet werden. Allerdings resultiert hier ein oftmals kompliziertes Mesophasenverhalten, was sich in der Bildung konkurrierender 3D-Phasen oder in einem von der konformativen ($\mathbf{A}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{4F6}$) oder molekularen ($(S)\text{-}\mathbf{A3}^6/\mathbf{1}^{5*}$) Chiralität abhängigen Verhalten ausdrückt (siehe hierzu Kapitel 5). An dieser Stelle bleiben Fragen offen, werfen das Augenmerk jedoch auch auf bisher vernachlässigte Bereiche wie den Cub-Phasen benachbarten kristallinen oder isotrop flüssige Zustände, welche in Zukunft vermehrt in die Betrachtung bikontinuierlich kubischer Phasen einbezogen werden sollten.

Bemerkenswert ist die strukturelle Vielfalt, für die die bikontinuierlich kubischen Phasen gefunden wurden. Im Gegensatz dazu werden beispielsweise für flexible oder keilförmige Amphiphile lediglich sehr schmale oder teilweise gar keine Bereiche gefunden, in denen diese Cub-Phasen gebildet werden¹⁴⁶. Eine weitere Besonderheit ist das Auftreten von SmA-Phasen, die bisher selten für andere polykatenare Verbindungen gefunden wurden¹⁰⁻¹³.

Die Reihen der Verbindungen **A** und **B** umfassen mannigfaltige Variationen, die es ermöglichen, umfassende strukturelle Informationen zur Bildung bikontinuierlich kubischer Phasen zu erhalten. Allerdings sind diese Systeme auf ein 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Gerüst beschränkt. Mit einer Variation des π -Systems sollten hier auf der einen Seite die Struktur/Eigenschafts-Beziehungen erweitert werden und zum anderen die Möglichkeit zur Bildung kubischer Phasen mit längeren aromatischen Stäbchen geprüft werden. Derartige Veränderungen ermöglichen die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der Moleküle, wodurch beispielsweise die HOMO–LUMO-Bandlücke und somit das Absorptionsprofil maßgeblich bestimmt wird. Vor diesem Hintergrund sind vor allem die Benzothiadiazole **D** und die Benzoselenadiazole **E** für photovoltaische Anwendungen potentiell interessant.

4.1 Eigenschaften der Oligothiophene C

Die Verbindungen **C1–C6** variieren in der Länge des konjugierten π -Systems, insbesondere in der Anzahl der integrierten Thiophenringe m (Tab. 4.1).

Die vierkettige Verbindung **C1** mit einer gegenüber dem Bithiophen **A** ^{310/14} verkürzten 2,5-Diphenylthiopheneinheit zeigt eine monotrope LC-Phase mit Schlierentextur, die allerdings sofort kristallisiert (Abb. 4.1.1). Diese Textur deutet auf eine SmC-Phase hin, kann aufgrund der geringen Temperaturspanne jedoch röntgenographisch nicht erfasst werden.

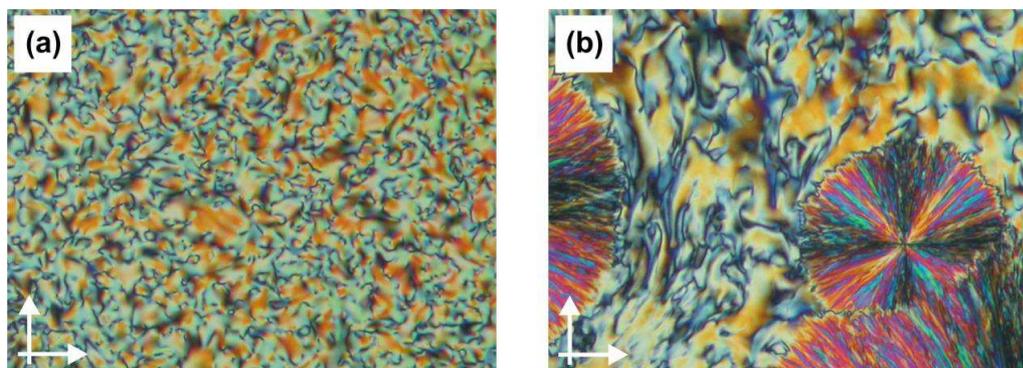
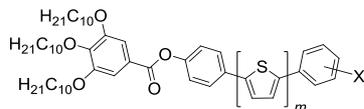


Abbildung 4.1.1 Kurz hintereinander aufgenommene Texturfotos des Thiophens **C1** bei $T = 53$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (a) Fluide Schlierentextur, die vermutlich einer SmC-Phase zugeordnet werden kann. (b) Sofort einsetzende Kristallisation.

Tabelle 4.1 Phasenumwandlungstemperaturen der Oligothiophene **C1–C6**.^a

Verb.	<i>m</i>	X	<i>T</i> /°C [ΔH /kJ·mol ⁻¹]
C1	1	(4)-OC ₄ H ₉	H2: Cr 74 [59.1] Iso ₂ K1: Iso ₂ 51 [0.2] SmC 45 [46.8] Cr
C2	3	(4)-OC ₄ H ₉	H1: Cr 132 [15.6] M _x 153 [0.8] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 208 [4.7] Iso ₂ K1: Iso ₂ 202 [4.1] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 125 [0.2] M ₅ < 0 Cr
C3	4	(4)-OC ₄ H ₉	H1: Cr 163 [11.2] M _{x1} 177 [4.2] M _{x2} 197 ^b [-] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 273 [5.1] Iso ₂ K2: Iso ₂ 270 [4.1] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 170 ^b [-] M ₅ < 0 Cr
C4	2	(3,5)-F	H2: Cr 107 [42.7] Iso ₂
C5	3	(3,5)-F	H2: Cr 133 [28.2] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 152 [3.1] Iso ₂ K2: Iso ₂ 142 [2.5] Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 70 [3.5] Cr'
C6	3	(2,3,4,5,6)-F	H2: Cr 114 [34.9] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> → Cub ^[*] / <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 154 [2.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 145 [2.0] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}$ <i>d</i> 78 [7.8] Cr'

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) oder zweiten DSC-Kühlkurve (K2; 10 K/min). ^bBestimmung erfolgte unter dem Polarisationsmikroskop.

Die Verbindungen **C2** und **C3** (Abb. 4.1.2) mit Terthiophen- ($m = 3$) und Quarterthiophen- ($m = 4$) kernen zeigen enantiotrope und doppelbrechende Mesophasen, die bei Erhöhung der Temperatur in optisch inaktive kubische Phasen übergehen. Beim Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand (Iso₂) wird zunächst die kubische Phase gebildet (Abb. 4.1.2b). Bei weiterer Temperaturerniedrigung erfolgt die Ausbildung stark doppelbrechender Streifen, wie sie bereits für das Bithiophen **A'3¹⁰/1⁴** ($m = 2$) gefunden wurden (M₅, Abb. 4.1.2c,d). Für beide Verbindungen konnte keine Rekristallisation festgestellt werden. DSC-Messungen bestätigen diese Beobachtungen (Abb. 4.1.2a). Für das Terthiophen **C2** sind im ersten Heizen neben dem Cr–M_x-Übergang bei $T = 132$ °C zwei weitere Umwandlungen auszumachen, die bei $T = 153$ °C (M_x–Cub) und $T = 208$ °C (Cub–Iso₂) als endotherme Peaks von geringerer Enthalpie auftreten. Im Kühlzyklus ist ausschließlich ein scharfer Exotherm für die Iso₂–Cub-Umwandlung bei $T = 203$ °C zu finden. Zusätzlich ist bei $T \sim 125$ °C ein schwach endothermer Peak festzustellen, der mit einer geringen Enthalpieänderung $\Delta H \sim -0.2$ kJ/mol einhergeht. Die korrespondierende Umwandlung ist im zweiten Heizen bei $T = 134$ °C zu finden und deutet auf die beobachtete reversible Cub–M₅-Umwandlung hin. Hingegen zeigt das Quarterthiophen **C3** im ersten Heizen neben dem Cr–M_{x1}-Phasenübergang bei $T = 177$ °C nur die Cub–Iso₂-Umwandlung bei $T = 273$ °C und im Kühlen genau einen exothermen Übergang bei $T = 269$ °C (Iso₂–Cub), sodass die beobachteten M–Cub-Umwandlungen für das Quarterthiophen **C3** lediglich polarisationsmikroskopisch nachvollzogen werden können. Die Verbindungen **C2** und **C3** zeigen somit ein vergleichbares Mesophasenverhalten wie das Bithiophen **A'3¹⁰/1⁴**. Die Abwesenheit chiraler Domänen lässt den Schluss einer *Ia* $\bar{3}$ *d*-Phase zu.

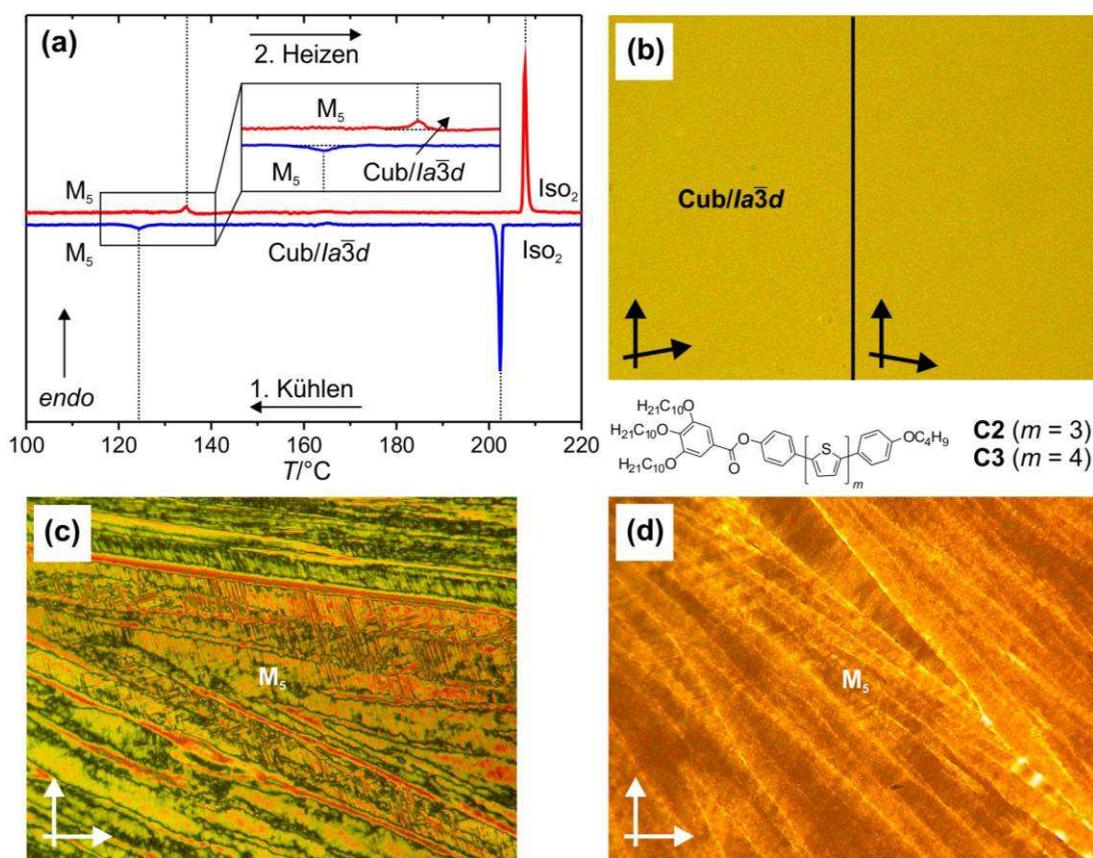


Abbildung 4.1.2 Charakterisierung der Oligothiophene **C2** und **C3**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung **C2**. (b) Achirale Cub-Phase der Verbindung **C2** bei $T = 190$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase. Es könnte sich dabei um eine $Ia\bar{3}d$ -Phase handeln, da bei leichter Entkreuzung der Polarisatoren keine Konglomeratstruktur beobachtbar ist. (c) Unbekannte 3D-Phase M₅ des Therthiophens **C2** bei $T = 115$ °C nach dem Abkühlen aus der Cub-Phase. (d) Unbekannte doppelbrechende Mesophase M₅ des Quarterthiophens **C3** bei $T = 150$ °C nach dem Abkühlen aus der Cub-Phase.

Somit zeigen die Thiophene **A'3¹⁰/1⁴**, **C2** und **C3** ein vergleichbares Mesophasenverhalten und bilden eine enantiotrope $Ia\bar{3}d$ -Phase aus (Abb. 4.1.3). Die Einführung zusätzlicher Thiopheneinheiten bewirkt dabei eine Stabilisierung der kubischen Mesophasen, wobei die Cr-LC- um ~ 30 °C und die Cub-Iso₂-Umwandlungstemperaturen um ~ 70 °C pro zusätzlichen Ring ansteigen. Weiterhin scheinen alle drei Derivate neben der bikontinuierlich kubischen Phase unbekannte 3D-Phasen auszubilden (M₅). Diese Annahmen beruhen im Wesentlichen auf den Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop. Zur Absicherung dieser Ergebnisse sowie einer eindeutigen Zuordnung der kubischen Mesophasen sind weitere röntgenographische Untersuchungen nötig. Insgesamt scheinen lange Thiopheneinheiten geeignete Strukturen zur Bildung der gewünschten bikontinuierlich kubischen Phasen zu sein, was auch für photovoltaische Anwendung von Interesse sein könnte⁴³. Hingegen zeigt das 2,5-Diphenylthiophen **C1** lediglich eine monotrope smektische LC-Phase knapp oberhalb der Kristallisation. Zum einen könnten hier das verkürzte aromatische Segment und zum anderen die gewinkelte Gestalt der Zentraleinheit zum fast vollständigen Verlust der mesomorphen Eigenschaften führen.

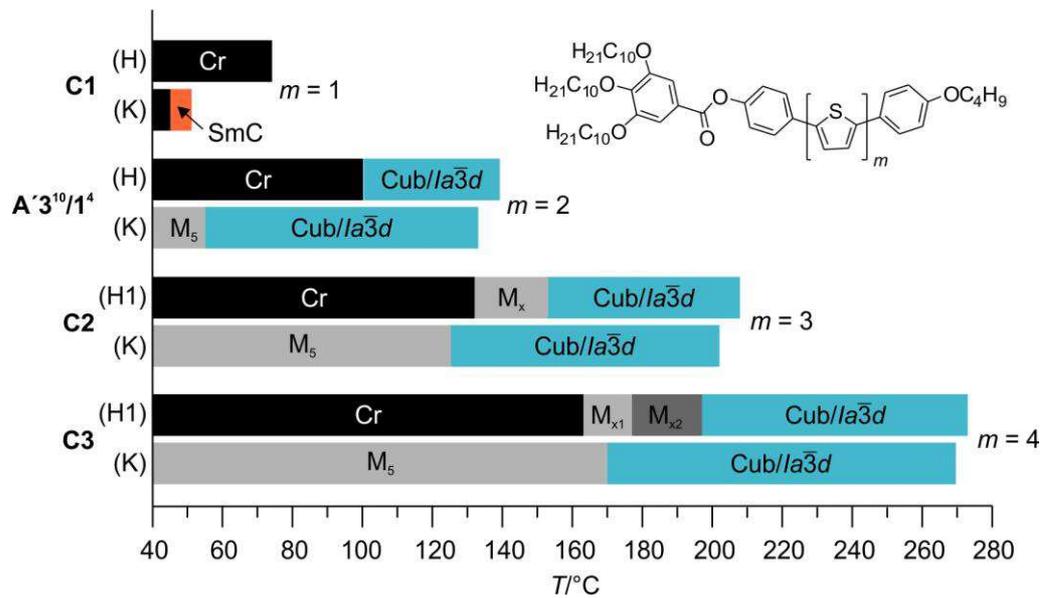


Abbildung 4.1.3 Einfluss der Anzahl zentraler Thiophenringe auf die Phasenumwandlungstemperaturen butyloxy-substituierter Oligothiophene.

Während das Bithiophen **C4** mit einem 3,5-difluorsubstituierten Ende lediglich einen kristallinen Feststoff mit $T_{\text{mp}} = 107 \text{ °C}$ darstellt, geht das analoge Terthiophen **C5** beim Aufheizen bei einer Temperatur $T = 133 \text{ °C}$ in eine chirale $Im\bar{3}m$ -Phase über, die bis zur Umwandlung in den isotrop flüssigen Zustand (IsO_2) bei $T = 152 \text{ °C}$ erhalten bleibt. Für die 3,5-difluorsubstituierten Verbindungen **C5** und **A3¹⁰/(3,5)F** dominiert somit die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase, unabhängig von der Anzahl der Thiophenringe oder Benzoateinheiten. Auch hier wird, genau wie in der oben angeführten Reihe **C1–A'3¹⁰/1⁴–C2–C3**, die Mesophase mit Verlängerung der aromatischen Einheit stabilisiert (Abb. 4.1.4).

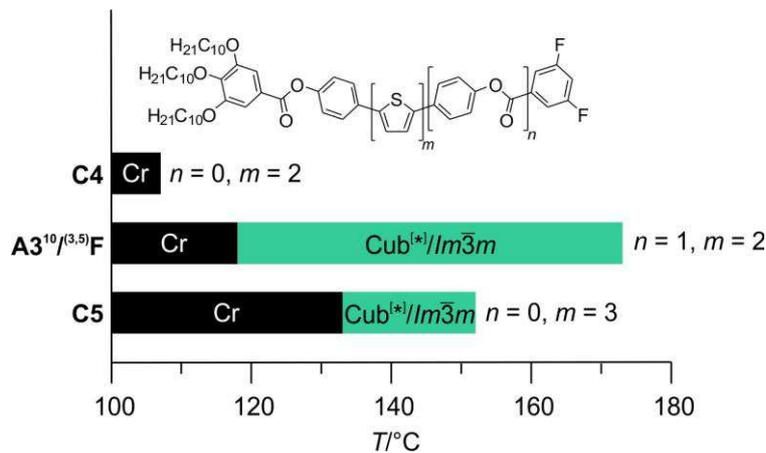


Abbildung 4.1.4 Phasenumwandlungstemperaturen 3,5-difluorsubstituierter Oligothiophene.

Erhöht man die Anzahl der F-Atome am terminalen Benzenring der Verbindung **C5** auf insgesamt fünf (Verbindung **C6**, Abb. 4.1.5) kann ein interessantes Phasenverhalten beobachtet werden. Im Heizen wird bei $T = 114 \text{ °C}$ zunächst eine optisch inaktive Cub-Phase

ausgebildet. Bei Temperierung kann das Wachstum chiraler Domänen beobachtet werden (Abb. 4.1.5b) bis ausschließlich die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase vorliegt (Abb. 4.1.5c). Dieses Verhalten unterscheidet sich dabei grundlegend von der für $Im\bar{3}m$ -Phasen typischen Domänenvergrößerung nahe der Cub–Iso₂-Umwandlung (siehe Verbindung $A'3^{10}/1^{16}$, Abb. 3.7.3). Die Beobachtungen legen ein Wachstum einer chiralen $Im\bar{3}m$ -Phase in die zunächst gebildete achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase, ähnlich Verbindung $A3^{10}/(3)1^1$ (Abb. 3.5.3), nahe. Durch Erhöhung der Temperatur wird dieser Prozess beschleunigt und schließlich bei $T = 154\text{ °C}$ der Übergang in die isotrope Flüssigkeit (Iso₂) beobachtet. Bei Abkühlung aus dieser wird jedoch ausschließlich die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase gebildet (Abb. 4.1.5d). Dieses Substitutionsmuster scheint somit sowohl die Ausbildung der chirale $Im\bar{3}m$ - als auch der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase zu begünstigen. Es scheint so, als ob der Kristall hauptsächlich racemisch vorliegt, vereinzelt jedoch einheitlich chirale Kristallite existieren. Diese dienen in der Folge als Keime für die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase (Abb. 4.1.5b). Beim Abkühlen aus der achiralen Iso₂-Phase fehlen homochirale Vorordnungen und es wird ausschließlich, unabhängig von der Kühlrate, die $Ia\bar{3}d$ -Phase gebildet. Der Cub–Cub-Übergang im Heizen ist dabei mit keiner sichtbaren Enthalpieänderung verknüpft (Abb. 4.1.5a). Dieses spezielle Mesophasenverhalten wird nochmals in Abschnitt 5.3 im Kontext der Chiralität aufgegriffen.

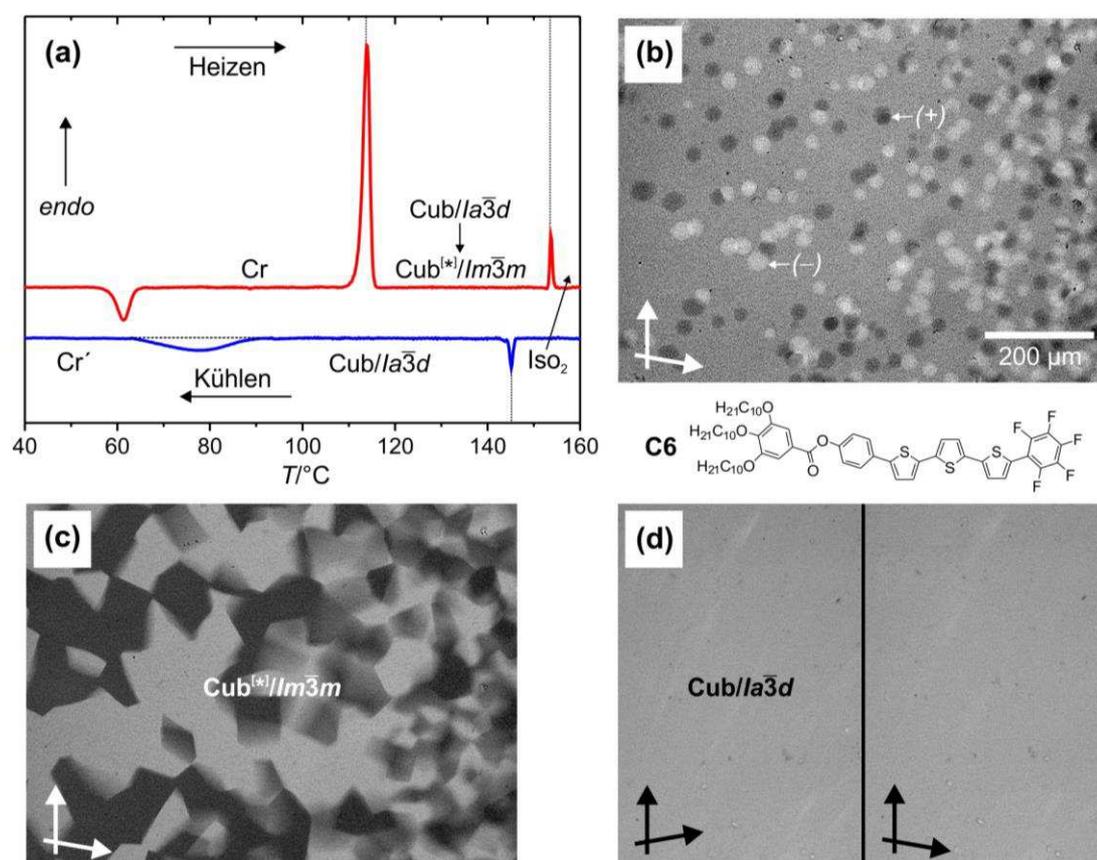


Abbildung 4.1.5 Charakterisierung des Terthiophens **C6**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b) Wachstum chiraler Keime in die zunächst gebildete $Ia\bar{3}d$ -Phase bei $T = 126\text{ °C}$. (c) Vollständig ausgebildete $Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 140\text{ °C}$. (d) Optisch inaktive $Ia\bar{3}d$ -Phase nach Abkühlen aus der Iso₂-Phase bei $T = 120\text{ °C}$. Die Texturbilder wurden nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast in (b) und (c) erhöht.

4.2 Eigenschaften der Benzothiadiazole D und Benzoselenadiazole E

4.2.1 Einfluss S versus Se

Die symmetrischen sechskettigen Verbindungen **D3¹⁰/3¹⁰** und **E3¹⁰/3¹⁰** (Tab. 4.2.1) zeigen enantiotropes flüssigkristallines Verhalten und bilden beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eine stark doppelbrechende sphärolithische Textur aus, wie sie für kolumnare Phasen charakteristisch ist (Abb. 4.2.1a,b)ⁱ. Bis zur Kristallisation der beiden Verbindungen findet keine weitere Phasenumwandlung statt. Exemplarisch wurde das Benzoselenadiazol **E3¹⁰/3¹⁰** bei $T = 150$ °C röntgenographisch untersucht. Neben einer für flüssigkristalline Phasen typischen diffusen Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.47$ nm findet man in einer orientierten Probe im Kleinwinkelbereich auf einem Hexagon die für Col_{hex}-Phasen charakteristischen (10)-Punktreflexe (Abb. 4.2.1c,d). Der Gitterparameter a_{hex} konnte bei dieser Temperatur zu 4.6 nm berechnet werden. Die Zahl der Moleküle im Querschnitt der Volumen ist mit $n_{\text{Zelle}} \sim 3$ etwas kleiner als in Col_{hex}-Phasen vergleichbarer Bithiophene, z. B. ~ 4 für die pentakatenare Verbindung **A3¹⁰/2¹⁰** (s. Anhang A.4).

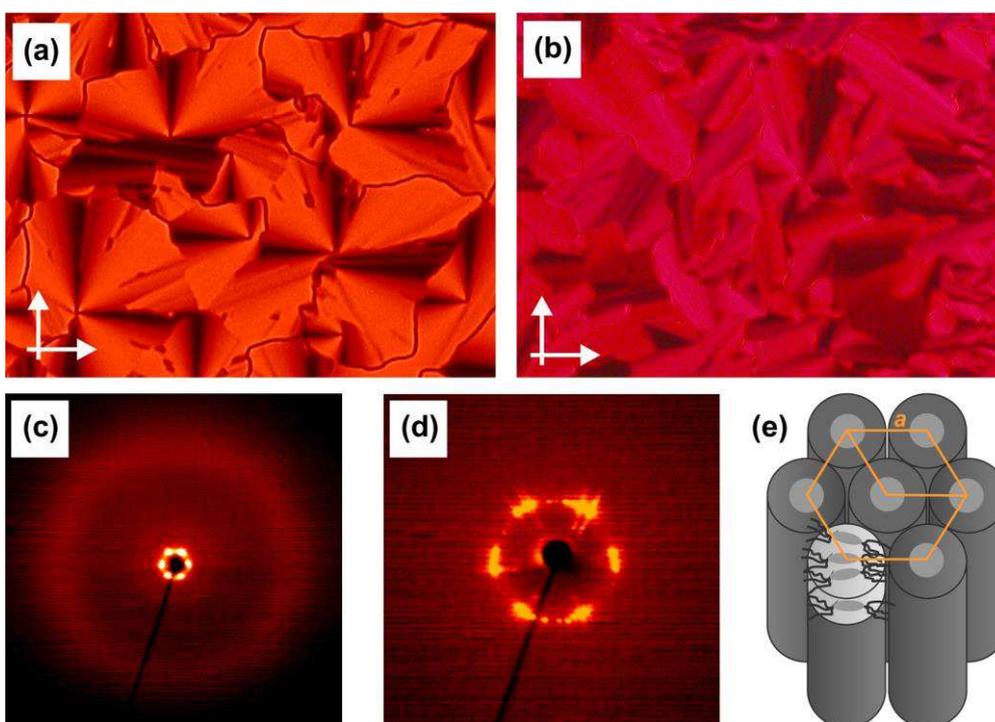


Abbildung 4.2.1 Charakterisierung der kolumnaren Phasen der phasmidischen Verbindungen **D3¹⁰/3¹⁰** und **E3¹⁰/3¹⁰**. (a) Textur der Col_{hex}-Phase des Benzothiadiazols **D3¹⁰/3¹⁰** bei $T = 137$ °C. (b) Textur der Col_{hex}-Phase des Benzoselenadiazols **E3¹⁰/3¹⁰** bei $T = 150$ °C. (c) Weit- und (d) Kleinwinkelstreuung des Benzoselenadiazols **E3¹⁰/3¹⁰** bei $T = 150$ °C. (e) Packungsmodell einer hexagonal kolumnaren LC-Phase polykatenarer Moleküle.

ⁱEin hexakatenares Benzothiadiazol ähnlich der hier beschriebenen Verbindung **D3¹⁰/3¹⁰** ist bereits aus einer früheren Arbeit bekannt. In diesem Fall besitzt das Molekül sechs terminale OC₈-Ketten und die endständigen Benzenringe sind anstelle von Estergruppen über Etherfunktionen an den Grundkörper angeknüpft. Die Autoren vermuteten mesomorphe Eigenschaften, konnten diese jedoch nicht zweifelsfrei nachweisen¹⁰⁰.

Die tetrakatenaren Verbindungen $\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$ und $\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$ (Tab. 4.2.1) sind im Gegensatz zu den beiden phasmidischen Molekülen $\mathbf{D}3^{10}/\mathbf{3}^{10}$ und $\mathbf{E}3^{10}/\mathbf{3}^{10}$ mit einem verkürzten rigiden Part versehen und zeigen unter dem Polarisationsmikroskop ebenfalls enantiotropes Mesophasenverhalten. Die nach Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand erhaltenen Texturen sind typisch für SmA-Phasen (Abb. 4.2.2).

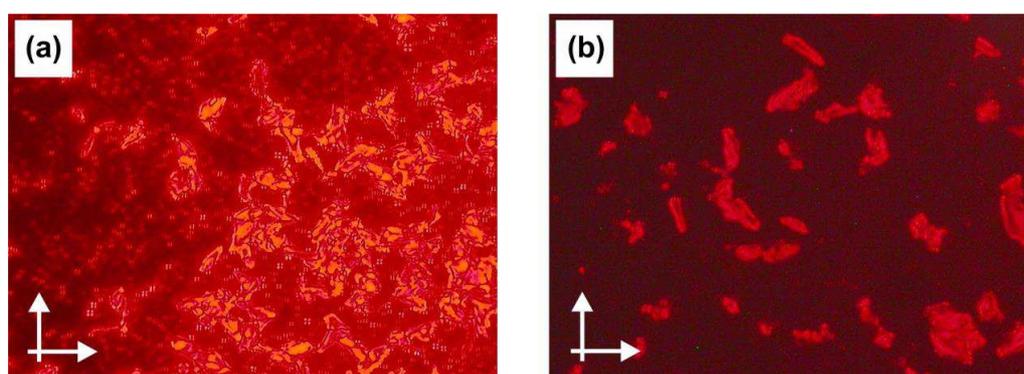


Abbildung 4.2.2 Texturen der SmA-Phasen der (a) Verbindung $\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$ bei $T = 152\text{ °C}$ und (b) Verbindung $\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$ bei $T = 175\text{ °C}$.

Beide Verbindungen wurden mit Hilfe von XRD-Experimenten näher charakterisiert. Die Röntgenbeugungsbilder zeigen dabei jeweils die für flüssigkristalline Phasen typischen diffusen Reflexe im Weitwinkelbereich bei $d = 0.47\text{ nm}$ ($\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$) bzw. $d = 0.46\text{ nm}$ ($\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$) und die für smektische Phasen bezeichnenden scharfen Schichtreflexe im Kleinwinkelbereich bei $d = 4.9\text{ nm}$ ($\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$) bzw. $d = 4.8\text{ nm}$ ($\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$). Auch hier sind die ermittelten Schichtabstände größer als die maximalen Moleküllängen $L_{\max} \sim 4.7\text{ nm}$, was auf eine teilweise Interkalation aus Aromaten und Alkylketten hindeutet (vgl. Abb. 3.8.3).

Tabelle 4.2.1 Phasenumwandlungstemperaturen und röntgenographische Daten verschiedener Benzothiadiazole **D** und Benzoselenadiazole **E**.^a

Verbindung	X	n	R	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{hex}/nm	d/nm
$\mathbf{D}3^{10}/\mathbf{3}^{10}$	S	1	(3,4,5)-OC ₁₀ H ₂₁	Cr 101 [30.3] Col _{hex} 142 [2.5] Iso ₂		
$\mathbf{E}3^{10}/\mathbf{3}^{10}$	Se	1	(3,4,5)-OC ₁₀ H ₂₁	Cr 92 [18.8] Col _{hex} 160 [2.9] Iso ₂	4.5	
$\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$	S	0	(4)-OC ₄ H ₉	Cr 134 [37.2] SmA 152 [0.5] Iso ₂		4.9
$\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$	Se	0	(4)-OC ₄ H ₉	Cr 106 [16.0] SmA 174 [0.8] Iso ₂		4.8

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der zweiten DSC-Heizkurve (10 K/min).

Interessanterweise führt die Einführung des sterisch anspruchsvolleren Se anstelle von S zu einer signifikanten Mesophasenstabilisierung, wobei der Temperaturbereich für die SmA-Phasen um 30 °C ($\mathbf{D}'3^{10}/\mathbf{1}^4$ und $\mathbf{E}'3^{10}/\mathbf{1}^4$) und für die kolumnaren Phasen sogar um 50 °C

verbreitert wird ($D3^{10}/3^{10}$ und $E3^{10}/3^{10}$). Zwar besitzt das Selenatom einen höheren Platzbedarf, allerdings ist dieses aufgrund seiner Größe besser polarisierbar als das Schwefelatom. Als Folge dieser besseren Polarisierbarkeit erhöht sich der Beitrag einer attraktiven Dispersions-wechselwirkung (VAN-DER-WAALS-Kräfte) und überkompensiert so die stärkere laterale Ausdehnung des aromatischen Kerns, was zu den hier festgestellten signifikanten Unterschieden führt.

Somit favorisieren die Verbindungen $D3^{10}/3^{10}$ und $E3^{10}/3^{10}$ mit einem sehr großen Alkylkettenvolumen kolumnare Phasen, während die Verbindungen $D'3^{10}/1^4$ und $E'3^{10}/1^4$ mit einem stark verringerten Alkylkettenvolumen smektische Phasen ausbilden. Ausschlaggebend für die Bildung der SmA-Phasen ist die wesentlich größere laterale Ausdehnung des aromatischen Grundkörpers im Vergleich zu den Verbindungen der Reihen **A** und **B**. Die kubischen Phasen sollte sich am Übergang der beiden LC-Phasentypen ausbilden, sodass für die Benzosenadiazole **E**, analog der Bithiophene **A** und **B**, weitere Strukturen auf die Ausbildung von Cub-Phasen untersucht wurden. Hier wurde sowohl eine Kettenverlängerung für Verbindung $E'3^{10}/1^4$ sowie eine Verringerung des Alkylkettenvolumens für Verbindung $E3^{10}/3^{10}$ geprüft.

4.2.2 Einfluss einer Variation des Kettenvolumens der Benzosenadiazole **E**

Die Verbindungen $E'3^{10}/1^{10}$ und $E3^{10}/1^{10}$ (Tab. 4.2.2) mit einer Decylkette am weniger substituierten Ende unterscheiden sich in der Länge des rigiden Molekülteils und bilden enantiotrope achirale kubische Phasen aus. Eine röntgenographische Untersuchung der Verbindung $E'3^{10}/1^{10}$ liefert neben einer diffusen Weitwinkelstreuung zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, deren d -Werte im reziproken Verhältnis von $\sqrt{6}:\sqrt{8}$ stehen. Diese können den (hkl) -Werten (211) und (220) zugeordnet werden und stehen daher im Einklang mit einem $Ia\bar{3}d$ -Gitter. Der kubische Gitterparameter wurde zu $a_{\text{cub}} = 10.6$ nm berechnet.

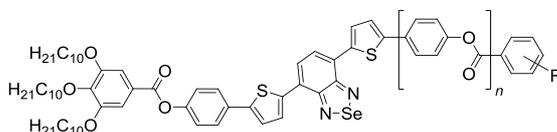
Auch Verbindung $E3^{10}/1^{10}$ wurde röntgenographisch näher untersucht, allerdings erlauben die gefundenen Reflexe bei $T = 180$ °C keine eindeutige Zuordnung des kubischen Phasentyps (Cub).

Dagegen kann für Verbindung $E3^{10}/2^{10}$ mit einer weiteren Decyloxyketten am weniger substituierten Ende keine kubische Mesophase beobachtet werden. Stattdessen konnte mit Hilfe polarisationsmikroskopischer Untersuchungen die enantiotrope Ausbildung einer stark doppelbrechenden LC-Phase nachgewiesen werden. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann bei $T = 177$ °C die Bildung der in Abbildung 4.2.3 gezeigte sphärolithischen Textur beobachtet werden. Bis zur Kristallisation der Verbindung bei $T = 118$ °C wird keine weitere Veränderung festgestellt. Die Textur in Kombination mit der strukturellen Ähnlichkeit zur phasmidischen Verbindung $E3^{10}/3^{10}$ (Tab. 4.2.1) legt die Bildung einer kolumnaren Mesophase nahe. Ob es sich dabei um eine Col_{hex} -Phase oder eine kolumnare Phase mit anderer Symmetrie handelt, kann ohne Röntgenbeugungsexperimente nicht mit Bestimmtheit gesagt werden.



Abbildung 4.2.3 Textur der Col-Phase des Benzoselenadiazols $E3^{10}/2^{10}$ bei $T = 177$ °C.

Tabelle 4.2.2 Phasenumwandlungstemperaturen der Benzoselenadiazole E.^a



Verb.	n	R	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{cub}/nm
$E'3^{10}/1^{10}$	0	(4)-OC ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 121 [22.9] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 143 [1.5] Iso ₂ K1: Iso ₂ 129 [1.4] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 71 [13.7] Cr'	10.6
$E3^{10}/1^{10}$	1	(4)-OC ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 173 [48.4] Cub 215 [1.6] Iso ₂ K1: Iso ₂ 203 [1.4] Cub 139 [42.9] Cr	
$E3^{10}/(3)1^{10}$	1	(3)-OC ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 137 [36.5] Iso ₂ K1: Iso ₂ 120 [1.0] Cub 97 [26.8] Cr	
$E3^{10}/2^1$	1	(3,4)-OMe	H1: Cr 160 [50.7] SmX 176 [0.5] SmA 230 [1.6] Iso ₂	
$E3^{10}/(3,5)2^1$	1	(3,5)-OMe	H1: Cr 150 [49.9] SmA 161 [0.8] Iso ₂ K1: Iso ₂ 159 [0.8] SmA 126 [0.8] Cub 101 [10.6] Cr'	
$E3^{10}/2^5$	1	(3,4)-OC ₅ H ₁₁	H2: Cr 169 [62.9] Iso ₂ K1: Iso ₂ 154 [1.1] Cub 119 [33.3] Cr	
$E3^{10}/2^{10}$	1	(3,4)-OC ₁₀ H ₂₁	H2: Cr 156 [66.6] Col 179 [1.9] Iso ₂	

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min).

Eine Verringerung des Alkylkettenvolumens führt zum fünfkettigen Benzoselenadiazol $E3^{10}/2^5$ mit zwei kürzeren Ketten am weniger substituierten Ende (2xOC₅). Dieses bildet eine kubische Phase aus, welche allerdings nur monotrop beobachtet werden kann. Gleichzeitig wird eine starke Tendenz zur Kristallisation festgestellt, sodass die Verbindung röntgenographisch nicht näher untersucht werden konnte und die Identifizierung des Mesophasentyps als Cub-Phase auf einem viskosen und optisch isotropen Erscheinungsbild basiert. Allerdings erlaubt die starke Lichtabsorption der Benzoselenadiazole ($\lambda_{\text{max}} \sim 540$ nm, siehe Kap. 6, Abb. 6a) keine nähere Klassifizierung ($Ia\bar{3}d$ oder $Im\bar{3}m$) ähnlich der Bithiophene A, da bei Verwendung von polychromatischem Licht eine chirale Konglomeratstruktur schwer nachzuweisen ist.

Für die pentakatenare Verbindung $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{2}^1$ (Tab. 4.2.2) mit zwei Methoxygruppen in 3,4-Position am weniger substituierten Ende konnte enantiotropes Mesophasenverhalten nachgewiesen werden. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann bei $T = 227\text{ °C}$ die Ausbildung einer Textur beobachtet werden, die durch kleine doppelbrechende Bereiche und große optisch isotrope Bereiche ausgezeichnet ist (Abb. 4.2.4a). Die Erscheinung der Probe bleibt bis zu einer Temperatur $T \sim 167\text{ °C}$ unverändert, wo es zu einer Phasenumwandlung kommt, bei der die optisch isotropen Bereiche teilweise doppelbrechend werden (Abb. 4.2.4b). Die Verbindung kristallisiert erst beim erneuten Heizen der Probe. Die aufgenommenen DSC-Kurven zeigen lediglich im ersten Heizen die drei unter dem Polarisationsmikroskop festgestellten Phasenumwandlungen. Im Kühlen ist lediglich eine exotherme Umwandlung bei $T = 227\text{ °C}$ feststellbar.

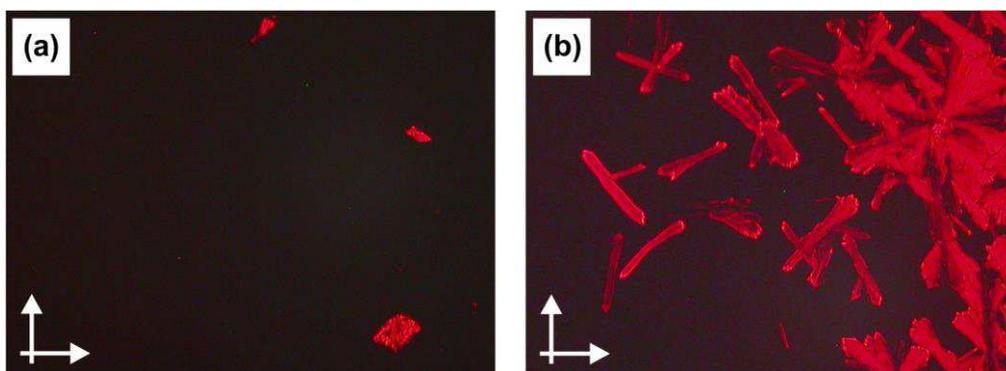


Abbildung 4.2.4 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Benzosenadiazols $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{2}^1$ beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (a) LC1-Phase (vermutlich SmA) bei $T = 168\text{ °C}$. (b) LC2-Phase (z. B. SmB) bei $T = 150\text{ °C}$.

Die ausgeprägten optisch isotropen Bereiche der beiden Phasen zeugen von uniaxialen LC-Phasen. Dabei legt die beschriebene Kettenverkürzung von $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{2}^{10}$ ($2\times\text{OC}_{10}$) über $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{2}^5$ ($2\times\text{OC}_5$) hinzu $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{2}^1$ ($2\times\text{OMe}$) die Ausbildung von smektischen LC-Phasen nahe, sodass es sich bei der Hochtemperaturphase um eine SmA-Phase handeln könnte und bei der Tieftemperaturphase um eine höher geordnete Schichtstruktur, z. B. eine SmB-Phase.

Somit bestätigen die beobachteten Phasenverhalten die aus Kapitel 3 gewonnenen Erkenntnisse. Die Verlängerung der terminalen Alkylkette in Verbindung $\mathbf{E}^3\mathbf{10}/\mathbf{1}^{10}$ (Tab. 4.2.2) gegenüber der kurzen Kette in Verbindung $\mathbf{E}^3\mathbf{10}/\mathbf{1}^4$ (Tab. 4.2.1) bewirkt dabei die Ausbildung einer enantiotropen Cub-Phase. Andererseits führt auch eine Verringerung der Kettenanzahl bzw. des Kettenvolumens an einem der beiden terminalen Ringe, ausgehend von der symmetrischen Verbindung $\mathbf{E3}^{10}/\mathbf{3}^{10}$, zu einer Befähigung zur Ausbildung bikontinuierlich kubischer Phasen ($\mathbf{D3}^{10}/\mathbf{2}^5$). Zur weiteren Optimierung soll im Folgenden der Einfluss einer Variation des Substitutionsmusters der Alkylreste auf das Mesophasenverhalten untersucht werden.

4.2.3 Einfluss einer Variation des Substitutionsmusters der Benzoselenadiazole E

Verbindung **E3^{10/(3,5)2¹}** (Abb. 4.2.5) trägt im Vergleich zu Verbindung **E3¹⁰/2¹** zwei OMe-Gruppen in 3- und 5-Position und bildet beim Heizen bei einer Temperatur $T = 150\text{ °C}$ eine Textur mit doppelbrechenden und optisch isotropen Bereichen aus. Diese bleibt bis zur Klärtemperatur $T = 161\text{ °C}$ unverändert erhalten. Eine anschließende Abkühlung aus dem isotrop flüssigen Zustand führt bei $T = 159\text{ °C}$ zu einer Rückbildung der Textur, welche auf eine SmA-Phase schließen lässt (Abb. 4.2.5b). Bei weiterer Absenkung der Temperatur kann bei $T = 126\text{ °C}$ das Wachsen einer kubischen Phase beobachtet werden (Abb. 4.2.5c). Allerdings ist diese Beobachtung nicht immer reproduzierbar und es kann in manchen Fällen eine direkte Kristallisation aus der LC-Phase festgestellt werden, sodass hier keine Cub-Phase in Erscheinung tritt, d. h. die Bildung der thermodynamisch stabilen Cub-Phase ist kinetisch gehemmt (Abb. 4.2.5d).

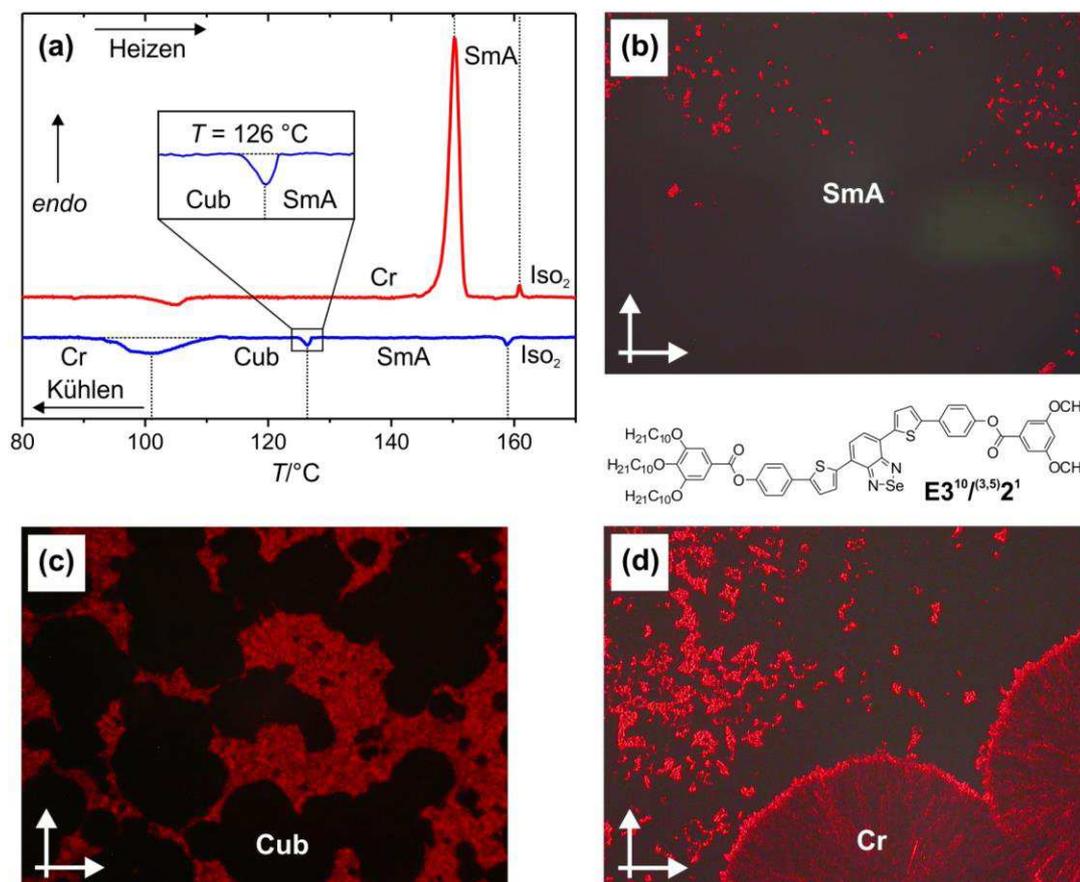


Abbildung 4.2.5 Charakterisierung des Benzoselenadiazols **E3^{10/(3,5)2¹}**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b–c) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen zwischen gekreuzten Polarisatoren beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (b) Aufnahme der SmA-Phase bei $T = 159\text{ °C}$. (c) SmA–Cub–Übergang bei $T = 126\text{ °C}$. (d) Direkter SmA–Cr–Übergang; hier kann keine Cub-Phase beobachtet werden.

DSC-Untersuchungen bestätigen die Beobachtungen (Abb. 4.2.5a). Im Heizen sind hier die Umwandlungen für die Cr–SmA- und den SmA–Iso₂-Übergang festzustellen. In der

Kühlkurve findet man neben den korrespondierenden Übergängen einen weiteren Exotherm bei $T = 126\text{ °C}$, welcher der SmA–Cub-Umwandlung zuzuordnen ist. Allerdings entfällt dieser in einigen Kühlkurven, was auf einen direkten SmA–Cr-Übergang hindeutet. Der Kristallisationspeak erstreckt sich wie für alle Benzoselenadiazole über einen sehr breiten Temperaturbereich mit einem Maximum bei $T \sim 100\text{ °C}$. Weiter wurde die Verbindung röntgenographisch untersucht. Hier konnte die Existenz einer SmA-Phase bestätigt werden, wobei der ermittelte Schichtabstand $d = 4.9\text{ nm}$ der maximalen Moleküllänge $L_{\max} \sim 4.9\text{ nm}$ entspricht. Anstelle der kubischen Phase wurde allerdings die direkte Kristallisation festgestellt.

Eine Abänderung von einem 3,4- zu einem 3,5-Substitutionsmuster begünstigt demnach tendenziell die Bildung von kubischen Phasen. Die Klärtemperatur für den LC–Iso₂-Übergang wird dabei um $\sim 70\text{ °C}$ stark herabgesetzt, was der Entwicklung bei den analog substituierten Bithiophenen **A3¹⁰/2¹** und **A3¹⁰/(3,5)2¹** entspricht.

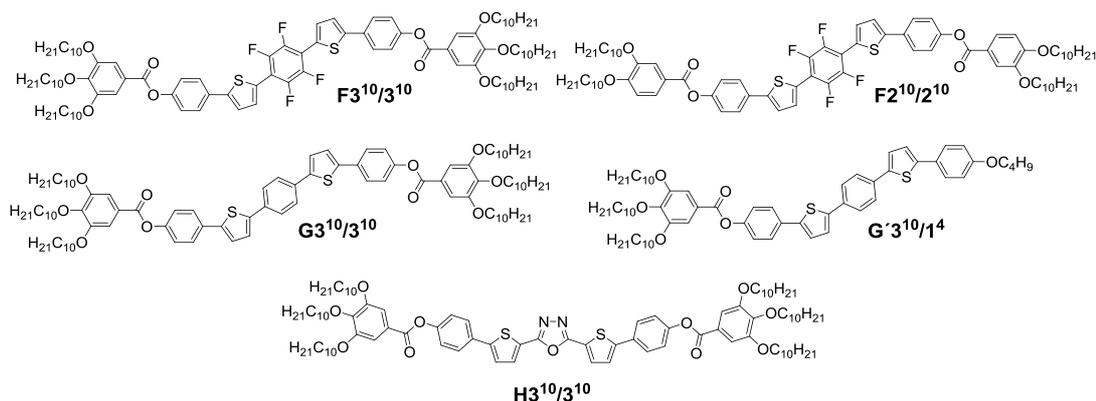
Verbindung **E3¹⁰/(3)1¹⁰** besitzt am weniger substituierten Ende eine einzelne Decyloxykette in 3-Position und zeigt beim Heizen bei einer Temperatur $T = 137\text{ °C}$ einen direkten Übergang aus dem kristallinen in den isotrop flüssigen Zustand. Das anschließende Abkühlen aus der isotropen Schmelze (Iso₂) führt bei einer Temperatur $T = 120\text{ °C}$ zur Ausbildung einer kubischen Phase, welche jedoch nicht näher untersucht wurde (Cub). Eine weitere Temperaturerniedrigung führt zur Kristallisation der Verbindung bei $T \sim 100\text{ °C}$.

Die Variation der langen OC₁₀-Kette von einer 4- zu einer 3-Substitution verringert somit die Stabilität der kubischen Phase erheblich. Während diese in Verbindung **E3¹⁰/1¹⁰** enantiotrop auftritt, wird sie in Verbindung **E3¹⁰/(3)1¹⁰** lediglich monotrop in einem Temperaturbereich von $\sim 20\text{ °C}$ ausgebildet. Die Umwandlungstemperaturen werden dabei um $\sim 80\text{ °C}$ drastisch reduziert. Somit entspricht diese Entwicklung den Beobachtungen der analogen Bithiophene **A3¹⁰/1¹⁰** und **A3¹⁰/(3)1¹⁰**. Insgesamt führt eine Substitution in 3-Position zu keiner Optimierung des Phasenverhaltens.

4.3 Weitere Variationen des π -konjugierten Grundgerüsts

Zur Erzeugung weiterer für Ladungstransporte geeignete Verbindungen mit einem ausgedehnten π -System und bikontinuierlich kubischen Mesophasen wurden Elektronendonorbauusteine wie Benzol (**G**) und Akzeptoreinheiten wie Tetrafluorbenzol (**F**) oder 1,3,4-Oxadiazol (**H**) als zentrale Einheiten zwischen beiden Thiophenringe der Bithiophene **A/B** eingebaut (Tab. 4.3).

Tabelle 4.3 Strukturen und Phasenumwandlungstemperaturen der Verbindungen der Serien **F–H**.^a



Verbindung	$T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
F3¹⁰/3¹⁰	H2: Cr 139 [72.8] Iso ₂
F2¹⁰/2¹⁰	H2: Cr 182 [52.7] SmC 211 [4.0] N 219 [1.1] Iso ₂
G3¹⁰/1⁴	H1: Cr 184 [6.3] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 209 [3.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 200 [-2.6] Cub/ <i>Ia</i> $\bar{3}d$ 175 [-5.2] Cr
G3¹⁰/3¹⁰	H2: Cr 132 [47.7] Col _{hex} 156 [3.4] Iso ₂
H3¹⁰/3¹⁰	H2: Cr 120 [25.2] Col _{hex} 143 [4.5] Iso ₂

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten (K1) DSC-Kühlkurve (K₂; 10 K/min).

Für die tetrafluorsubstituierte, sechskettige Verbindung **F3¹⁰/3¹⁰** wird keinerlei Mesophase beobachtet. Hingegen werden von den beiden anderen hexakatenaren Verbindungen **G3¹⁰/3¹⁰** und **H3¹⁰/3¹⁰** mit einer analogen Substitution an beiden Molekülenden, jedoch mit einem zentralen Benzen- bzw. Oxadiazolring ausgestattet, kolumnare LC-Phasen gebildet. Beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze kann jeweils die Ausbildung von durch doppelbrechende Sphärolithe und optisch isotrope Bereiche gekennzeichnete Texturen beobachtet werden, die bis zur Kristallisation der Verbindungen unverändert erhalten bleiben (Abb. 4.3.1). Die Texturen belegen die Uniaxialität dieser kolumnaren Phasen, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf hexagonal kolumnare Phasen schließen lässt.

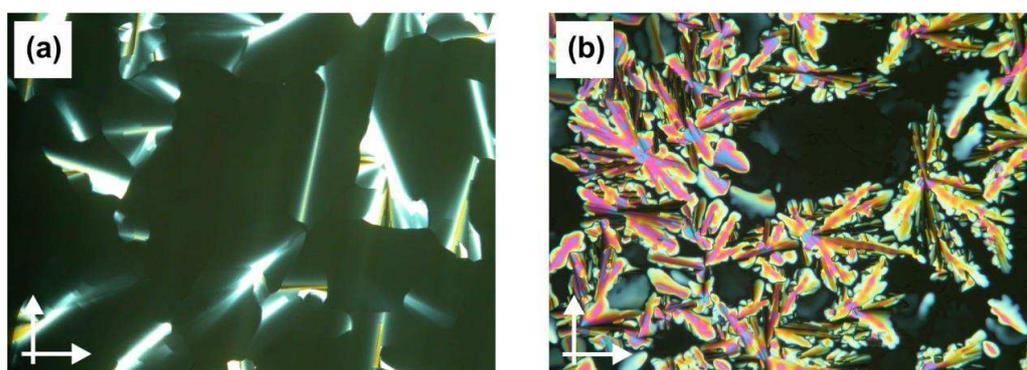


Abbildung 4.3.1 Texturen kolumnarer Phasen hexakaterer Verbindungen nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit. (a) Verbindung $G3^{10}/3^{10}$ bei $T = 142$ °C und (b) Verbindung $H3^{10}/3^{10}$ bei $T = 125$ °C.

Somit bilden außer $F3^{10}/3^{10}$ alle sechskettigen Verbindungen enantiotrope kolumnare LC-Phasen aus (Abb. 4.3.2). Dabei zeigt das Benzosenadiazol $E3^{10}/3^{10}$ bei gleicher Länge der rigiden Einheit den mit Abstand breitesten Existenzbereich und die größte Stabilität der Mesophase. Das Benzolderivat $G3^{10}/3^{10}$ weist einen hierzu stark verkleinerten Existenzbereich der Col-Phase auf, wobei der Schmelzpunkt gegenüber $E3^{10}/3^{10}$, genau wie für $F3^{10}/3^{10}$, um ca. 40 °C stark erhöht ist. Der Verlust der mesomorphen Eigenschaften für die Tetrafluorverbindung könnte auf den erhöhten sterischen Anspruch der Fluoratome auf beiden Seiten des Moleküls zurückzuführen sein. Allerdings könnte der hohe Schmelzpunkt und die starke Tendenz zur Kristallisation ($T \sim 130$ °C) die Beobachtung einer LC-Phase verhindern. Ausschlaggebend für die geringe Phasenstabilität des Oxadiazols $H3^{10}/3^{10}$ könnte die um $\sim 135^\circ$ geknickte zentrale Einheit sein, wodurch das Molekül seine stäbchenförmige Gestalt verliert.

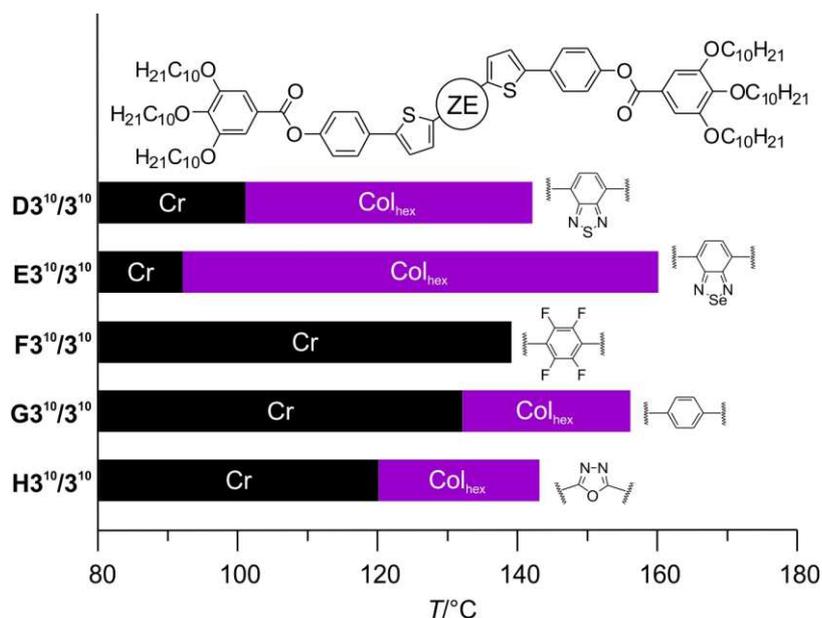


Abbildung 4.3.2 Phasenumwandlungstemperaturen hexakaterer Verbindungen $X3^{10}/3^{10}$.

Um bikontinuierlich kubische Phase zu erhalten, wurden die tetrakatenaren Verbindungen **F2¹⁰/2¹⁰** (Abb. 4.3.3) und **G'3¹⁰/1⁴** (Abb. 4.3.4) mit nur vier Alkylketten synthetisiert und charakterisiert.

Für die vierkettige Verbindung **F2¹⁰/2¹⁰** mit einer zentralen Tetrafluorphenyleinheit werden eine nematische und eine SmC-Phase gefunden (Abb. 4.3.3). Somit bewirkt bei den Tetrafluorderivaten eine Verringerung der Anzahl terminaler Ketten von sechs (**F3¹⁰/3¹⁰**) auf vier das Auftreten flüssigkristallinen Verhaltens. Allerdings handelt es sich, wie auch bei vergleichbaren Bithiophenen (**A2¹⁰/1¹⁰** und **A2¹⁰/2¹⁰**) lediglich um smektische und nematische Phasen (Abb. 4.3.3d).

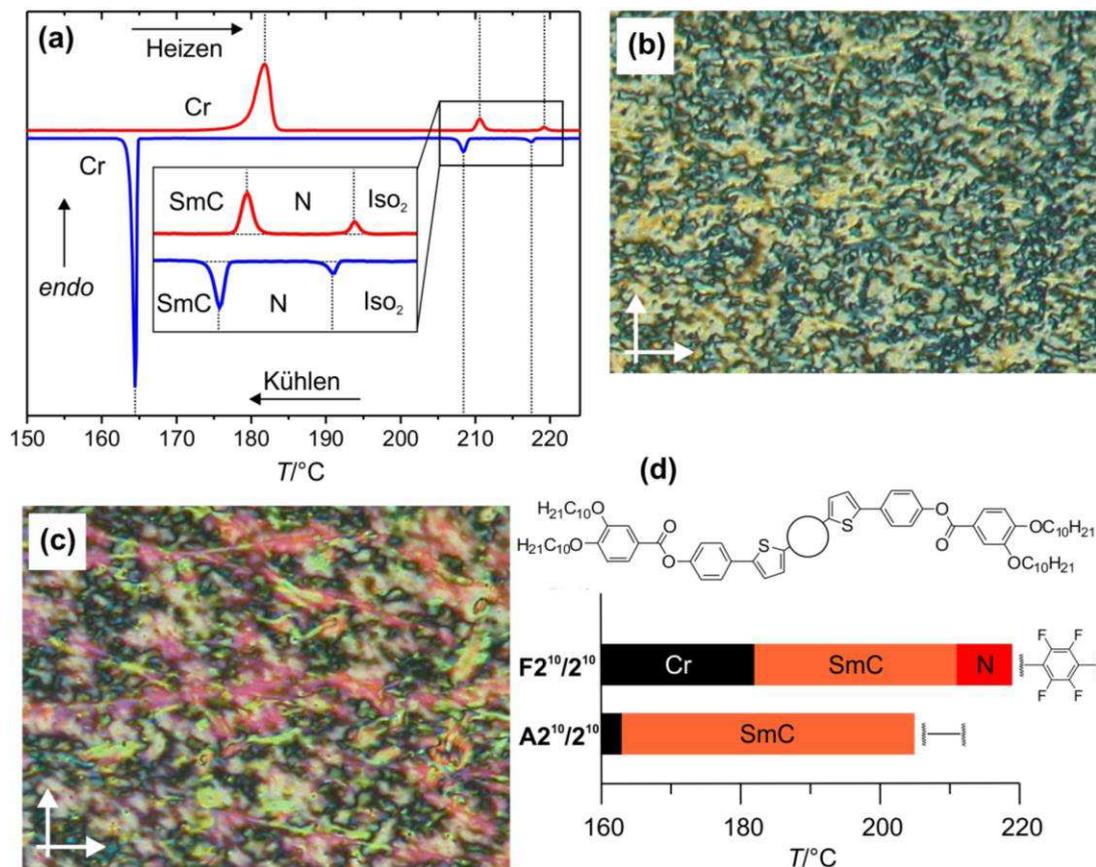


Abbildung 4.3.3 Charakterisierung der Verbindung **F2¹⁰/2¹⁰**. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve. (b,c) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit. (b) Textur der LC2-Phase (vermutlich N) bei $T = 218$ °C. (c) Textur aus Schlieren und Fächern der LC1-Phase (vermutlich SmC) bei $T = 208$ °C. (d) Effekt einer zentralen Tetrafluorbenzoleinheit auf die Phasenumwandlungstemperaturen tetrakatenarer Moleküle.

Die Einführung von zentralen Akzeptoreinheiten bewirkt eine Verringerung der Elektronendichte in den beiden benachbarten Thiophenringen. Somit ist hier die Reaktivität in 2-Position gegenüber Elektrophilen stark vermindert und eine Bromierung mit NBS erschwert. Aufgrund dessen wurden für die Verbindungsklassen **F** und **H** nur symmetrische Moleküle dargestellt (siehe hierzu Kapitel 2).

Die unsymmetrische Verbindung $G'3^{10}/1^4$ mit einem zentralen Benzolring (Abb. 4.3.4) weist im Temperaturbereich zwischen 184 °C und 209 °C eine achirale kubische Phase auf. Das Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso₂) führt bei $T = 200$ °C zur Rückbildung der kubische Phase, die bis $T = 175$ °C erhalten bleibt. Bei dieser Temperatur kommt es zu einer schlagartigen Ausbildung einer stark doppelbrechenden Textur, wie sie bereits für vergleichbare Verbindungen mit Thiophenkernen gefunden wurde (M₅; $A'3^{10}/1^4$, C2, C3), jedoch kann in diesem Fall auch die sofort einsetzende Kristallisation beobachtet werden. Aufgrund der hohen Umwandlungstemperaturen und raschen Kristallisation konnten keine Röntgenbeugungs-experimente durchgeführt werden. Die Abwesenheit chiraler Domänen legt allerdings die Ausbildung einer $Ia\bar{3}d$ -Phase nahe.

Der Vergleich der Verbindungen $X'3^{10}/1^4$ zeigt den Einfluss des aromatischen Molekülteils auf das Mesophasenverhalten (Abb. 4.3.4). So bewirkt der Einschub einer zentralen Benzeneinheit ($G'3^{10}/1^4$) zwischen die beiden Thiophenringe der Verbindung $A'3^{10}/1^4$ eine signifikante Mesophasenstabilisierung. Hingegen führt eine verstärkte laterale Ausdehnung in den Verbindungen $D'3^{10}/1^4$ und $E'3^{10}/1^4$ im Vergleich zu $G'3^{10}/1^4$ mit gleicher Länge des rigiden Segments zu einer Mesophasendestabilisierung und der Bildung von Schichtstrukturen anstelle von kubischen Phasen.

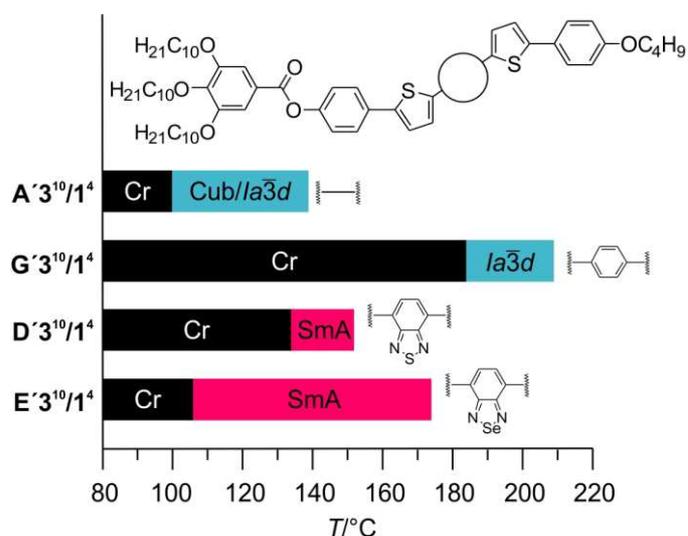


Abbildung 4.3.4 Einfluss des konjugierten π -Systems auf die Phasenumwandlungstemperaturen butyloxy-substituierter tetrakatenarer Verbindungen.

4.4 Eigenschaften der Biphenyle I

Die Verbindungen **I1–I4** (Tab. 4.4) wurden zu Vergleichszwecken synthetisiert, um die Allgemeingültigkeit der dynamischen chiralen Segregation, die zur Ausbildung der Konglomeratphasen $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ und $\text{Iso}_1^{[*]}$ führt (s. Kap. 5), zu belegen.

Tabelle 4.4 Phasenumwandlungstemperaturen und Gitterparameter der Verbindungen **I1–I4**.^a

Verbindung	R	$T/^\circ\text{C}$ [ΔH / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a_{cub}/nm
I1		H2: Cr 73 [21.4] Iso ₂ K1: Iso ₂ 65 [0.1] Iso ₁ ^[*] 50 [32.6] Cr	
I2		H2: Cr 72 [61.4] Iso ₂ K1: Iso ₂ 72 [0.2] Iso ₁ ^[*] 52 [0.2] Cr'	
I3		H2: Cr 78 [55.7] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 162 [2.2] Iso ₂ K1: Iso ₂ 159 [0.2] Iso ₁ ^[*] 153 [1.4] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$	16.3
I4		H1: Cr 78 [35.5] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ 153 [1.7] Iso ₂ K1: Iso ₂ 152 [0.7] Iso ₁ ^[*] 143 [0.8] $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$	15.7

^aAngegeben sind die Werte der Peaktemperaturen der ersten (H1) oder zweiten DSC-Heiz- (H2) bzw. ersten DSC-Kühlkurve (K1; 10 K/min).

Die beiden Biphenylbisbenzoate **I1** und **I2** weisen keine flüssigkristallinen Phasen auf. Allerdings findet man in beiden Fällen beim Kühlen einen Iso₂–Iso₁^[*]-Übergang, bevor die Kristallisation eintritt (Abb. 4.4a–c). Die durchgeführten differentialkalorimetrischen Messungen bestätigen die Beobachtungen. In der jeweiligen DSC-Kühlkurve ist ein breiter exothermer Umwandelungspeak von geringer Enthalpie bei $T = 65^\circ\text{C}$ (**I1**) bzw. $T = 72^\circ\text{C}$ (**I2**) festzustellen (Abb. 4.4a).

Die beiden verlängerten Biphenylderivate **I3** und **I4** bilden beim Heizen beim Übergang aus dem kristallinen Zustand eine chirale $\text{Im}\bar{3}m$ -Phase aus. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einem direkten Übergang in die achirale Flüssigkeit Iso₂. Die Abkühlung aus dieser isotrop flüssigen Phase führt zunächst zur Bildung der chiralen Flüssigkeit Iso₁^[*] und anschließend zur Ausbildung der kubischen Mesophase (Abb. 4.4d,e). Die DSC-Kühlkurven zeigen im Hochtemperaturbereich jeweils einen Übergang von geringer Enthalpie für die Iso₂–Iso₁^[*]-Umwandlung sowie einen scharfen Peak für die Iso₁^[*]–Cub-Umwandlung. Im Zuge röntgenographischer Untersuchungen wurden für beide Verbindungen neben einer diffusen Weitwinkelstreuung mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden. Diese lassen sich mit einem $\text{Im}\bar{3}m$ -Gitter indizieren, woraus die Gitterparameter $a_{\text{cub}} = 16.3$ für **I3** sowie $a_{\text{cub}} = 15.7$ für **I4** ermittelt wurden.

Somit tendieren die Biphenyle **I** zur chiralen Separation und bilden chirale Iso₁^[*]-Phasen. Chirale $\text{Cub}^{[*]}/\text{Im}\bar{3}m$ -Phasen werden von den hier untersuchten tetrakatenaren Molekülen nur dann ausgebildet, wenn sie mindestens fünf Benzenringe enthalten, obwohl polykatenare und

stäbchenförmige Verbindungen mit nur vier Ringen und längeren OC₁₂-Ketten kubische chirale $Im\bar{3}m$ -Phasen ausbilden können (z. B. Verbindung **1.10**, Abb. 1.4)^{12,62,i}.

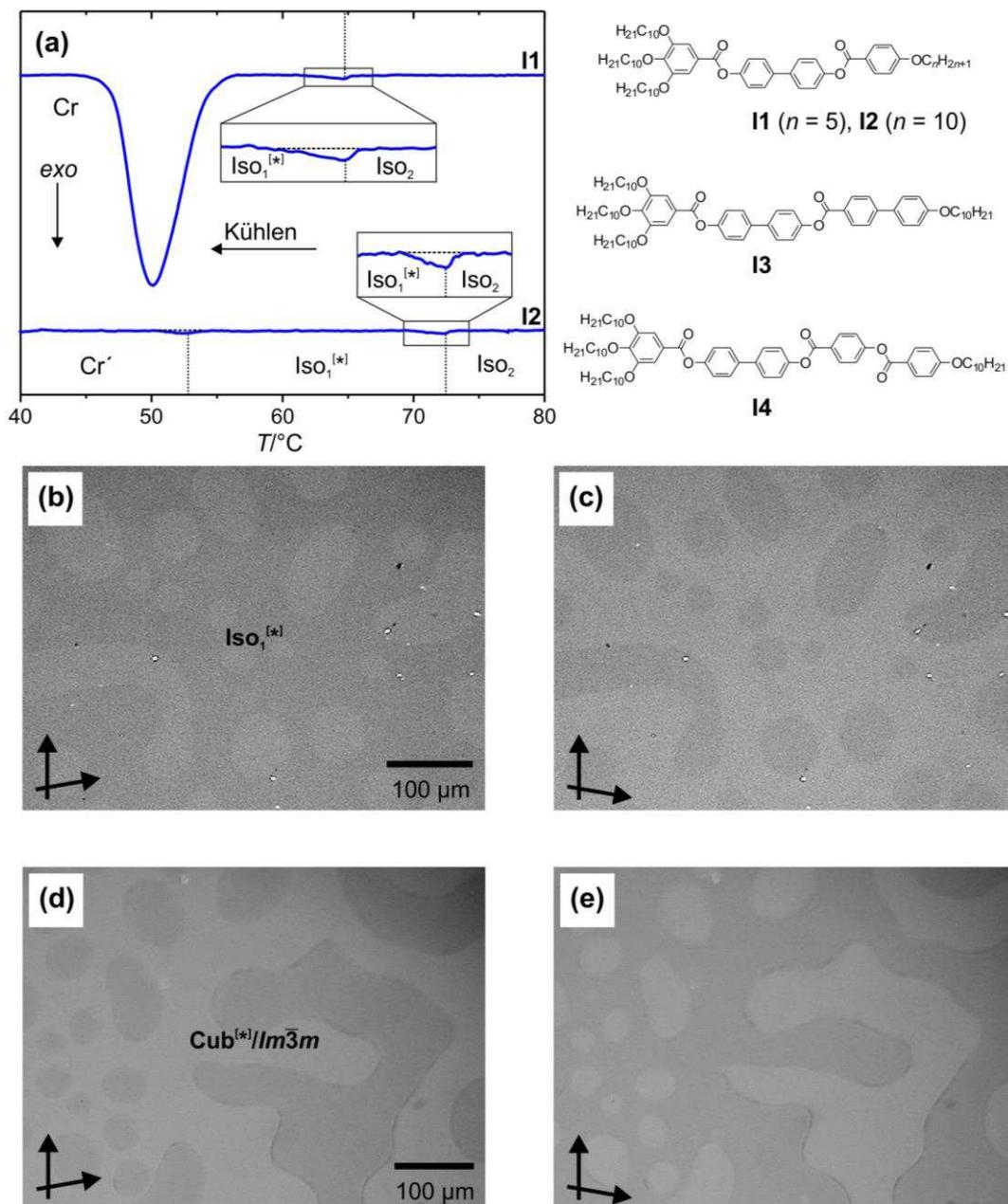


Abbildung 4.4 Chirale Separation der Biphenyle **I**. (a) Bearbeitete DSC-Kühlkurven der Verbindungen **I1** und **I2**. Der Übergang Iso₂–Iso₁^[*] wird durch einen Exotherm von geringer Enthalpie angezeigt. (b,c) Aufnahmen der Iso₁^[*]-Phase von Verbindung **I2** bei $T = 60$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase. (d,e) Chirale $Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung **I4** bei $T = 100$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso₁^[*]-Phase. Die Texturaufnahmen wurden nachträglich bearbeitet; die Kontrastunterschiede zwischen (b,c) und (d,e) widerspiegeln nicht die realen Verhältnisse.

ⁱPolykatene Verbindungen mit einer zentralen Biphenyleinheit sind bereits aus früheren Arbeiten bekannt, u. a. wurde auch eine zu Verbindung **I4** strukturanaloge homologe Reihe mit drei OC₁₂-Ketten an dem einen und einer variablen Kette am anderen Ende untersucht (OC₆ bis OC₁₀)¹². Hier wurden für alle fünf Derivate kubische Mesophasen gefunden. Details zu den hier beschriebenen Biphenylen **I2–I4** sind in der Literatur zu finden^{132,133}.

4.5 Abschlussbetrachtung

Die Variation des aromatischen Grundkörpers polykatenarer Moleküle erweitert die strukturellen Möglichkeiten zur Ausbildung bikontinuierlich kubischer Phasen. Es konnten sowohl Moleküle mit Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptoreigenschaften erhalten werden. Dabei führt der Einschub zusätzlicher Thiophenringe (**C**), einer Benzoselenadiazoleinheit (**E**) oder eines Benzolringes (**F**) zur bevorzugten Bildung achiraler Cub-Phasen ($Ia\bar{3}d$). Die Biphenyle **I** ohne Thiopheneinheit tendieren hingegen zur Bildung chiraler $Im\bar{3}m$ -Phasen. Prinzipiell wurden die Erkenntnisse aus Kapitel 3 bezüglich des Einfluss der Länge, Anzahl und Verteilung der Alkylketten bestätigt. So begünstigt in allen Fällen eine unsymmetrische, kegelförmige Molekülgestalt die Ausbildung von Cub-Phasen. Eine Substitution in 4-Position stabilisiert, analog der Erkenntnisse für die Bithiophene **A**, die kubische Phase gegenüber einer Substitution in 3-Position ($E3^{10}/1^{10}$ und $E3^{10}/(3)1^{10}$). Auf der anderen Seite wird die Gestalt des Moleküls ebenfalls durch den aromatischen Teil festgelegt. Eine erhöhte laterale Ausdehnung des aromatischen Segmentes bei konstanter Länge führt hierbei zu einer Verringerung der Aromat/Aliphath-Grenzfläche und somit zur Bildung von smektischen Phasen ($D'3^{10}/1^4$ und $E'3^{10}/1^4$) bei gleichzeitiger Verringerung der Mesophasenstabilität. Dabei konnte für die Benzoselenadiazole **E** eine signifikante Mesophasenstabilisierung gegenüber den Benzothiadiazolonen **D** festgestellt werden, was auf eine bessere Polarisierbarkeit und einer damit verbundenen Erhöhung der attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte im Falle von Se zurückzuführen ist. Eine Verlängerung der π -konjugierten Systeme führt hingegen zu einer Mesophasenstabilisierung (z. B. $G'3^{10}/1^4$ und **C2**, **C3** gegenüber $A'3^{10}/1^4$). Hingegen scheinen sich gewinkelte Zentraleinheiten wie 2,5-disubstituierte Ringe (Thiophen in **C1** und Oxadiazol in $H3^{10}/3^{10}$) prinzipiell negativ auf das mesomorphe Verhalten auszuwirken.

Spontaner Symmetriebruch

5

Als *chiral* (griech. *cheir* Hand) kann ein Molekül dann bezeichnet werden, wenn es nicht durch einfache Symmetrioperationen wie Rotation oder Translation in sein Spiegelbild überführt werden kann. Objekt und spiegelbildliches Objekt, sogenannte *Enantiomere*, besitzen identische skalare physikalische Eigenschaften, unterscheiden sich jedoch unter chiralen Einflüssen. Diese *Händigkeit* ist allen natürlichen Lebensformen gemein und resultiert aus dem Aufbau der meisten Biomoleküle aus den chiralen Bausteinen L-Aminosäuren und D-Zuckern. Als Konsequenz ist Chiralität allgegenwärtig, angefangen bei Alltagsgegenständen wie die Schere für Links- oder Rechtshänder bis hin zum Geruchs- oder Geschmackssinn. Weitreichende Auswirkungen sind bei zahlreichen Pharmazeutika festzustellen, wo oft nur eine enantiomere Form den gewünschten Effekt zeigt, die andere hingegen im besten Fall keinen, im schlimmsten Fall jedoch eine schädliche Wirkung aufweist. Das Verständnis der Ursache spontan erzeugter Homochiralität ist dabei von zentraler Bedeutung und übergeordnetem Interesse, was bei einem einzelnen chiralen Molekül beginnt und in der Ausbildung komplexer, homochiraler Strukturen gipfelt.

5.1 Chirale Erkennung

Die spontane Ausbildung homochiraler Domänen resultiert aus einer bevorzugten Aggregation einheitlich chiraler Objekte anstelle von spiegelbildlichen. In diesem *chiral self-sorting*¹⁴⁷ können chirale (konfigurativ chirale) Moleküle oder chirale Konformere achiraler Moleküle involviert sein. In diesem chiralen Selbsterkennungsprozess werden in der Regel *Konglomerate* von Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit gebildet. Im Gegensatz dazu führt die bevorzugte Aggregation von Enantiomeren entgegengesetzter Händigkeit (chirale Selbstdiskriminierung) zur Bildung von Racematen (rac. Verbindungen). Dabei gibt es bisher kein allgemeingültiges Konzept, welches es erlaubt, Moleküle zu unterscheiden, die sich bevorzugt in einer homochiralen oder racemischen Umgebung anordnen. Aus rein thermodynamischer Sicht muss bei der chiralen Segregation ein Enthalpiegewinn (ΔH) resultieren, welcher die unvorteilhaften Entropieänderungen (Mischungsentropie, konformative Einschränkungen; $T\Delta S$) überkompensieren.

Chirale Selbsterkennung im festen Zustand ist das klassische Beispiel eines spontanen *Symmetriebruchs* und geht auf die Entdeckung PASTEURS zurück, der die Kristallisation von Weinsäuresalzen in spiegelbildlichen Kristallen beobachtete¹⁴⁸ und ist heute eine häufig

angewendete Methode zur Erzeugung enantiomerenreiner Wirkstoffe. Der Symmetriebruch während der Kristallisation kann auch für achirale Moleküle beobachtet werden^{149,150}. Dabei beeinflusst die chirale Molekülkonfiguration das Verteilungsgleichgewicht chiraler Molekülkonformationen über diastereomere Wechselwirkungen. Deracemisierungen von chiralen Molekülen oder chiralen Konformeren achiraler Moleküle sind auch in supramolekularen Strukturen an Metall^{151,152}-, Graphit^{151,153}- oder Wasseroberflächen¹⁵³ sowie in dimeren, oligomeren oder polymeren Aggregaten in Lösung bekannt^{147,154,155}. Ein interessantes Feld eröffnen flüssigkristalline Materialien, die aufgrund ihrer Dynamik sensibel auf chirale Stimuli reagieren können¹⁵⁶ und einen Einblick in die molekulare Ebene chiraler Selbstassemblierung ermöglichen.

Die Verwendung von chiralen Molekülen mit fixierter Konfiguration kann zur Bildung chiraler flüssigkristalliner Phasen führen, wie beispielsweise chirale nematische (N^*) oder chirale smektische (SmC^*)¹⁵⁷. Dabei resultieren helikal verdrehte Moleküle mit einer bevorzugten Helizität, welche helikale Überstrukturen induzieren. Chiralität erzwingt somit immer einen Kompromiss aus molekularer und phasenstruktureller Ordnung was beispielsweise einer Anordnung in den flachen Schichten lamellarer Strukturen entgegenwirken kann. Ist dieser Effekt stark genug, dann können als Folge frustrierte Phasen mit stark verdrehten Strukturen erhalten werden, wie z. B. TGB-Phasen (TWist Grain Boundary) oder „blaue Phasen“¹⁵⁸. Neben diesen klassischen Beispielen zeigen auch einige achirale Moleküle die Befähigung zur chiralen Segregation in LC-Phasen. Dieses Feld der Flüssigkristallforschung wurde in erster Linie durch Moleküle mit einer gebogenen Zentraleinheit (bent-core) vorangetrieben^{159–167}. Derartige gewinkelte Mesogene können Konglomerate homochiraler Domänen ausbilden. Es werden zwei mögliche Ursachen für diese makroskopische optische Aktivität diskutiert: zum einen die Schichtchiralität, welche durch die jeweils orthogonale Kombination von polarer Richtung, Neigungsrichtung und Schichtnormalen resultiert und somit zu einer inhärenten Chiralität führt (Abb. 5.1). Zum anderen die Entmischung enantiomorpher Konformere^{168–170}. Auch hier kann die Tendenz zur Bildung verdrehter Strukturen eine Deformation der lamellaren Strukturen unterstützen¹⁷¹, was zu HNF-Phasen (Helical Nanofilament, auch B4-Phase genannt)¹⁶² oder sogenannten „dark conglomerate“-Phasen (DC)¹⁶³ führt.

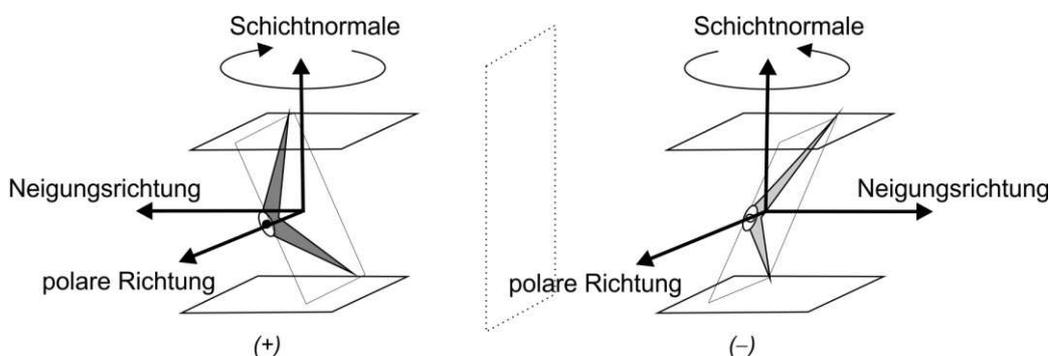


Abbildung 5.1 Schichtchiralität^{159,163}, die sich aus der Kombination von polarer Richtung, Neigungsrichtung und Schichtnormalen ergibt. Die Umkehr der Neigungsrichtung oder der polaren Richtung führt zu einer Inversion der Chiralität.

Interessanterweise können auch achirale Moleküle die Chiralität einer Phase erhöhen. So kann die Zumischung von Phenylbenzoaten zu einer Verringerung der helikalen Ganghöhe in einer N*-Phase führen¹⁵⁹. Somit scheint die Interaktion der zur helikalen Verdrillung befähigten aromatischen Segmente (Atropisomerie) für die Weitergabe und Verstärkung der chiralen Information von entscheidender Bedeutung zu sein¹⁷² (Abb. 5.2).

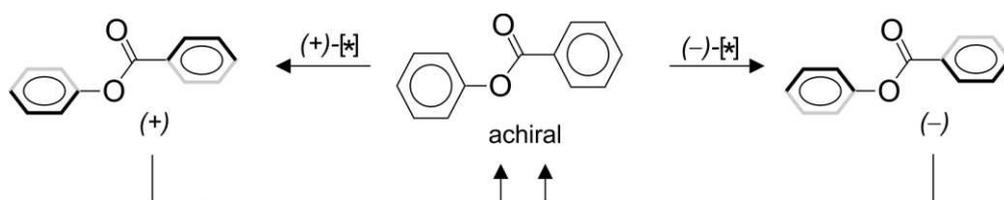


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung der Erzeugung, Weitergabe und Verstärkung chiraler Informationen.

Dabei bestimmt die räumliche Organisation der aromatischen Segmente und die Art und Weise ihrer Separation durch andere Atome oder Gruppen die Effektivität der chiralen Segregation. In lamellaren Phasen sind die Moleküle in Schichten angeordnet und durch fluide Alkylketten separiert, wodurch die Ausbildung einer helikalen Überstruktur erschwert wird. Allerdings besteht eine starke Kopplung zwischen den Schichten über die vorwiegend parallel zueinander organisierten Alkylketten. Im Gegensatz dazu kann in Kolumnen eine helikale Überstruktur sehr leicht realisiert werden, wobei die chirale Kopplung jedoch bevorzugt entlang der Säulen ermöglicht werden kann. Dagegen ist die chirale Kopplung zwischen benachbarten Helices relativ schwach. Einzig das Beispiel eines Dibenzo[*g,p*]chrysens, ein scheibenförmige Molekül mit acht terminalen Ketten, zeigt eine makroskopische Deracemisierung in einer kolumnaren Phase¹⁷³. Dabei bildet nur das Homolog mit den kürzesten Ketten diese makroskopische Chiralität aus. Möglicherweise separieren in diesem Fall die flexiblen Elemente die aromatischen Stapel nicht in dem Maße wie längere Ketten, was eine Interaktion der Helices ermöglicht und so zu einer makroskopisch chiralen Überstruktur führt^{173,i}.

In bikontinuierlich kubischen Mesophasen können Helices hingegen in 3D-Netzwerken verknüpft vorliegen und es besteht somit prinzipiell die Möglichkeit einer Homochiralität innerhalb dieser Netzwerke. Diese Überlegung wird zum einen durch das einzige bekannte Beispiel einer chiralen Segregation in einer kubischen Mesophase unbekannter Struktur von KISHIKAWA et al.⁴⁹ (Abschnitt 1.2) und zum anderen durch die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen aus den Kapiteln 3 und 4 gestützt¹³². Zusammen mit den Beobachtungen der Bildung einer fluiden Konglomeratstruktur in isotropen Flüssigkeiten¹³³ kann somit der Diskussion um chirale Separationsprozesse auf molekularer Ebene neue Impulse verliehen werden.

ⁱDie Weitergabe chiraler Informationen zwischen π -Systemen infolge einer chiralen Kopplung der Aromaten erinnert somit an die phasenabhängige Beweglichkeit von Ladungsträgern entlang geordneter π -Stapel (Abb. 1.10).

5.2 Dynamischer Symmetriebruch in isotropen Flüssigkeiten und bikontinuierlich kubischen Mesophasen

Die oben diskutierten Beispiele spontanen Symmetriebruchs erfolgten in hochgeordneten Strukturen. Dagegen war Spiegelsymmetriebruch in isotropen Flüssigkeiten bisher nicht bekannt. Jedoch leitete TOXVAERD die Möglichkeit einer derartigen Separierung enantiomorpher Spezies aus Monte-Carlo-Simulationen ab und interpretierte sie auf Basis thermodynamischer und kinetischer Aspekte¹⁷⁴. Ersterer umfasst die allgemeine Bedingung für einen freiwillig ablaufenden, exergonischen Prozess $\Delta_{cd}G < 0$ (cd = chirale Diskriminierung), der zweite Punkt setzt eine Möglichkeit zur Isomerisierung zwischen den beiden enantiomorphen Formen voraus (Abb. 5.3). Dieses Prinzip ist bereits in dynamischen Kristall-Lösungs-Systemen bekannt^{150,175}. Ausgehend von einer Mischung aus enantiomorphen Kristallen kann durch eine ständige Racemisierung in der gesättigten Lösung und Rekristallisation einheitliche Chiralität der Kristalle (z. B. NaOCl₃) erzeugt werden. Hier werden sowohl die OSTWALD-Reifung als auch ein nichtlinearer Autokatalysezyklus als mögliche Ursache für die entstehende Homochiralität diskutiert^{150,175}.

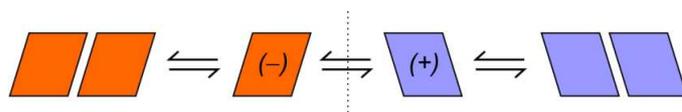


Abbildung 5.3 Die Möglichkeit zur Isomerisierung zwischen zwei enantiomorphen Formen eines Moleküls oder einer Anordnung im Raum führt zu einem dynamischen System, in dem Symmetriebruch und schließlich auch komplette Homochiralität möglich ist.

Die Konkurrenzsituation zur Bildung homochiraler Aggregate ist in jedem Fall das heterochirale Gegenstück. Dabei muss für einen exergonischen Prozess einer enantioselektiven Ordnung der Enthalpieterm $\Delta_{cd}H (< 0)$ die negativen Beiträge der Entropie $\Delta_{cd}S (< 0)$ überkompensieren (Gleichung 1). Betrachten wir ein System aus Molekülen, die genau zwei unterschiedliche Zustände annehmen können, so ergibt sich die unvorteilhafte Entropie aus der negativen idealen Mischungsentropie ($\Delta_{cd}S = -\Delta_mS$, $\Delta_mS > 0$), die sich für diesen Fall bei Raumtemperatur zu $RT \ln(2) \approx 2$ kJ/mol berechnen lässt¹⁷⁶. In dem vereinfachten Fall aus Abbildung 5.3 müsste demnach die Enthalpie $\Delta_{cd}H$, die sich als attraktiver Beitrag aus einer Packung gleicher Moleküle (Δ_fH_{enant}) gegenüber einer racemischen Aggregation (Δ_fH_{rac}) ergibt, den Wert der Mischungsentropie mehr als ausgleichen (Gleichung 1). Da bei chiralen Segregationen eine dichtere Packung erzielt wird, kommt für komplexere Moleküle eine eingeschränkte konformative Mobilität in dieser dichteren Packung ($\Delta_{konf}S > 0$) hinzu, sodass Gleichung 1 näher spezifiziert werden kann (Gleichung 2).

$$\Delta_{cd}G = \Delta_{cd}H - T\Delta_{cd}S = \Delta_{cd}H + T\Delta_mS < 0 \quad (1)$$

$$\Delta_{cd}H = \Delta_fH_{enant} - \Delta_fH_{rac} < T\Delta_{cd}S \approx -T(\Delta_mS + \Delta_{konf}S) \quad (2)$$

In Anbetracht dieser Überlegungen sollte ein Symmetriebruch im kristallinen Zustand wesentlich wahrscheinlicher sein als im isotrop flüssigen Zustand, sodass lediglich für wenige Moleküle eine Möglichkeit zur spontanen Deracemisierung in konzentrierter Lösung theoretisch vorausgesagt wurde^{176,177}. Umso erstaunlicher sind die Ergebnisse, die während dieser Arbeit für polykatenare Verbindungen erhalten wurden, da hier Moleküle in einer Flüssigkeit homochirale Bereichen ausbilden (Iso₁^[*], Kapitel 3 und 4).

Verbindung **A3⁶/1⁶** bildet eine enantiotrope Flüssigkeit mit Konglomeratstruktur aus¹³³. Beim Heizen aus der viskosen achiralen kubischen Mesophase mit $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie kann unter Verwendung eines aus der 90°-Stellung herausgedrehten Analysators bei Temperierung bei $T = 205$ °C zunächst das langsame Wachsen kleiner chiraler Domänen beobachtet werden, die während dieser Cub–Iso₁^[*]-Umwandlung zu größeren Arealen aggregieren, wobei die Probe einen fluiden Charakter beibehält. Dieser kann durch das schnelle Fließen der Probe und durch die Bewegung von Luftblasen belegt werden. Eine weitere Temperaturerhöhung führt bei $T = 213$ °C zu einem Übergang in der flüssigen Phase^{178,179}, bei der die achirale Flüssigkeit Iso₂ ausgebildet wird. Bei erneuter Abkühlung kann unter einer spinodalen Entmischung die Rückbildung der Iso₁^[*]-Phase beobachtet werden (Abb. 5.4c). Auch hier dient das Polarisationsmikroskop als Polarimeter, was es ermöglicht, durch Rotation mit und gegen den Uhrzeigersinn die makroskopische Homochiralität nachzuweisen. Dabei erscheinen die chiralen Domänen in ihrer Helligkeit invertiert (Abb. 5.4a,b).

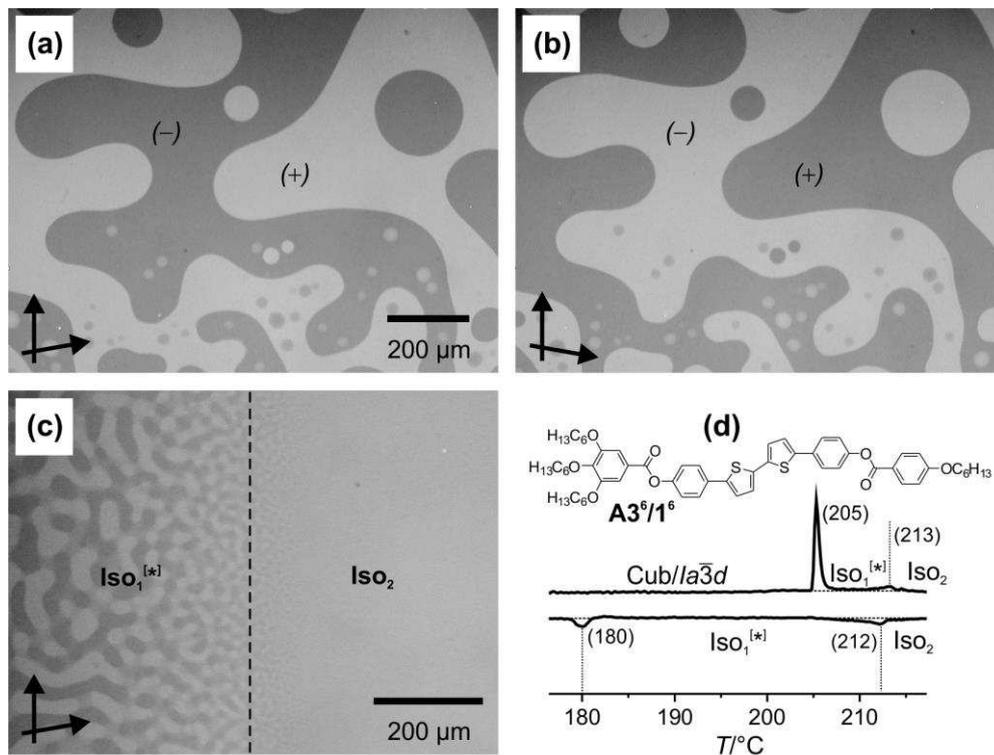


Abbildung 5.4 Chirale Flüssigkeit Iso₁^[*] der tetrakatenaren Verbindung **A3⁶/1⁶**. (a,b) Konglomeratstruktur der Iso₁^[*]-Phase der Verbindung bei $T = 200$ °C nach dem Abkühlen aus der achiralen Iso₂-Phase. Eine Rotation des Analysators (a) gegen und (b) mit dem Uhrzeigersinn führt zur Invertierung der Helligkeit der Domänen. (c) Iso₂–Iso₁^[*]-Übergang beim Abkühlen der Verbindung bei $T = 212$ °C. (d) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurve im Temperaturbereich von 190 °C bis 215 °C.

Eine weitere Möglichkeit zur Feststellung der einheitlich chiralen Bereiche ist das Ausnutzen des Zirkulardichroismus (circular dichroism, CD) der optisch aktiven Domänen. So zeigt das CD-Spektrum des vergleichbaren Bithiophens **A3¹⁰/1⁶** in der Iso₁^[*]-Phase ein Signal mit zwei Maxima, während diese in der achiralen Iso₂-Phase fehlen (Abb. 5.5b)ⁱ. Der Wendepunkt der Kurve bei $\lambda \sim 375$ nm entspricht dabei dem UV-Absorptionsmaximum der 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Einheit, die somit als der chirale Chromophor aufgefasst werden kannⁱⁱ. Zur Klärung struktureller Merkmale dieser isotrop flüssigen Phasen wurden in beiden Flüssigkeiten Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Diese liefern sowohl für die Iso₂- als auch für die Iso₁^[*]-Phase im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung bei $d = 0.47$ nm, was eine Nahordnung der Moleküle belegt. Im Kleinwinkelbereich ist eine weniger diffuse Streuung, wenngleich kein scharfer BRAGG-Peak, bei $d = 4.4$ nm auszumachen, welche aus dem Vorhandensein einer lokalen Struktur herrührt. Für die tetrakatenare Verbindung **I2** konnte gezeigt werden, dass diese Streuung mit abnehmender Temperatur kontinuierlich intensiver wird, jedoch am Iso₂–Iso₁^[*]-Übergang keine sprunghafte Veränderung festgestellt werden kann, sodass infolge der Temperaturniedrigung eine stetige Vergrößerung der Korrelationslänge der lokalen Strukturen resultiert (Abb. 5.5c).

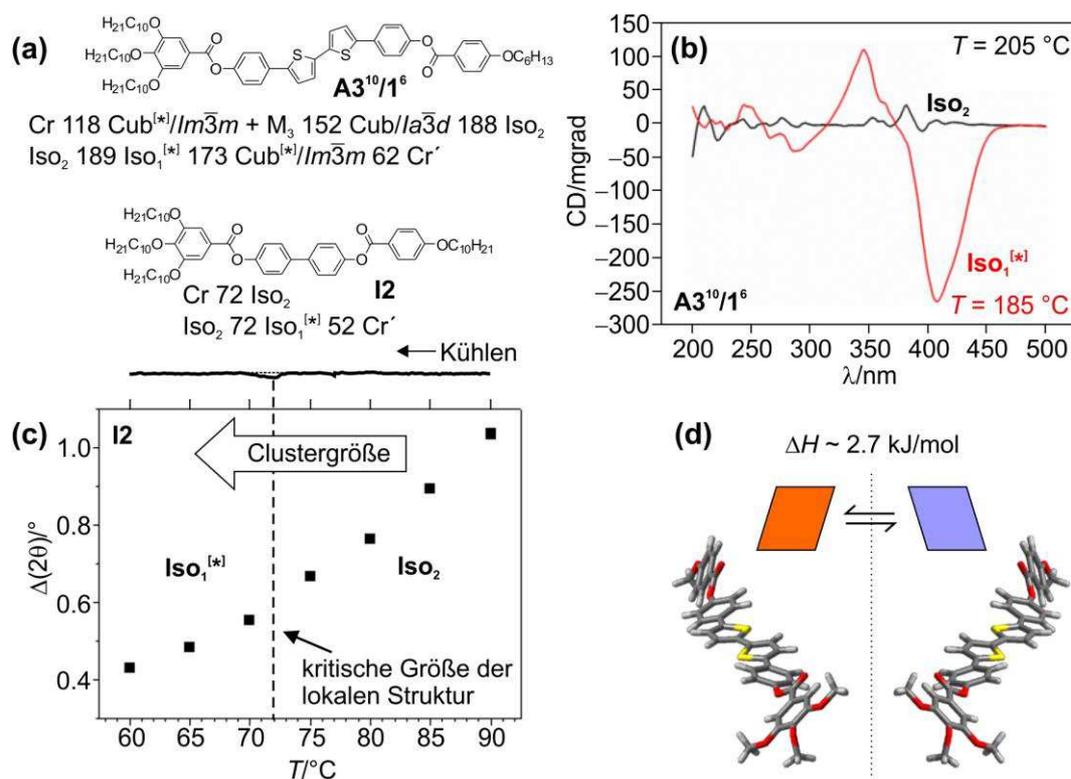


Abbildung 5.5 Charakterisierung chiraler Iso₁^[*]-Phasen. (a) Strukturen und Umwandlungstemperaturen der Verbindungen **A3¹⁰/1⁶** und **I2**. (b) CD-Spektrum der Verbindung **A3¹⁰/1⁶**; das scharfe Signal in der Iso₁^[*]-Phase belegt die makroskopische Chiralität. (c) Die temperaturabhängige Veränderung der Halbwertsbreite der Kleinwinkelstreuung für Verbindung **I2** belegt das kontinuierliche Wachstum einer lokalen Struktur¹³³. (d) Spiegelbildliche, energieminierte Konformere einer methoxysubstituierten Modellverbindung¹³³.

ⁱDie CD-Messungen wurden an der Diamond Light Source durchgeführt. Für weitere Details siehe Ref.¹³².

ⁱⁱSiehe hierzu das UV/Vis-Spektrum der vergleichbaren Verbindung **A2¹⁰/1¹⁰** in Abbildung 6 im nächsten Kapitel sowie die Ausführungen zu Verbindung **A3¹⁰/3¹** in Ref.¹³².

Es handelt sich somit um Flüssigkeiten mit lokaler Clusterstruktur, wie sie auch aus Flüssigkeiten einfacher Moleküle wie Wasser oder Alkoholen bekannt sind¹⁸⁰. Unter Berücksichtigung aller Aspekte können die beobachteten Phänomene wie folgt erklärt werden. Das betrachtete vierkettige Molekül **A3⁶/I⁶** besitzt in der energetisch niedrigsten Konformation eine nicht-planare Geometrie, woraus spiegelbildliche Konformationen resultieren (Abb. 5.5d). Aufgrund einer sehr geringen Energiebarriere zwischen diesen enantiomorphen Konformationen ($\Delta H \sim 2.7$ kJ/mol) ist das Molekül unter achiralen Bedingungen optisch inaktiv. Die spiegelbildlichen Konformationen stehen in einem ständigen Gleichgewicht, tendieren jedoch augenscheinlich zur homochiralen Segregation infolge eines attraktiven Beitrages $\Delta_{cd}H$ aufgrund einer dichteren Packung homochiraler Konformere. Weiterhin befinden sich die Moleküle in geordneten lokalen Aggregaten, die diese Flüssigkeiten, sowohl Iso₂ als auch Iso₁^[*], infolge ihrer Cybotaxizität aufweisen. So sind hier keine idealen Flüssigkeiten anzunehmen, sodass die Moleküle im Mittel aufgrund der Vororganisation in ihrer Beweglichkeit im Vergleich zu einer idealen Flüssigkeit zu einem gewissen Grad eingeschränkt sind, wodurch der negative Beitrag $\Delta_{cd}S$ sinkt. Als Folge dessen kann bei Erreichen einer bestimmten Temperatur (212 °C für **A3⁶/I⁶**) respektive einer kritischen Clustergröße ($\sim 25\text{--}30$ nm für **A3⁶/I⁶**, Ref.¹³³) der Enthalpiegewinn die Entropieänderung überkompensieren. An dieser Stelle verwundert es somit nicht, dass die chiralen Flüssigkeiten der polykatenaren Verbindungen oft neben bikontinuierlich kubischen Mesophasen zu beobachten sind, da in Nachbarschaft zu diesen die lokale Ordnung innerhalb der Flüssigkeit erhöht ist und der Einfluss der unvorteilhaften Entropiebeiträge besser kompensiert werden kann. Die gekrümmten Minimalflächen fordern und fördern verdrillte Strukturen, wie sie als Fragmente in einer Iso₁^[*]-Phase vorzuliegen scheinen. Moleküle, die befähigt sind derartige 3D-Strukturen auszubilden, vereinen somit die strukturellen Voraussetzungen zur Bildung chiraler Überstrukturen, sodass Iso₁^[*]-Phasen bevorzugt in der Umgebung frustrierter LC-Strukturen ausgebildet werden können¹⁵⁸. So sind bereits für die homologen Verbindungen der Serie ANBC-*n* mit $n > 10$ (Abb. 1.4) enantiotrope Iso₁-Phasen dokumentiert^{35,181}. Für eine genauere Untersuchung wurden die Verbindungen mit $n = 16, 18, 20$ nachsynthetisiert³¹ und polarisationsmikroskopisch untersucht. Jedoch konnte keine makroskopische Chiralität festgestellt werden¹. Aufgrund fehlender makroskopischer Chiralität ist für solche Fälle die Bezeichnung Iso₁ zutreffend. Hingegen zeigt das Biphenyl **I2** nur schwer sichtbare chirale Domänen (Abb. 4.4), wodurch die Tendenz zur chiralen Segregation scheinbar in einem direkten Zusammenhang mit der Größe des aromatischen Segmentes zu stehen scheint. Der kurze Biphenylkern der ANBC-Homologe ist demnach nicht befähigt die zwingend notwendigen chiralen Überstrukturen zu stabilisieren, wodurch

¹An dieser Stelle soll auch auf die Möglichkeit lediglich sehr kleiner, visuell nicht detektierbarer Domänen hingewiesen werden. Allerdings weisen die scharfkantigen Grenzen der chiralen Domänen in der Cub^[*]/*Im* $\bar{3}m$ -Phase der Verbindung ANBC-20 nach dem Abkühlen aus der Iso₁-Phase eher darauf hin, dass hier tatsächlich keine chirale Separation in der Iso₁-Phase auftritt (siehe hierzu die Diskussion über bikontinuierlich kubische Phasen weiter hinten in diesem Abschnitt, insbesondere Abb. 5.10d–g und im Vergleich die Texturbilder der Biphenylcarbonsäure ANBC-20 im SI-Teil der Ref.¹³²).

für einen derartigen Fall $\Delta_{cd}H - T\Delta_{cd}S > 0$ angenommen wirdⁱ. Mit Verlängerung des aromatischen Systems erhöht sich diese Tendenz und im Falle von Verbindung **12** wird eine Beziehung $\Delta_{cd}H - T\Delta_{cd}S \approx 0$ angenommen, d. h. es liegt ein relativ geringer Überschuss jeweils eines Enantiomers in den Domänen vorⁱⁱ. Anders verhält sich das beschriebene Bithiophen **A3⁶/1⁶**. Dieses tendiert stark zur Bildung helikaler Konformationen, welche sich dann in Folge einer enantioselektiven Packung in einer chiralen Überstruktur anordnen. In einer solchen Struktur erhöht sich der Beitrag $\Delta_{cd}H$ infolge einer nun dichteren Packung der Moleküle untereinander und es werden so die helikalen Konformationen weiter stabilisiert. Auf diese Weise kooperieren die helikalen Konformationen mit der helikalen Überstruktur. Die molekulare Gestalt fördert somit eine helikale Überstruktur, welche ihrerseits wiederum die helikalen Konformere stabilisiert. Sind die Voraussetzungen zur Stabilisierung lokaler chiraler Domänen gegeben, wird lokal eine chirale Umgebung erzeugt, unter deren Einfluss das Konformerengleichgewicht in diesem Bereich verschoben wird und Konformere gleicher Chiralität begünstigt werden. Auf diese Weise katalysiert sich der Prozess selbst und es kommt zum beobachteten schnellen Wachstum der chiralen Bereiche, woraus die makroskopischen Domänen einheitlicher Chiralität resultieren (Abb. 5.6).

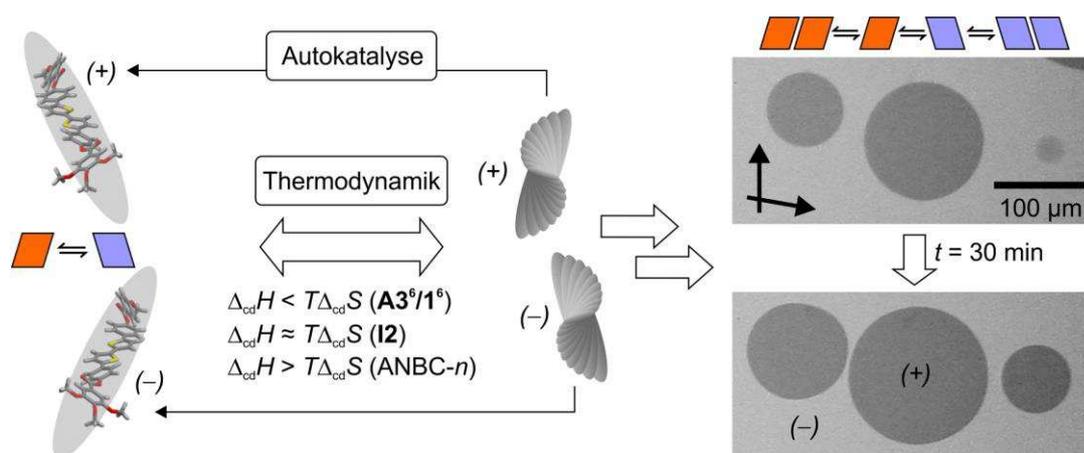


Abbildung 5.6 Dynamik in einer $ISO_1^{[*]}$ -Phase. Die beiden enantiomorphen Konformere stehen in einer schnellen Isomerisierung. Infolge einer attraktiven, enantioselektiven Wechselwirkung kann es zu einer homochiralen Aggregation führen. Begünstigen diese lokalen Strukturen eine helikale Überstruktur, so kann sich eine chirale Umgebung bilden, die Konformere gleicher Händigkeit stabilisiert, was zu einem autokatalytischen Wachstum der chiralen Areale führt. Eine ständige Isomerisierungen zwischen den beiden enantiomorphen Spezies an den Domänengrenzen gewährleistet eine Dynamik in den $ISO_1^{[*]}$ -Phasen auch nach der Bildung der homochiralen Bereiche; aufgenommen ist hier Verbindung **A3⁶/1⁶** bei $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ im Zeitabstand von 30 min.

ⁱDiese Annahme scheint zunächst in Konflikt mit den deutlichen Enthalpieänderungen im ISO_1 - ISO_2 -Bereich der ANBC-Homologe zu stehen^{35,181}. Zunächst sagt das hier diskutierte Verhältnis $\Delta_{cd}H - T\Delta_{cd}S > 0$ nichts über die generellen homochiralen Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen aus, denn diese sollten prinzipiell attraktiv sein ($\Delta_{cd}H < 0$). Auf der anderen Seite sind die hier betrachtenden Beziehungen $\Delta_{cd}H - T\Delta_{cd}S$ ihrerseits von der Art (und der Größe) der Struktur der lokalen Elemente abhängig. So könnten im Fall der ANBC-Derivate Fragmente einer Schichtstruktur vorliegen¹⁸¹ ($\Delta G < 0$), verdrehte Strukturen hingegen nicht begünstigt sein ($\Delta G > 0$), auch wenn die Biphenylkerne in ihrer energetisch niedrigsten Konformation ebenfalls stark verdreht sind¹⁸². Auf diese Weise können zum einen die merkliche Enthalpieänderungen und zum anderen die Abwesenheit chiraler Domänen erklärt werden.

ⁱⁱDaneben kann auch der Einfluss der niedrigen Umwandlungstemperaturen (ISO_2 72 $ISO_1^{[*]}$) diskutiert werden. Infolge dessen wird die konformative Mobilität herabgesetzt, wodurch der Separationsprozess verlangsamt wird und die homochiralen Domänen somit schlechter ausgebildet werden (Abb. 4.4b,c).

Einmal in einer chiralen Umgebung fixiert, ist eine Inversion der Helizität gehemmt und das System stabilisiert sich auf diese Weise selbst. Die so gebildeten $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phasen bestehen aus Domänen entgegengesetzter Chiralität, innerhalb derer die Inversion der Konformere eingeschränkt, im Vergleich zum kristallinen Zustand jedoch nicht vollständig eingefroren ist. An den Domänengrenzen liegen allerdings weiterhin die enantiomorphen Konformere nebeneinander vor und es ist eine Enantiomerisierung möglich, sodass diese chiralen Flüssigkeiten eine zelluläre Struktur und eine inhärente Dynamik aufweisen (Abb. 5.6).

In der Summe ist die makroskopische Segregation enantiomorpher Konformere somit das Resultat der kooperativen Stabilisierung durch Wechselwirkung zwischen der lokalen Überstruktur und der helikalen Konformere. Demnach sollten Moleküle mit einer $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase über ein ausgedehntes π -System verfügen, welches auf der einen Seite eine ausreichende attraktive Aromat–Aromat-Wechselwirkung zwischen den Molekülen gewährleistet und auf der anderen Seite eine Tendenz zur Ausbildung helikaler Konformationen mit hinreichender Helizität ermöglicht (Abb. 5.7a).

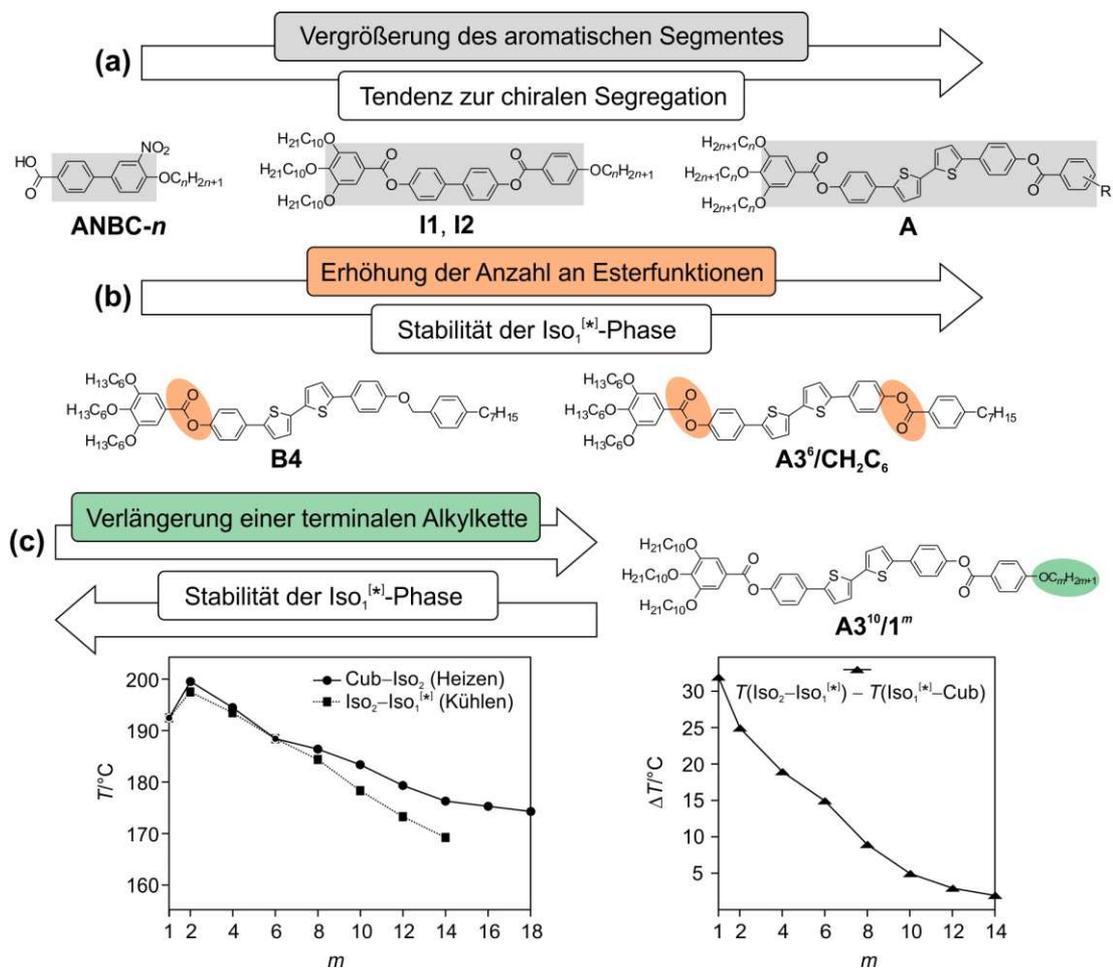


Abbildung 5.7 Generelle strukturelle Einflüsse auf die Bildung einer $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase. (a) Mit der Vergrößerung des aromatischen Molekülteils steigt die Tendenz zur Bildung einer molekularen Helix und infolge dessen die Möglichkeit zur chiralen Separation. (b) Eine Erhöhung der Anzahl an Estergruppen führt zur Stabilisierung der $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase. (c) Hingegen verringert eine Verlängerung einer einzelnen terminalen Alkylkette sowohl die Stabilität (linkes Diagramm) als auch den Existenzbereich (rechtes Diagramm) der $\text{Iso}_1^{[*]}$ -Phase.

Dabei scheinen Esterfunktionen, welche bereits von TAKEZOE als maßgebend für die Befähigung zur Bildung makroskopischer Chiralität in LC-Phasen betrachtet wurden¹⁵⁹, die Bildung von Iso₁^[*]-Phasen zu fördern. Diese Tatsache kann bei Betrachtung vergleichbarer Moleküle mit einem analogen aromatischen Teil, jedoch einer unterschiedlichen Anzahl an Estergruppierungen untermauert werden (Abb. 5.7b). Die tetrakatenare Verbindung **A3⁶/CH₂C₆** mit zwei Benzoateinheiten zeigt eine enantiotrope Iso₁^[*]-Phase, wohingegen die analoge Verbindung **B4** mit nur einer Benzoateinheit diese lediglich als monotrope Phase kurz oberhalb einer kubischen Mesophase ausbildet (~ 1 °C). Der Austausch einer der Benzoateinheiten gegen eine Benzyleinheit erhöht die Flexibilität eines Moleküles so stark, dass die helikale Gestalt des Moleküls weniger stabil wird und somit die chirale Segregation erschwert wird. So gesehen verleihen die Esterfunktionen dem Molekül auf der einen Seite die Beweglichkeit zur Ausbildung einer helikalen Konformation, auf der anderen Seite weisen diese jedoch eine geringere Enantiomerisierungsbarriere als beispielsweise die genannte Etherfunktion, was TAKEZOEs Annahme unterstreicht¹⁵⁹. Weiterhin konnte der Einfluss einer Verlängerung der terminalen Alkylkette an einem der beiden Molekülen untersucht werden. So erfahren die Verbindungen der homologe Reihe **A3¹⁰/1^m** mit Verlängerung dieser Kette eine sukzessive Destabilisierung der Iso₁^[*]-Phase. Hier könnte der erhöhte Raumbedarf die effektive π - π -Wechselwirkung herabsetzen, was zu einer Verringerung des attraktiven Beitrags von $\Delta_{cd}H$ führt (Abb. 5.7c).

Iso₁-Phasen, sowohl achirale Iso₁-Phasen als auch Iso₁^[*]-Konglomerate, besitzen offensichtlich homöostatische Eigenschaften, denn sie bleiben nach Zumischen von unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Alkanen erhalten oder werden sogar stabilisiert, was KUTSUMIZU et al. an ANBC-*n*-Verbindungen demonstrierten⁵⁹. Hier werden die Bereiche der achiralen Iso₁-Phase mit steigender Konzentration des Alkans verbreitert und zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls für die chirale Iso₁^[*]-Phase der Verbindung **A3⁶/1⁶** gezeigt werden konnte¹³³. Auf diese Weise kann ein solches lyotropes System zur Induzierung einer Iso₁^[*]-Phase führen und dazu dienen, weitere Informationen über strukturelle Voraussetzungen des Symmetriebruchs zu erlangen. Hierzu wurden verschiedene Bithiophene **A** mit drei Decyloxyketten an einem Ende und einer unterschiedlich substituierten Benzoateinheit am anderen Ende mit dem hochsiedenden Dotriacontan (*n*-C₃₂H₆₆) in Kontakt gebracht und so ein Konzentrationsgradient innerhalb dieser Kontaktregion geschaffen, in der sich die flüssige Konglomeratstruktur ausbilden kann (Abb. 5.8). So konnte sowohl für die unsubstituierte Verbindung **A3¹⁰/H** als auch für unterschiedlich substituierte Bithiophene **A** das Auftreten einer Iso₁^[*]-Phase beobachtet werden. Hier zeigte sich, dass auch für Moleküle mit einer Methoxygruppe in 3-Position (**A3¹⁰/(3)1¹**) oder einem Fluorsubstituenten in 4-Position (**A3¹⁰/F**) prinzipiell die Möglichkeit zur homochiralen Separation besteht (Abb. 5.8). Dagegen konnte für das 3,5-difluor-substituierte Molekül **A3¹⁰/(3,5)F** keine Iso₁^[*]-Phase beobachtet werden. Ähnlich wie bei den bikontinuierlich kubischen Mesophasen (Kapitel 3 und 4) wird auch hier die grundsätzliche Befähigung zur Bildung einer Iso₁^[*]-Phase von der Art der Substitution bestimmt. Eine Vergrößerung des Raumbedarfs des weniger substituierten terminalen Ringes führt im Fall der

3,5-Substitution scheinbar zum Verlust dieser Befähigung ähnlich der Alkylkettenverlängerung der Reihe $A3^{10}/1^m$. Ursache könnte eine Verringerung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den aromatischen Segmenten oder eine Verringerung der Grenzflächenkrümmung in den cybotaktischen Clustern der Iso_1/Iso_2 -Phase sein.

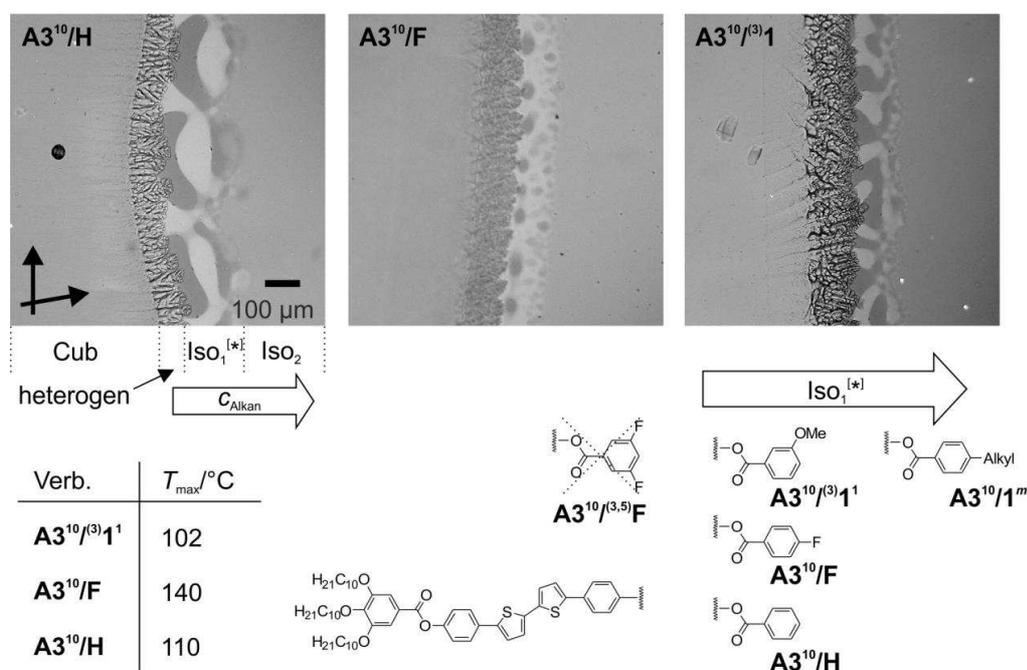


Abbildung 5.8 Kontaktpräparate verschieden substituierter Bithiophene **A** mit *n*-Dotriacontan; aufgenommen nach dem Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit (Iso_2). Die polarisationsmikroskopisch ermittelte Temperatur T_{max} gibt die Temperatur an, bei der die chirale Segregation einsetzt.

So haben alle oben aufgezeigten Moleküle eine stark unsymmetrische Substitution gemein, was für diese Systeme förderlich zur Bildung dieser $Iso_1^{[*]}$ -Phasen zu sein scheint. Hingegen ist die literaturbekannte Verbindung **1.12** durch ein ausgedehntes π -System ausgezeichnet und mit insgesamt vier Octyloxyketten symmetrisch substituiert (Abb. 5.9). Diese Schwalbenschwanzverbindung zeigt ein interessantes Phasenverhalten und bildet zwischen einer bikontinuierlich kubischen^{183,i} und einer nematischen Mesophase eine isotrope Flüssigkeit aus (Iso_{re} -entrant, Iso_{re})¹⁸⁴. In diesem Fall konnte eine chirale Separation in der re-entrant isotrop flüssigen Phase beobachtet werden ($Iso_{re} = Iso_1^{[*]}$, Abb. 5.9). Die isotrope Flüssigkeit oberhalb der N-Phase ist demgegenüber eine achirale Iso_2 -Phase. Dieses Beispiel zeigt, dass $Iso_1^{[*]}$ -Phasen prinzipiell auch von symmetrischen polykatenaren Molekülen ausgebildet werden können und somit ein generelles Phänomen dieser mehrkettigen Verbindungsklasse darstellt.

ⁱMit den hier gewonnenen Kenntnissen über die Zusammenhänge zwischen Chiralität und kubischer Phasenstruktur konnte die kubische Phase als $Im\bar{3}m$ -Typ identifiziert werden, was mit der Zuordnung in der Literatur übereinstimmt¹⁸³ (siehe Anhang, Abb. A20). Generell sind $Ia\bar{3}d$ -Phasen für Schwalbenschwanzverbindungen sehr selten zu beobachten (Verb. **1.12** mit $n = 5$, Ref.¹⁸³).

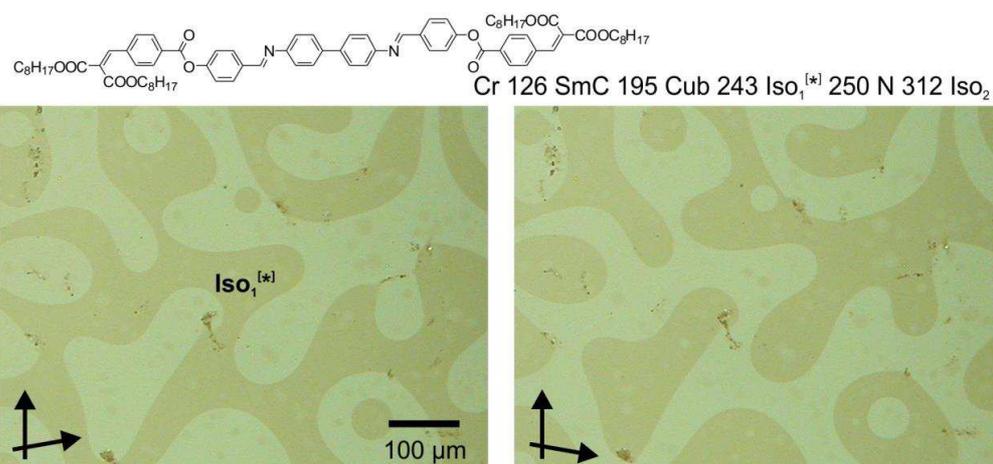


Abbildung 5.9 Struktur der polykatenen Verbindung **1.12** ($n = 8$) und Texturen der chiralen Iso₁^[*]-Phase bei $T = 246$ °C nach dem Abkühlen aus der nematischen Phase. Die Phasenumwandelungstemperaturen sind der Literatur entnommen¹⁸⁴.

Wie bereits ausgeführt, stellen die cybotaktischen chiralen Flüssigkeiten dynamische Systeme dar, in denen auch nach Bildung der chiralen Domänen eine hohe Beweglichkeit der Moleküle gegeben ist (Abb. 5.6) und diese infolgedessen empfindlich auf äußere Einflüsse reagieren. Durch Zumischen einer enantiomerenreinen Verbindung kann diese chirale Information auf das System übertragen werden und es kommt zur Stabilisierung chiraler Konformationen gleichen Drehsinns, sodass die Verteilung der enantiomeren Domänen vom stochastischen 1:1-Verhältnis abweicht (vgl. Abb. 5.2). So wird für Systeme mit 10^{-2} mol% der homochiralen Verbindung (*S*)-**A3**¹⁰/**I**^{5*} bereits eine einheitlich chirale Flüssigkeit erhalten, während für niedrigere Konzentrationen ($c < 10^{-3}$ mol%) lediglich eine Imbalance der Domänen festgestellt werden kann¹³³.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung dieser Systeme ist die Verringerung der Temperatur, was in den meisten Fällen zu einer Phasenumwandlung unter Ausbildung einer bikontinuierlich kubischen Mesophase führt. Ein solcher Phasenübergang erhöht die Ordnung im System, was sich in einer Zunahme der Viskosität niederschlägt. Für die in Kapitel 3 diskutierten polykatenen Moleküle wurden dabei zwei unterschiedliche Phasentypen identifiziert, die sich in ihrem Erscheinungsbild bei Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren grundlegend unterscheiden: während alle untersuchten $Ia\bar{3}d$ -Phasen makroskopisch achiral sind, zeichnen sich alle $Im\bar{3}m$ -Phasen durch eine Konglomeratstruktur aus (Kapitel 3 und 4)¹³².

Die vierkettige Verbindung **A3**¹⁰/**I**² (Abb. 5.10) bildet neben der chiralen Iso₁^[*]-Flüssigkeit eine bikontinuierlich kubische Mesophase mit $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe aus. Dabei wird am Iso₁^[*]-Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Übergang bei $T = 177$ °C unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren die Auslöschung der Konglomeratstruktur der Flüssigkeit unter Ausbildung der makroskopisch optisch inaktiven kubischen Mesophase beobachtet (Abb. 5.10b). Die $Ia\bar{3}d$ -Phase stellt eine aus zwei enantiomorphen Netzwerken aufgebaute, racemische Überstruktur dar (Abb. 5.11a), sodass hier in keinem Fall eine makroskopische Chiralität ausgemacht werden kann und dieser Phasentyp daher von der Analysatorstellung unabhängig erscheint.

Insofern werden zur Bildung dieser achiralen Phasen Konformere entgegengesetzter Händigkeit zu gleichen Verhältnissen benötigt, wobei durch diastereomere Beziehungen sich eine enantiomorphe Konformation in einem der beiden enantiomorphen Netzwerke durchsetzt und die entgegengesetzte Konformation in dem anderen Netzwerk. Das Wachstum dieser $Ia\bar{3}d$ -Phasen beginnt daher bevorzugt an den racemischen Domänengrenzen, von wo aus die kubische Phase als polygonale Keime weiterwächst (Abb. 5.10b, Vergrößerung). Das Wachstum der $Ia\bar{3}d$ -Phase innerhalb eines homochiral entmischten Bereiches erfordert hingegen die Invertierung der Konformere von 50% der Moleküle. Die Bereitstellung beider für die Bildung der $Ia\bar{3}d$ -Phase benötigten enantiomorphen Konformere wird demnach nur durch eine hinreichend niedrige Inversionsbarriere gewährleistet. Diese ist infolge der sehr geringen Energiebarriere zwischen den beiden enantiomorphen Formen ($\Delta H \sim 2.7$ kJ/mol, Abb. 5.5d) bei den hohen Umwandlungs-temperaturen gegeben und das Wachstum dieser achiralen Mesophase breitet sich nach Initiierung über die gesamte Probe aus (Abb. 5.10b, Vergrößerung). Bei sehr schneller Abkühlung wird in vielen Fällen keine $Ia\bar{3}d$ -Phase mehr gebildet und es kommt zur Ausbildung anderer konkurrierender Phasenstrukturen (siehe Abschnitt 5.3). Wenn keine derartige alternative Phase ausgebildet wird, kann die $Iso_1^{[*]}$ -Phase bis zur Kristallisation oder sogar auf Raumtemperatur unterkühlt werden. Die abrupte Absenkung der Temperatur führt somit zu einer Fixierung der Molekülkonformationen infolge einer zu langsamen Enantiomerisierung. Das Bithiophen $A3^{10}/1^2$ zeigt beispielsweise keinerlei konkurrierende Mesophase, zudem scheint auch eine Kristallisation aus dem flüssigen Konglomerat gehindert zu sein. So ist diese Verbindung ein seltenes Beispiel (neben der Fluorverbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$, s. Abb. 3.10.2) bei dem das glasartige Einfrieren der $Iso_1^{[*]}$ -Phase gelingt ($Iso_1^{[*]}_{glas}$, Abb. 5.10c). Hier liegen lediglich lokale Domänen vor, deren Beweglichkeit fixiert ist.

Hingegen bildet das Homolog $A3^{10}/1^8$ (Abb. 5.10) mit einer längeren Alkylkette am weniger substituierten Ende eine $Im\bar{3}m^{[*]}$ -Phase unterhalb einer monotropen $Iso_1^{[*]}$ -Phase aus. Am Übergang bleibt hier die makroskopische Chiralität erhalten (Abb. 5.10d,e). Das Wachstum der kubischen Phase beginnt hier nicht an den Domänengrenzen, sondern innerhalb eines homochiralen Bereiches, von wo aus die Cub-Phase in alle Richtungen weiterwächst. Das Wachstum erfolgt in den Domänen schnell, verlangsamt sich aber deutlich beim Überschreiten einer Domänengrenze zu einem Bereich mit entgegengesetzter Chiralität. Ein $Iso_1^{[*]}-Im\bar{3}m^{[*]}$ -Phasenübergang setzt jedoch nicht zwingend eine Invertierung der chiralen Konformationen voraus, da die $Im\bar{3}m$ -Phase selbst keine chirale Struktur darstellt. Die einmal ausgebildete Chiralität der $Iso_1^{[*]}$ -Phase bleibt also am Übergang zur $Im\bar{3}m^{[*]}$ -Phase vermutlich erhalten. Die Umwandlungspeaks der $Iso_1^{[*]}-Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ -Umwandlung erscheinen in den DSC-Kühlkurven daher generell schärfer als die $Iso_1^{[*]}-Cub/Ia\bar{3}d$ -Übergänge (Abb. 5.10a).

Bisher wurden die $Iso_1^{[*]}-Cub$ -Übergänge betrachtet. Die beiden kubischen Phasentypen können aber auch direkt aus der achiralen Flüssigkeit Iso_2 gebildet werden, wobei die Umwandlungspeaks in beiden Fällen sehr scharf erscheinen (Abb. 5.10a). Dabei kann für eine $Iso_1-Cub/Ia\bar{3}d$ - oder $Iso_2-Cub/Ia\bar{3}d$ -Umwandlung der Übergang lediglich durch eine

plötzliche Erhöhung der Viskosität der jeweiligen Probe festgestellt werden. Anders verhält es sich bei der Bildung der $Im\bar{3}m^{[*]}$ -Phase. Hier wird an der Umwandlung ein schnelles Wachstum eines Konglomerats chiraler Domänen von unterschiedlicher Helligkeit beobachtet werden, die nach abgeschlossener Ausbildung scharf abgetrennt sind (Abb. 5.10f,g).

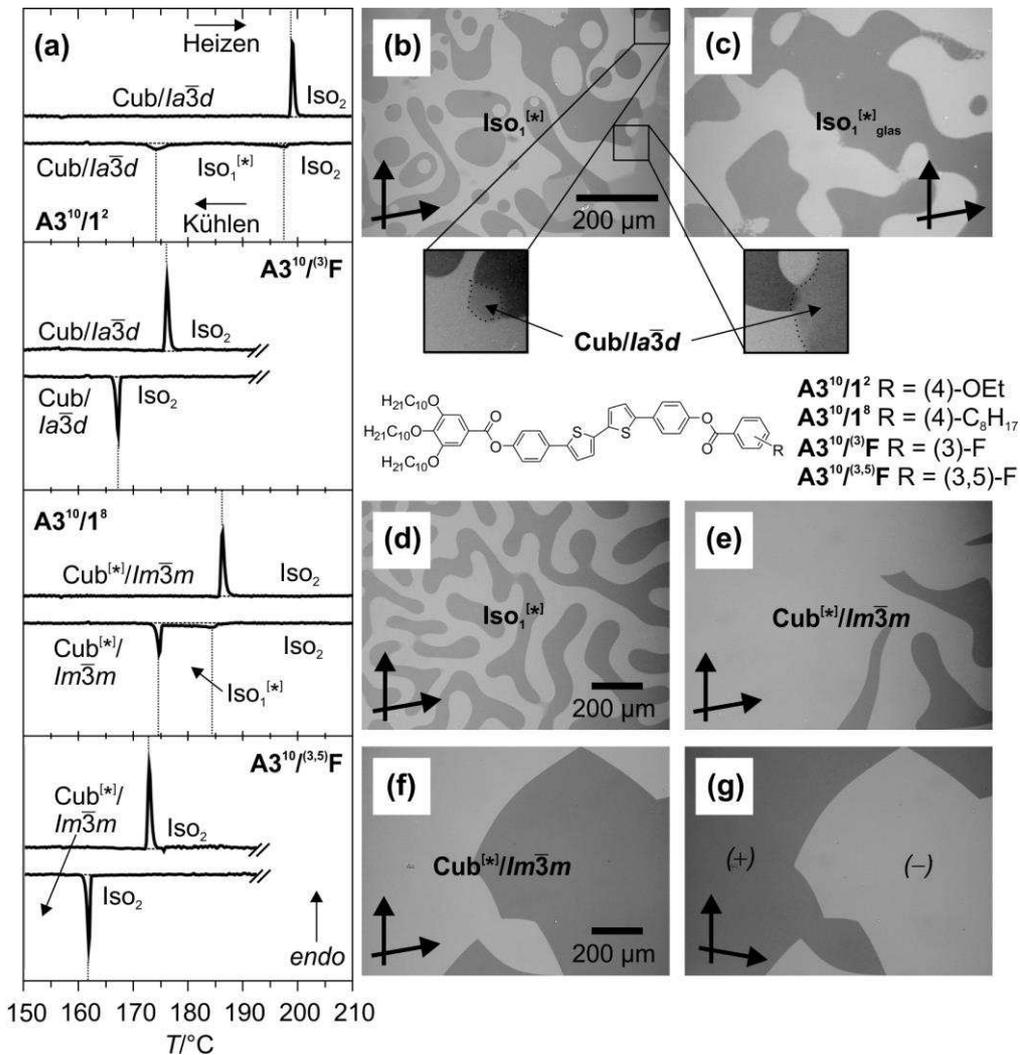


Abbildung 5.10 Besonderheiten verschiedener Cub-Iso_x-Umwandlungen. (a) Bearbeitete DSC-Heiz- und Kühlkurven unterschiedlich substituierter Bithiophene A im Temperaturbereich Cub-Iso_x. (b) Iso₁^[*]-Cub/ $la\bar{3}d$ -Umwandlung der Verbindung $A3^{10}/1^2$ bei $T = 177$ °C; das Wachstum der achiralen Cub-Phase startet bevorzugt an den Domänengrenzen unter Auslöschung der makroskopischen Chiralität (siehe Vergrößerungen, die Phasengrenzen Iso₁^[*]-Cub sind durch gestrichelte Linien hervorgehoben). (c) Glasartig erstarrte Iso₁^[*]-Phase (Iso₁^[*]_{glas}) nach schlagartiger Abkühlung auf Raumtemperatur der Verbindung $A3^{10}/1^2$ aus der Iso₂-Phase. (d,e) Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Verbindung $A3^{10}/1^8$ am Iso₁^[*]-Cub^[*]/ $Im\bar{3}m$ -Übergang. (d) Konglomeratstruktur der Iso₁^[*]-Phase bei $T = 180$ °C. (e) Chirale Cub^[*]/ $Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 173$ °C; die Homochiralität in einem Großteil der Textur zeigt, dass das Wachstum in diesem Fall von einer Domäne mit (+)-Chiralität ausging. (f,g) Aufnahmen der chiralen $Im\bar{3}m^{[*]}$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/(3,5)F$ nach dem Abkühlen aus der Iso₂-Phase bei $T = 164$ °C; hier sind die Domänen scharf abgegrenzt und die invertierte Helligkeit dieser Areale bei entgegengesetzter Verdrehung des Analysators belegt die Konglomeratstruktur.

Beide kubischen Phasentypen sind aus interpenetrierenden Netzwerken aufgebaut, in denen die Aromaten lokalisiert sind. In einem dynamischen Prozess separieren enantiomorphe

Konformere und bilden ein homochirales Netzwerk. Sind Netzwerke in den $Ia\bar{3}d$ -Phasen selbst chiral, gibt es diastereomere Wechselwirkungen und eine Form der konformativen Chiralität wird selektiert. Liegen in der Überstruktur die beiden enantiomorphen Netzwerke im Verhältnis 1:1 vor, so resultiert eine makroskopische *meso*-Form, wodurch diese Phasen niemals makroskopisch chiral sein können (Abb. 5.11a). Im Gegensatz dazu sind $Im\bar{3}m$ -Phasen aus drei achiralen Netzwerken aufgebaut (Abb. 5.11e). Die beobachtete makroskopische Chiralität setzt somit eine einheitliche Chiralität innerhalb dieser Netzwerke voraus. Vermutlich führt die Kopplung zwischen den Netzwerken zu einer einheitlichen Chiralität. Aber auch dann, wenn dies nicht der Fall sein sollte, müssen immer zwei Netzwerke die gleiche Chiralität aufweisen, sodass sich der Drehsinn im Mittel nicht aufheben kann. Anders als in kolumnaren oder mizellar kubischen Phasen ist hier eine chirale Kopplung in alle drei Raumrichtungen möglich. Entscheidend hierfür sind die Knoten innerhalb der Netzwerke, an denen die Segmente zusammenlaufen, die Struktur jedoch nicht derart gestört werden darf, dass die chirale Information verloren geht (Abb. 5.11d,h). In einem solchen Fall könnte zwischen den Knotenpunkten innerhalb eines Netzwerkes eine unterschiedliche Chiralität vorliegen und makroskopisch nicht zwingend eine optisch aktive Struktur resultieren. Zur Ausbildung makroskopischer Chiralität müssen demnach die helikalen Überstrukturen benachbarter Segmente, die jeweils in einem Knoten zusammenlaufen, in „Phase sein“. So kann in den Netzwerken einer $Ia\bar{3}d$ -Phase ein Twist $\Phi \sim \pm 7\text{--}10^\circ$ zwischen zwei Molekülen vorliegen. Dagegen wird für das innere Netzwerk der $Im\bar{3}m$ -Phase ein weitaus größerer intermolekularer Twist von $\Phi \sim \pm 30\text{--}35^\circ$ bestimmtⁱ. In der Summe ist die Ausbildung der einen oder der anderen kubischen Phase somit das Resultat der „Resonanz“ aus helikalem Twist bzw. helikaler Ganghöhe und dem Abstand zwischen zwei Knotenpunkten.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass für alle untersuchten Verbindungen die $Ia\bar{3}d$ -Phasen makroskopisch achiral, die $Im\bar{3}m$ -Phasen hingegen immer chiral sind. Dazu gehören neben der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Moleküle der Serien **A–F** und **I** auch die bekannten homologen Reihen ANBC-*n* (**1.1**, Abb. 1.4) und BABH-*n* (**1.2**, Abb. 1.4)¹³² sowie die Schwalbenschwanzverbindung **1.12** (*n* = 8, Abb. 5.9). Sowohl die Verbindungen **A3¹⁰/1^m** als auch **1.1** und **1.2** zeigen dabei ein interessantes Mesophasenverhalten in Abhängigkeit von der Länge der terminalen Ketten. Hier wird für kurze Kettenlängen die $Ia\bar{3}d$ -Phase gefunden, bei Verlängerung der terminalen Ketten wird diese durch die größere $Im\bar{3}m$ -Phase ersetzt. Eine weitere Elongation führt schließlich zur erneuten Ausbildung der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase. Mit Verlängerung der Alkylketten und einem damit verbundenen erhöhten Raumbedarf erhöht sich der Verdrehungswinkel zwischen benachbarten Molekülen und die $Ia\bar{3}d$ -Phase stellt nicht mehr die optimale Struktur dar. Infolgedessen wird die nächstgrößere Struktur, die in diesem Fall eine „Resonanz“ ermöglicht, ausgebildet ($Im\bar{3}m$). Eine zusätzliche Kettenverlängerung lässt diese schließlich wieder instabil werden und es wird wieder die $Ia\bar{3}d$ -Struktur bevorzugt. Weiterhin konnte sowohl für einige Verbindungen die Serien **A** und **C** als auch die bekannte Verbindung

ⁱZur Berechnung der Verdrehungswinkel zwischen zwei Molekülen s. Anhang A.4 sowie den SI-Teil der Ref.¹³².

ANBC-18 ein Übergang zwischen den beiden unterschiedlichen Cub-Phasen beobachtet werden. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer höheren Beweglichkeit und folglich zu einer stärkeren thermischen Ausdehnung der Alkylketten verglichen mit den aromatischen Segmenten, sodass temperaturabhängige Phasenübergänge beobachtet werden (Abb. 5.11i). Für kurz-kettige Verbindungen erfolgt somit bei Erhöhung der Temperatur ein $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ -Übergang und für langkettige Verbindungen ein Übergang $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ (s. Abb. 5.14).

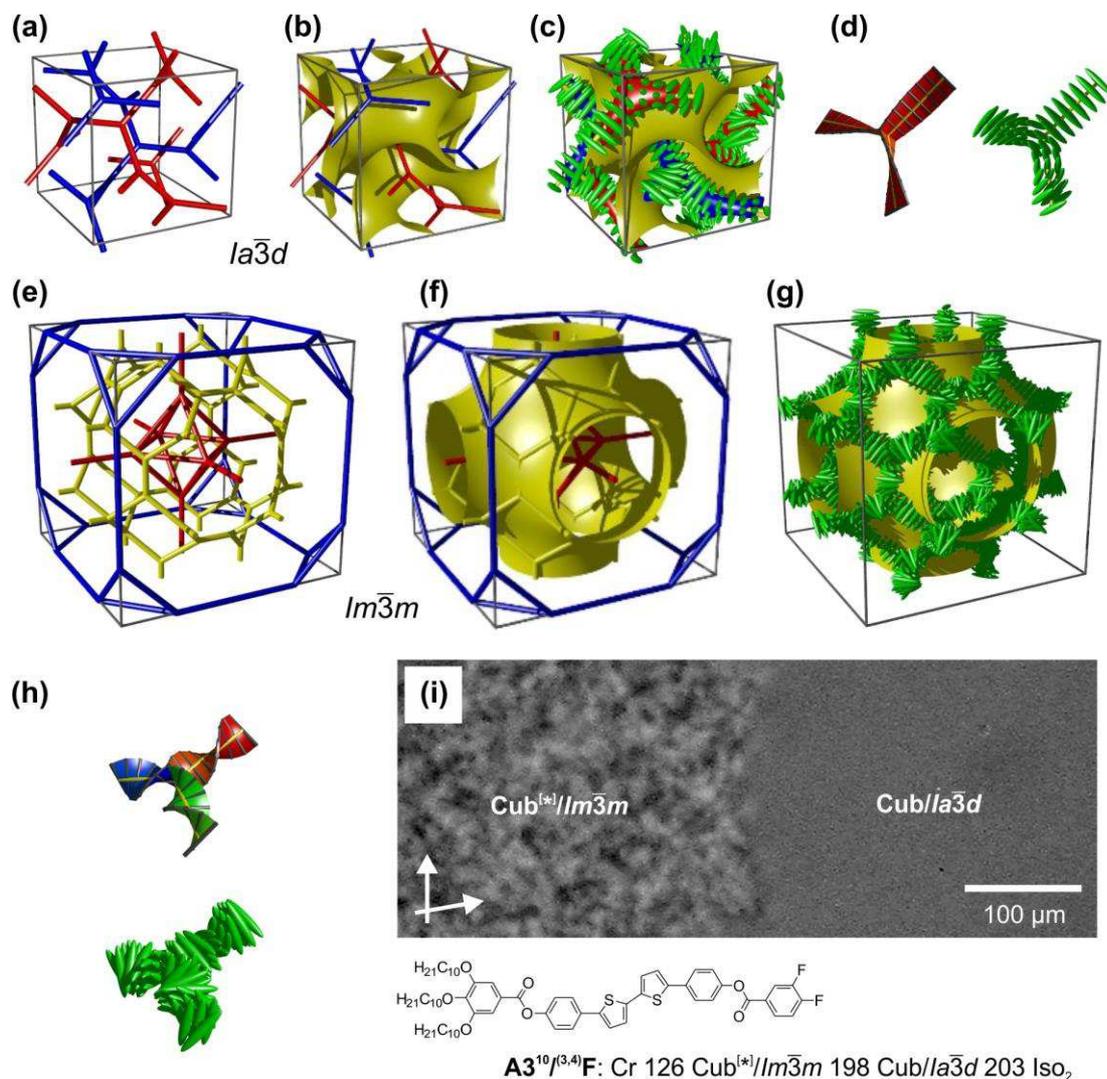


Abbildung 5.11 Wesentliche Unterschiede zwischen der $Ia\bar{3}d$ - und $Im\bar{3}m$ -Phase¹³². (a–d) Modelle der $Ia\bar{3}d$ -Phase. Aus der gegensätzlichen Händigkeit der beiden Netzwerke (blau, rot) resultiert eine achirale Überstruktur. In (b) ist zusätzlich zu den beiden Netzwerken die Minimalfläche, die diese separiert, gezeigt. Die als grüne Stäbchen dargestellten Moleküle in (c) deuten die gewistete Anordnung in helikalen Überstrukturen an. (d) Dreifach-Verzweigungen an den Knoten der $Ia\bar{3}d$ -Netzwerke. (e–h) Modelle der $Im\bar{3}m$ -Phase. Die drei Netzwerke (blau, gelb und rot) sind selbst achiral. (f) Minimalfläche des gyroid-ähnlichen mittleren Netzwerkes (gelb). (g) Gezeigt sind hier die helikal angeordneten aromatischen Segmente innerhalb des mittleren Netzwerkes als grüne Stäbchen entlang der Minimalfläche (gelb). (h) Knotenpunkt einer dreifach-Verzweigung des mittleren Netzwerkes. (i) Signifikanter Unterschied der beiden Cub-Phasentypen bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung der Verbindung $A3^{10/(3,4)}F$. Der Phasenübergang von der $Im\bar{3}m$ -Phase (chiral, links) zur $Ia\bar{3}d$ -Phase (achiral, rechts) ist unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren bei $T = 198$ °C festzustellen. Zur besseren Sichtbarkeit wurde die Aufnahme nachträglich in Graustufen umgewandelt und der Kontrast stark erhöht.

Die hier beschriebene chirale Separation enantiomorpher Konformere in isotropen Flüssigkeiten repräsentiert ein neues Konzept des chiralen Symmetriebruchs. Im Gegensatz zu bisherigen Konzepten, welche ein Einfrieren der molekularen und konformativen Beweglichkeit in Kristallen^{148–150}, an Oberflächen^{151,152} oder in anderen geordneten Überstrukturen¹⁵³ erfordern, basiert der hier beschriebene Prozess auf Dynamik und einer schnellen Isomerisierung in einem autokatalytischen Prozess. Dies ermöglicht den spontanen Symmetriebruch auch bei hohen Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) und könnte eine neue Hypothese bezüglich der Entstehung der Chiralität im Zuge der Entwicklung lebender Strukturen liefern. Zudem können in diesen chiralen Fluiden chirale Informationen verstärkt und die einmal ausgebildete Chiralität auch bei hohen Temperaturen über lange Zeiträume erhalten bleiben. Außerdem führt die chirale Segregation zu einer Kompartimentierung des Raums, denn die enantiomeren Flüssigkeiten sind unmischbar und durch racemische „Membranen“ voneinander getrennt. Experimentell konnte belegt werden, dass sich an den Grenzen zwischen den Domänen Verunreinigungen anreichern, was zur Bildung von Membranen führen könnte (siehe Anhang, Abb. A18). Dadurch werden zwei elementare Prozesse der Entstehung des Lebens ermöglicht: der spontane Symmetriebruch führt zur einheitlichen Chiralität und einer Kompartimentierung in zelluläre Strukturen. Der beobachtete Symmetriebruch in binären Mischungen mit Alkanen demonstriert die prinzipielle Möglichkeit, dass dieses auch in lyotropen, möglicherweise auch in wässrigen, Systemen stattfinden kann. Derartige chirale und konzentrierte wässrige Lösungen können als chirale Mikroreaktoren fungieren, in denen über einen längeren Zeitraum komplexere Moleküle und Strukturen entstehen können^{176,177}. Die Iso₁^[*]-Phasen als hochfluide Systeme offerieren darüber hinaus technologisch interessante Eigenschaften, da sie sensibel auf externe chirale Einflüsse reagieren können. So wird bereits durch Spuren chiraler Stoffe ($c \geq 10^{-8}\text{ mol\%}$) eine deutliche Verschiebung des Domänenverhältnisses sichtbar¹³³. Dies kann zur Detektion von Spuren optisch aktiver Substanzen dienen, welches durch elektronische Ausleseverfahren weiter optimiert werden kann. Außerdem kann die Dynamik dieser Iso₁^[*]-Phasen durch eine Temperaturerniedrigung herabgesetzt werden, sodass die einmal erzeugte Chiralität in einem glasartigen Zustand eingefroren werden kann (Abb. 5.10c). Dies konnte z. B. für das Bithiophen **A3**¹⁰/**I**² gezeigt werden und könnte allgemein zur Erzeugung chiraler Oberflächen für enantioselektive Separationen und Katalysen genutzt werden. Daneben besitzen die erlangten Erkenntnisse über den Symmetriebruch in isotropen Flüssigkeiten signifikante Bedeutung für das Verständnis des spontanen Symmetriebruchs in flüssigkristallinen Systemen^{159,160,164–166,169,170}, wie z. B. HNF-Phasen, DC-Phasen oder twist-bend nematischen Phasen. Auch in diesen anisotropen Fluiden sollte demnach die spontane Segregation chiraler Konformere die entscheidende Triebkraft zur Ausbildung der Chiralität in diesen Systemen sein. Im Fall der bent-core-Mesogene darüber hinaus noch ergänzt durch die Kopplung der molekularen konformativen Chiralität mit der superstrukturellen Schichtchiralität über diastereomere Beziehungen. Komplettiert wird dieses Bild durch die beobachtete spontane Chiralität in kubischen Strukturen, wo sie zu neuen Phasenstrukturen führt (*Im* $\bar{3}m$ -Phasen der polykatenaren Moleküle mit sehr großen Gitterparametern), zum Verständnis der Entwicklung

dieser 3D-Strukturen beiträgt und die Strukturaufklärung erleichtert. Infolge einer dynamischen Separation chiraler Konformere innerhalb der Netzwerke sind alle $Im\bar{3}m$ -Phasen makroskopisch chiral, während alle $Ia\bar{3}d$ -Phasen aufgrund einer racemischen Superstruktur achiral sind. Dabei hängt der ausgebildete Phasentyp von der Ganghöhe der helikalen Überstruktur und somit der molekularen Struktur und Temperatur ab, wodurch auch die ungewöhnlichen $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ -Sequenzen der homologen Serie $A3^{10}/1^m$ oder der früher untersuchten Systeme BABH- n und ANBC- n erklärt werden können²¹. Schließlich kann mittels der Chiralität auf einfache Weise zwischen den beiden kubischen Phasentypen unterschieden werden und Cub–Cub-Übergänge leichter detektiert werden. Röntgenographische Messungen bleiben jedoch für die genaue Phasenidentifizierung weiterhin unverzichtbar, insbesondere zur Aufklärung der mit bikontinuierlich kubischen Phasen vergesellschafteten doppelbrechenden 3D-Phasen, die bisher noch nicht verstanden sind.

5.3 Einfluss einer Konglomeratstruktur auf das Mesophasenverhalten

Komplexes Phasenverhalten und kinetische Phänomene bei der Ausbildung von Cub-Phasen und anderen 3D-Phasen am Sm–Col-Übergang sind bereits aus früheren Arbeiten bekannt und sind bisher noch unverstanden¹⁸⁵. Kubische Mesophasen können aus dem isotrop flüssigen Zustand, dem kristallinen Zustand, einer anderen kubischen oder einer nicht-kubischen Mesophase gebildet werden. Oftmals treten hier weitere Mesophasen zu den Cub-Phasen in Konkurrenz, was zumeist direkt in Zusammenhang mit dem Vorliegen oder der Abwesenheit einer Konglomeratstruktur stehen könnte. Genau wie z. B. die kubischen Phasen des $Ia\bar{3}d$ - oder $Im\bar{3}m$ -Typs scheinen auch diese Mesophasen durch Chiralitätsphänomene beeinflusst zu sein. Im Folgenden sollen auserwählte Verbindungen der Reihe A aus Kapitel 3 unter diesem Aspekt diskutiert werden.

Verbindung $A3^{10}/1^4$ (Abb. 5.12) bildet am $Iso_1^{[*]}-LC$ -Übergang neben einer $Ia\bar{3}d$ -Phase eine weitere, unbekannte Mesophase M_x aus. Dabei setzt das Wachstum der M_x -Phase ausschließlich innerhalb chiral entmischter Bereiche ein, breitet sich innerhalb der Domäne aus und bricht an der Grenze zu einer Domäne entgegengesetzter Chiralität ab (Abb. 5.12a). Hingegen beginnt das Wachstum der achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase vorzugsweise an den Domänengrenzen (vgl. Abb. 5.10b). Die chirale Segregation in der $Iso_1^{[*]}$ -Phase verlangsamt somit das Wachstum der $Ia\bar{3}d$ -Phase, da hier eine Enantiomerisierung der Konformere nötig ist, während das Wachstum der M_x -Phase wesentlich schneller abläuft. Infolgedessen kann das Phasenverhalten der Verbindung durch die Kühlrate beeinflusst werden. Eine sehr langsame Abkühlung oder ein Temperieren am $Iso_1^{[*]}-LC$ -Übergang liefert ausschließlich die thermodynamisch stabile $Ia\bar{3}d$ -Phase. Ein sehr schnelles Abkühlen (> 10 K/min) führt dagegen unter kinetischer Kontrolle ausschließlich zur Bildung der unbekannten 3D-Phase M_x . Aufgrund der Beobachtungen wird vermutet, dass die M_x -Phase eine chirale Überstruktur besitzt.

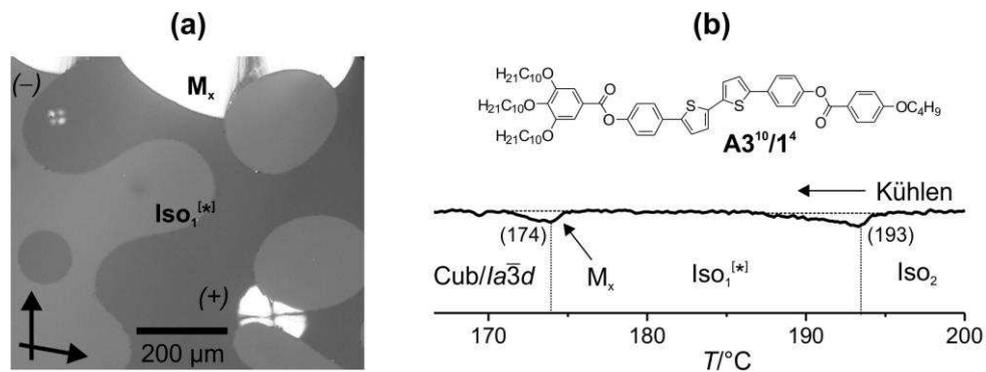


Abbildung 5.12 Verbindung $A3^{10}/1^4$ am $Iso_1^{[*]}-Cub$ -Übergang. (a) Die nachträglich bearbeitete Aufnahme bei $T = 173$ °C zeigt die Bildung einer unbekanntes Mesophase M_x , welche scheinbar bevorzugt in homochiralen Bereichen (+ oder -) ausgebildet wird und so direkt mit dem Wachstum der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase konkurriert. (b) Struktur der Verbindung $A3^{10}/1^4$ und bearbeitete DSC-Kühlkurve im Bereich von 170 bis 200 °C.

Der umgekehrte Fall wird für einige $Iso_2-Im\bar{3}m$ -Übergänge gefunden (z. B. $A'3^{10}/1^{16}$, Abb. 5.13). Hier wird die kubische Mesophase bevorzugt bei einer hohen Kühlrate erhalten, während bei sehr niedrigen Kühlraten (~ 1 K/min) fast ausschließlich eine konkurrierende, vermutlich tetragonale Phase gebildet wird (M_1^{Tet}). Auch in diesen Fällen könnte die Präorganisation in homochiralen Domänen von entscheidender Bedeutung sein. Eine schnelle Abkühlung führt zu einer stärkeren Unterkühlung des Phasenübergangs. Dies ermöglicht eine Vergrößerung der lokalen chiralen Nanodomänen, die vermutlich bereits in der Iso_2 -Phase vorliegen und aus denen dann vorzugsweise die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase gebildet wird. Dagegen findet bei niedrigen Kühlraten keine verstärkte Unterkühlung des Phasenübergangs statt und die Bildung der Mesophase erfolgt bei einer etwas höheren Temperatur aus einer achiralen Iso_2 -Phase, wo die chiralen Nanodomänen sehr klein oder noch gar nicht ausgebildet sind. In diesem Fall wird bevorzugt die konkurrierende, vermutlich achirale Phase M_1^{Tet} ausgebildet. Auf Grundlage dieser Temperaturabhängigkeit lässt sich auch die $Ia\bar{3}d-Im\bar{3}m$ -Konkurrenz für das Bithiophen $A3^{10}/(3)1^1$ erklären, wo für hohe Kühlraten ausschließlich die chirale $Im\bar{3}m$ -Phase, für sehr niedrige Kühlraten (~ 1 K/min) fast ausschließlich die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase und bei mittleren Kühlraten (~ 5 K/min) eine Koexistenz beider gefunden wird (Abb. 5.13a).

Das Bithiophen $A'3^{10}/1^{16}$ mit verkürzter rigider Einheit zeigt beim Abkühlen aus der Iso_2 -Phase (~ 5 K/min) die oben beschriebene Koexistenz zweier Mesophasen (Abb. 5.13b). Einmal gebildet ist eine Umwandlung zwischen beiden Strukturen erschwert und sie koexistieren bei weiterer Abkühlung bis zu Kristallisation der Verbindung. Das anschließende, erneute Heizen aus dem kristallinen Zustand in den Mesophasenbereich führt zur Bildung chiraler und achiraler Bereiche (Abb. 5.13c). Bei weiter Temperaturerhöhung sind auch die zuvor achiralen Bereiche durch ein Konglomerat aus chiralen Domänen gekennzeichnet (Abb. 5.13c, Ausschnitt). Das Phasenverhalten wird wie folgt interpretiert: Die Verbindung $A'3^{10}/1^{16}$ bildet aufgrund einer temperaturabhängigen Bildung in chiralen Nanodomänen im isotrop flüssigen Zustand eine chirale $Im\bar{3}m$ -Phase und eine unbekannte 3D-Phase (M_1^{Tet}) mit vermutlich achiraler Überstruktur aus, wobei ein Übergang zwischen beiden erschwert ist. Anschließend kristallisiert die $Im\bar{3}m$ -Phase in einem chiralen Kristall aus, während die Phase M_1^{Tet} in einem achiralen Kristall auskristallisiert. Das erneute Heizen

aus diesen beiden Kristallformen führt anschließend zu einem Erscheinungsbild wie in Abbildung 5.13c, wo die achiralen Bereiche einen „Abdruck“ der im Kühlen ausgebildeten M_1^{Tet} -Phase darstellen. Die Bildung chiraler Domänen auch in diesem Bereich der Probe bei höheren Temperaturen, lässt den Schluss zu, dass hier die Domänen nahe des $\text{Cr-}Im\bar{3}m$ -Übergangs zunächst sehr klein sind und erst am $Im\bar{3}m$ -Iso₂-Übergang zu makroskopisch chiralen Domänen verschmelzen (vgl. Abb. 3.7.3).

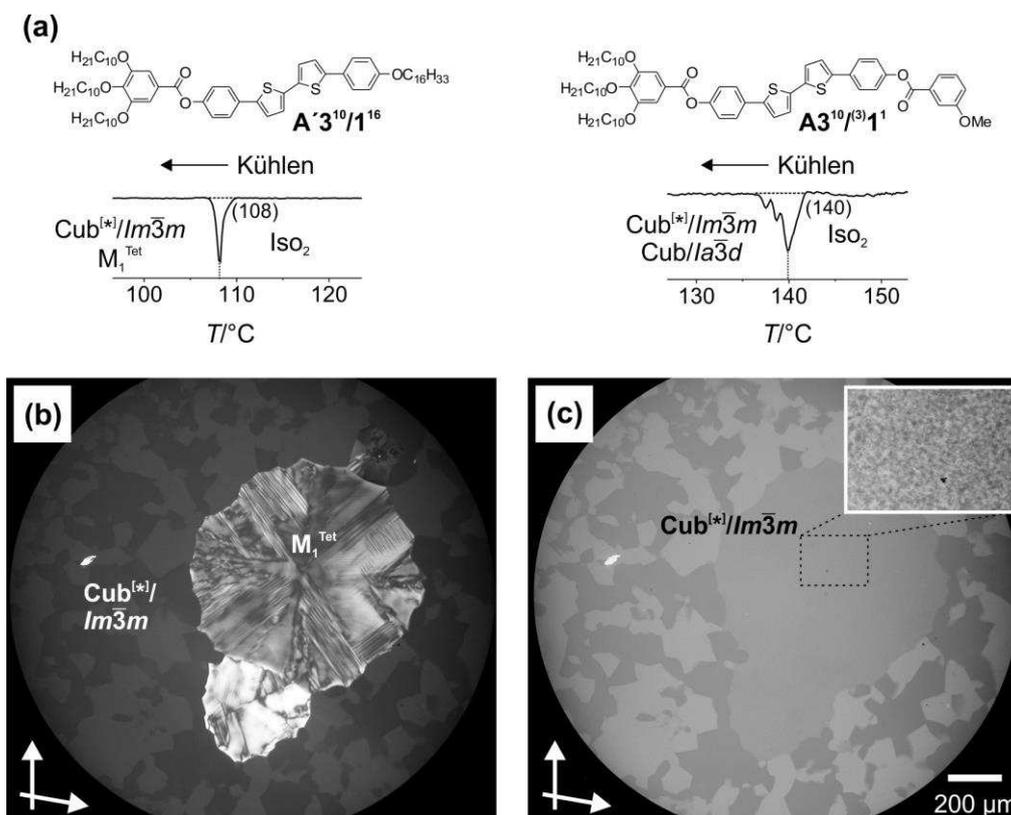


Abbildung 5.13 Konkurrenz am Iso₂-Cub-Übergang. (a) Strukturen und Ausschnitte der DSC-Kühlkurven polykatenarer Bithiophene A, für die im Kühlen zwei konkurrierende Mesophasen beobachtet wurden. (b,c) Bearbeitete Aufnahmen von Verbindung $A'3^{10}/1^{16}$. (b) Koexistenz der Cub- sowie der M_1^{Tet} -Phase nach dem Abkühlen aus Iso₂-Phase bei $T = 95$ °C. (c) Unterschiedliches Erscheinungsbild der $Im\bar{3}m$ -Phase nach der Kristallisation und dem erneuten Heizen aus dem kristallinen Zustand in die Cub-Phase, aufgenommen bei $T = 90$ °C. Der Ausschnitt rechts oben zeigt die im Zuge der Temperaturerhöhung ausgebildeten makroskopisch chiralen Domänen bei $T = 111$ °C nach ~20 min Temperieren. Diese Beobachtungen stützen die Vermutung, dass die Konkurrenzphase M_1^{Tet} eine achirale Überstruktur besitzt.

Diese Beobachtungen stützen zum einen die Annahme, dass die Mesophase M_1^{Tet} scheinbar eine achirale Überstrukturⁱ besitzt und zum anderen wird angedeutet, dass unterschiedliche Kristallformen, chiral und achiral, einen entscheidenden Einfluss auf das Mesophasenverhalten haben könnten.

ⁱDiese Vermutung wird auch durch das Phasenverhalten anderer polykatenarer Verbindungen bekräftigt, wo die M_1^{Tet} -Phase ebenfalls aus einer achiralen/racemischen Umgebung gebildet wird. So kann beispielsweise für Verbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$ im ersten Heizen ein Iso₁- M_1^{Tet} -Übergang beobachtet werden (Abb. 3.10.2). Hingegen scheint die auch als tetragonale Mesophase eingeordnete und noch unbekannt 3D-Phase M_2^{Tet} eine chirale Überstruktur zu besitzen, da diese in jedem Fall der hier untersuchten Verbindungen aus einer chiralen Umgebung gebildet wird, z. B. erfolgt die Bildung für Verbindung (S)- $A3^6/1^{5*}$ aus einer chiralen Iso*-Phase (Abb. 3.10.8).

So wird auch am Cr–LC-Übergang einiger Verbindungen der homologen Reihe $A3^{10}/1^m$ ein kompliziertes Phasenverhalten beobachtet (Abb. 5.14). Dabei kann die mit verlängerter Kette m beobachtbare Sequenz $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$, wie im vorherigen Abschnitt 5.2 beschrieben, mit einer temperaturabhängigen Ausdehnung der terminalen Alkylketten erklärt werden. Auch die temperaturabhängigen Phasenübergänge $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ und $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ können auf diese Weise erklärt werden. Allerdings kann die „ $Im\bar{3}m$ -Insel“ für $m = 4$ im $Ia\bar{3}d$ -Bereich der benachbarten Verbindungen mit $m = 2$ und $m = 6$ auf dieser Grundlage nicht erklärt werden (Abb. 5.14).

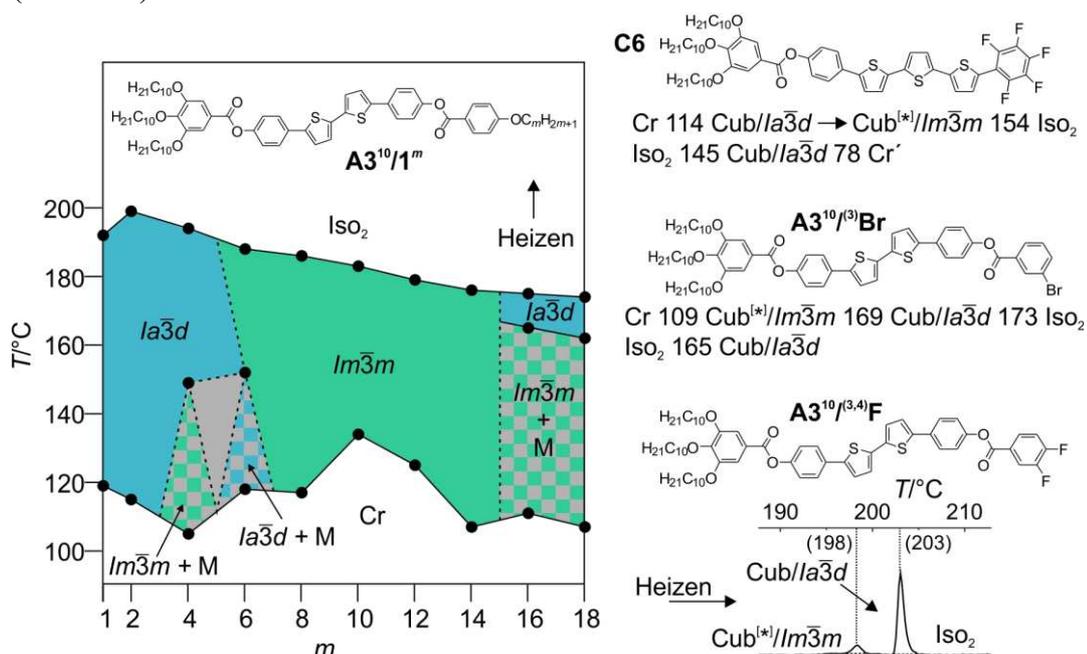
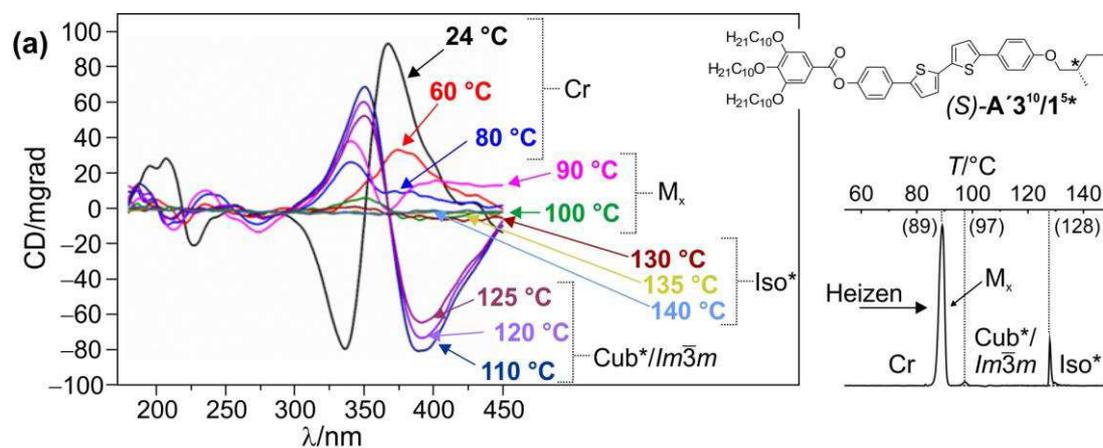


Abbildung 5.14 Möglicher Effekt der Ordnung im kristallinen Zustand auf das Mesophasenverhalten im Heizen. Unbekannte Mesophasen sind grau dargestellt und nicht näher spezifiziert.

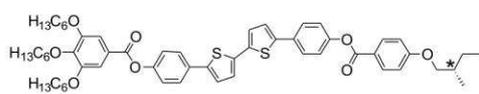
Unter der Annahme des oben diskutierten möglichen Einfluss der Kristallformen, könnte die Verbindung $A3^{10}/1^4$ (mit $m = 4$) in einer chiralen Kristallform vorliegen. Am Übergang Cr–LC wird anschließend zunächst eine metastabile chirale $Im\bar{3}m$ -Phase gebildet, die bei Temperieren in eine unbekannte Mesophase M_3 übergeht. Mit weiterer Temperaturerhöhung wird anschließend hieraus die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase gebildet. Ähnliche Beobachtungen können auch für die Verbindungen mit $m = 6, 16, 18$ gemacht werden. Somit könnte es sich hierbei um keine echten Übergänge zwischen zwei thermodynamischen Minima handeln. Es scheint eher so, als wird die kubische Mesophase zunächst schneller gebildet ($Im\bar{3}m$ bei $m = 4, 16, 18$ und $Ia\bar{3}d$ bei $m = 6$) und anschließend in die stabile Form (M_3 bei $m = 4, 6, 18$ und M_1^{Tet} bei $m = 16$) umgewandelt. Dabei könnten die unbekannt Phasen M intermediäre Zustände darstellen, die im Zuge einer Racemisierung ($m = 4, 16, 18$) bzw. Deracemisierung ($m = 6$) durchlaufen werden. Auch für die beiden Halogenderivate $A3^{10}/(3,4)F$ und $A3^{10}/(3)Br$ konnten im Heizen $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ -Übergänge beobachtet werden (Abb. 5.14). Allerdings sind hier beide Phasentypen über einen definierten Temperaturbereich stabil und der Phasenübergang mit einer deutlichen Enthalpieänderung verknüpft, sodass es sich bei diesen Derivaten um echte

Cub–Cub-Übergänge zwischen zwei thermodynamischen Minima handeln könnte, die auf eine temperaturabhängige Erhöhung des helikalen Twist infolge einer V_{Alkyl} -Vergrößerung zurückzuführen sind. Jedoch wird beim Abkühlen aus der Iso₂-Phase ausschließlich die achirale $Ia\bar{3}d$ -Phase gebildet, weswegen auch in diesen beiden Fällen eine mögliche Chiralität des Kristalls entscheidend sein könnte.

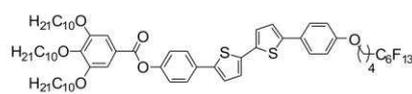
Zum besseren Verständnis chiraler Effekte wurden auch enantiomerenreine Bithiophene, wie z. B. Verbindung $(S)\text{-A}'3^{10}/1^{5*}$, untersucht (Abb. 5.15a). Beim Aufheizen einer unbehandelten Probe wird hier zunächst die Ausbildung einer unspezifischen Textur (M_x) beobachtet, ehe die einheitlich chirale $Im\bar{3}m$ -Phase ausgebildet wird ($\text{Cub}^*/Im\bar{3}m$). Durchgeführte CD-Messungen zeigen im kristallinen Zustand eine umgekehrte Richtung des CD-Signals als in der $\text{Cub}^*/Im\bar{3}m$ -Phase (Abb. 5.15a). Das starke CD-Signal bei Raumtemperatur (24 °C) ändert mit steigender Temperatur seine Form und Position (60–90 °C) und verschwindet schließlich beim Durchlaufen der unbekanntes Mesophase M_x (100 °C). Am Übergang $M_x\text{-}Im\bar{3}m$ entwickelt sich ein starkes Signal bei etwas größerer Wellenlänge. Der Wendepunkt des Signals bei ~ 375 nm entspricht dem Absorptionsmaximum der 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Einheit (siehe UV/Vis Spektrum in Abb. 6 im nächsten Kapitel). Das Signal ist in der Cub-Phase am intensivsten (110, 120 und 125 °C) und verschwindet schließlich im isotrop flüssigen Zustand wieder (Iso^{*}; 130, 135 und 140 °C).



(b)



Cr 135 M_3 168 Cub 194 Iso^{*}
Iso^{*} 165 M_2^{Tet} 79 Cr'



1. Heizen: Cr 82 Iso₁ 113 M_1^{Tet} 123 Cub// $Ia\bar{3}d$ 128 Iso₂
1. Kühlen: Iso₂ 118 Iso₁^[*] 70 Iso₁^[*] glas

Abbildung 5.15 Möglicher Einfluss des kristallinen und isotrop flüssigen Zustands auf das Mesophasenverhalten polykatenarer Moleküle. (a) Charakterisierung der chiralen Verbindung $(S)\text{-A}'3^{10}/1^{5*}$. Links: Das CD-Spektrum beim Heizen zeigt eine unterschiedliche Chiralität im kristallinen und im kubischen Bereich. Rechts: Ausschnitt der ersten DSC-Heizkurve. Die festgestellte Sequenz Cr– M_x –Cub–Iso^{*} deckt sich mit den unterschiedlichen Kurven des CD-Spektrums. (b) Strukturen und Umwandlungstemperaturen tetrakatenarer Verbindungen dieser Arbeit, bei denen ein möglicher Einfluss der Ordnung im Kristallinen und isotrop Flüssigen auf das Mesophasenverhalten beobachtet wurde.

In diesem speziellen Fall sind zwei Chiralitäten zu betrachten. Zum einen die einer dynamischen konformativen Chiralität und zum anderen die fixierte Chiralität des stereogenen Zentrums am asymmetrischen Kohlenstoff. Entscheidend ist möglicherweise die Kopplung zwischen konfigurativer und konformativer Chiralität. Aufgrund der räumlichen Trennung des stereogenen Zentrums vom aromatischen Segment ist nur bei tieferen Temperaturen im kristallinen Zustand eine Kopplung zwischen beiden Chiralitätsquellen gegeben und die konfigurative Chiralität bestimmt die Chiralität des Kristalls. Im Heizen kommt es augenscheinlich zu einer schrittweisen Flexibilisierung, was zu einer Entkopplung von konfigurativer und konformativer Chiralität führt, wobei bei $T \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (grüne Kurve) eine achirale Struktur (M_x -Phase) als Zwischenstufe durchlaufen wird. Nach diesem Punkt wird die einheitlich chirale $Im\bar{3}m$ -Phase ausgebildet, welche dann möglicherweise von der konformativen Chiralität dominiert wird.

Die exemplarisch aufgeführten Beispiele zeigen, dass auch die komplexen Mesophasen am Übergang zwischen lamellaren und kolumnaren Organisationen von den benachbarten kristallinen und isotrop flüssigen Phasen beeinflusst werden können. Allerdings sind hier in Zukunft weitere detaillierte Aufklärungen sowohl der kristallinen Phasen als auch der M-Phasen nötig, welche im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich waren.

Ausgewählte Verbindungen als potentielle organische Halbleiter

6

Die kontinuierlichen 3D-Strukturen von π -konjugierten Systemen über größere Distanzen, wie sie in den bikontinuierlich kubischen Phasen vorliegen, könnten in der organischen Halbleitertechnik von Interesse sein. Der effektive Transport von Ladungsträgern, wie er in photovoltaischen Prozessen von elementarer Bedeutung ist, setzt hier eine optimale Wechselwirkung der π -Systeme der aromatischen Stäbchen voraus. So sollte in den kubischen Phasentypen unabhängig von einer zusätzlichen Orientierung eine 3D-Leitung entlang der Netzwerke möglich sein. Die generelle Natur sowie die Größenordnung der Ladungsträgerbeweglichkeit werden zumeist im time-of-flight-Verfahren (TOF) ermittelt¹⁸⁶. Hierzu wird die jeweilige Probe zwischen zwei semitransparenten Elektroden platziert und mittels eines kurzen Laserpuls Exzitonen generiert. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes dissoziieren diese in die freien Ladungsträger, welche anschließend entlang des Feldes von der einen zur anderen Elektrode transportiert werden. Bei Anwesenheit freier Ladungsträger kann ein Photostrom gemessen werden, der alsbald keine freien Ladungen mehr vorhanden sind, auf null zurückfällt. Aus den erhaltenen zeitabhängigen Stromkurven kann die Zeit t ermittelt werden, die zur Überbrückung der Zelldicke d bei einem angelegten elektrischen Feld der Stärke V benötigt wird. Die gesuchte Ladungsträgermobilität μ ergibt sich schließlich aus der Beziehung $\mu = d^2 \cdot V^{-1} \cdot t^{-1}$. Darüber hinaus gibt der Verlauf der Strom-Zeit-Kurven wichtige Hinweise auf strukturelle Gegebenheiten innerhalb der Phase. Auf diese Weise können derartige Messungen zum einen weitere Informationen über die molekulare Ordnung in bikontinuierlich kubischen Phasen liefern und zum anderen werden so Möglichkeiten zur Anwendung dieses Phasentyps in photovoltaischen Prozessen eröffnet.

Ausgewählt wurden hierzu das Bithiophen $\mathbf{A}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{16}$ mit einer $Im\bar{3}m$ -Phase und das Benzoselenadiazol $\mathbf{E}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{10}$ mit einer $Ia\bar{3}d$ -Phase (Abb. 6a). Beide verfügen über eine dreifach substituierte Benzoateinheit, die mit der entsprechenden aromatischen Einheit verknüpft ist. Am entgegengesetzten Molekülende ist eine einzelne Alkylkette der Länge $m = 10$ ($\mathbf{E}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{10}$) bzw. $m = 16$ ($\mathbf{A}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{16}$) angeknüpft. Interessant ist der π -konjugierte Molekülteil, der im Fall des Bithiophens $\mathbf{A}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{16}$ aus vier und im Fall von Verbindung $\mathbf{E}^{\prime}\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{10}$ aus sechs aromatischen Ringen besteht. Aufgrund der verschiedenen langen π -Konjugationen ergeben sich für beide Strukturtypen die unterschiedlichen Absorptionsmaxima $\lambda_{\max} \sim 370$ nm bzw. $\lambda_{\max} \sim 540$ nm (Abb. 6a). Die Benzoselenadiazole \mathbf{E} repräsentieren somit Strukturen mit einem vorteilhaften Absorptionsprofil.

Die Vermessung der ausgewählten Verbindungen wurde im Arbeitskreis von Prof. ISHIKAWA am technischen Institut für organische und polymere Materialien in Tokyo (*Tokyo*

Institute of Technology) durchgeführt. Die Bestimmung der Beweglichkeiten erfolgte dabei im Iso–Cub-Bereich bei einem langsamen Abkühlen mit 0.5 K/min (für Details s. Abschnitt 8.1).

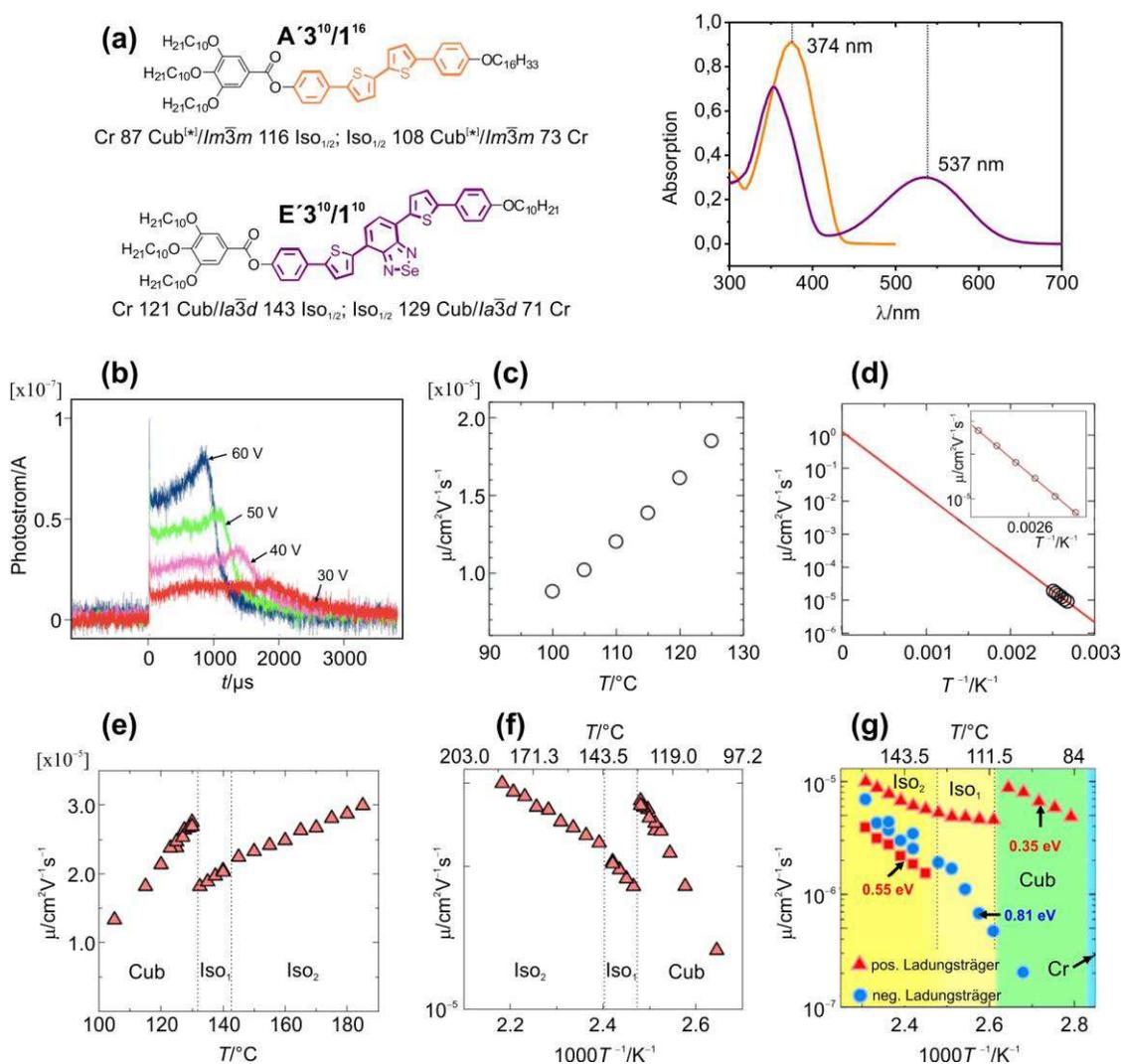


Abbildung 6 Charakterisierung der Verbindungen $A'3^{10}/1^{16}$ und $E'3^{10}/1^{10}$ vor dem Hintergrund möglicher photovoltaischer Anwendungen. (a) Strukturen der beiden Verbindungen mit den entsprechenden Umwandlungstemperaturen sowie zwei UV/Vis-Spektren vergleichbarer Moleküle; vermessen sind hier Verbindung $A2^{10}/1^{10}$ (orange) sowie Verbindung $E'3^{10}/1^{14}$ (violett). (b–f) Analyse des Benzoselenadiazols $E'3^{10}/1^{10}$. (b) Photostrom–Zeit–Kurven in der $Ia\bar{3}d$ -Phase in Abhängigkeit der angelegten Spannung bei $T = 125$ °C. (c,d) Auftragung der ermittelten Ladungsträgermobilitäten μ in der Cub-Phase gegen (c) die Temperatur T und (d) die reziproke Temperatur $1/T$. (e,f) Auftragung der ermittelten Ladungsträgermobilitäten μ in der $Ia\bar{3}d$ -Phase sowie im isotrop flüssigen Zustand gegen (e) T und (f) $1/T$. Drei unterschiedliche Kurvenverläufe zeigen die für diese polykatenaren Moleküle allgemeine Iso₂–Iso₁–LC-Entwicklung an. (g) Auftragung der ermittelten Ladungsträgermobilitäten μ in der $Im\bar{3}m$ -Phase sowie im isotrop flüssigen Zustand des Bithiophens $A'3^{10}/1^{16}$ gegen $1/T$. Die gefundenen negativen (blaue Kreise) und zusätzlichen positiven Ladungsträger (rote Quadrate) könnten von ionischen Verunreinigungen herrühren.

Die in Abbildung 6b für Verbindung $E'3^{10}/1^{10}$ dargestellten Kurven zeigen exemplarisch den typischen Strom–Zeit–Verlauf in den hier vermessenen kubischen Phasen. Dieser ist durch eine klar definierte Schulter und einen nahezu senkrechten Abfall des Photostroms bei t

gekennzeichnet. Dies zeugt von sehr einheitlichen Transportbedingungen innerhalb der Phase mit einem nur geringen Anteil an Ladungsträgerfallen, was auf ideal gepackte 3D-Netzwerke zurückzuführen ist. Es zeigt sich sowohl eine Abhängigkeit von der angelegten Spannung als auch eine von der Temperatur. So folgt die Beweglichkeit innerhalb der kubischen Phase äußerst genau dem temperaturabhängigen Abfall nach der BOLTZMANN-Verteilung und sinkt mit abnehmender Temperatur (Abb. 6c,d). Dabei konnten in den kubischen Mesophasen lediglich positive Ladungsträger detektiert werden, wobei die Mobilität der Löcher in der Größenordnung $\mu_+ \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ im typischen Bereich mesomorpher Materialien einzuordnen sind⁹⁰. Zusätzlich wurden die Derivate in ihrem isotrop flüssigen Zustand untersucht (Abb. 6e–g). Zunächst folgt der Kurvenverlauf ebenfalls dem BOLTZMANN-Gesetz ($\sim 130\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ für **A'3¹⁰/1¹⁶**, Abb. 6g und $\sim 145\text{--}185 \text{ }^\circ\text{C}$ für **E'3¹⁰/1¹⁰**, Abb. 6e,f), ehe zwischen diesem Hochtemperaturbereich und der kubischen Phase ein Knick im Graphen festzustellen ist. Besonders ausgeprägt ist diese Entwicklung für das Bithiophen **A'3¹⁰/1¹⁶**, wo dieser Bereich ein Plateau zu bilden scheint und die Mobilitäten nahezu unverändert bleiben (Abb. 6g). Des Weiteren wurde für Verbindung **A'3¹⁰/1¹⁶** im isotrop Flüssigen neben einer negativen auch eine zweite positive Spezies an Ladungsträgern detektiert. Eine mögliche Ursache ist das Auftreten einer ionischen Leitfähigkeit. Verbindung **A'3¹⁰/1¹⁶** wurde im Gegensatz zum Benzoselenadiazol **E'3¹⁰/1¹⁰** keiner zusätzlichen Reinigung unterworfen (zusätzliche Umkristallisationen, Filtration), sodass derartige ionische Verunreinigungen lediglich für das Bithiophen beobachtet wurden. Allerdings treten diese ausschließlich im fluiden Zustand in Erscheinung und sind in der Cub-Phase nicht mehr zu beobachten. Diese Entwicklung steht im Einklang mit den literaturbekannten Annahmen (Abschnitt 1.3 und Literatur⁹⁰).

Zur Interpretation aller erhaltenen Ergebnisse soll an dieser Stelle nochmals an die mechanistischen Grundlagen zur Ladungsübertragung zwischen organischen Molekülen erinnert werden. Zunächst sei angemerkt, dass die Abläufe zum heutigen Stand der Wissenschaft noch nicht vollständig geklärt sind. Allgemein wird von einem thermisch induzierten „hopping-process“ ausgegangen. Allerdings erreicht dieser Mechanismus schnell seine Grenzen. So können besonders hohe Beweglichkeiten oder oftmals auftretende Temperaturunabhängigkeiten der Ladungsträgerbeweglichkeiten nicht erklärt werden, sodass auch andere Mechanismen diskutiert werden müssen^{1,187}. Hierzu zählt unter anderem ein Bändermodell ähnlich dem in anorganischen Kristallen, womit auch in organischen Kristallen argumentiert wird¹⁸⁷. Entgegen der Abhängigkeit $\mu \propto T$ für einen thermisch induzierten „hopping-process“ wird für einen derartigen Mechanismus die Abhängigkeit $\mu \propto 1/T$ gefunden^{186,187}.

Auch die aromatischen Netzwerke bikontinuierlich kubischer Strukturen können als Kristalle aufgefasst werden. Hier wurde jedoch eine strikte Temperaturabhängigkeit $\mu \propto T$ gefunden. Somit dominiert in den hier betrachteten Fällen ein thermisch aktivierter Mechanismus und nicht das Bändermodell, obwohl die bikontinuierliche Struktur diese Vermutung zunächst zulässt. Das Modell verdrillter Aromaten aus Kapitel 5 legt allerdings eine eingeschränkte π - π -Überlappung nahe. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann als Maß

des Einflusses eines solchen Bändermodells interpretiert werden, was die beobachtete strikte T -Abhängigkeit nach der BOLTZMANN-Verteilung erklärt.

In der flüssigen Phase zeigen die erhaltenen Graphen hingegen keine Linearität über den gesamten Temperaturbereich, sondern weisen für beide Verbindungen einen Knick auf, der für das Bithiophen $\mathbf{A}'\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{16}$ bei ~ 130 °C und für Verbindung $\mathbf{E}'\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{10}$ bei ~ 145 °C festzusetzen ist (Abb. 6e–g). Wie bereits in den vorigen Teilen dieser Arbeit herausgestellt wurde, ist eine grundlegende Eigenschaft polykatenarer Moleküle die Tendenz zur Bildung cybotaktischer Flüssigkeiten¹³³. In diesem Bereich erfahren die ideal flüssigen Zustände einen gewissen Grad an lokaler Ordnung, woraus die beobachtete Anomalie im Kurvenverlauf resultieren könnte. Bewirkt die Vororganisation eine vorteilhafte π – π -Anordnung wird der Kurvenabfall geringer ($\mathbf{A}'\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{16}$, Abb. 6g), im entgegengesetzten Fall jedoch größer ($\mathbf{E}'\mathbf{3}^{10}/\mathbf{1}^{10}$, Abb. 6e,f). Demnach sind die erhaltenen Kurven mit einer Iso₂–Iso₁–Cub-Entwicklung in Einklang zu bringen. Dabei konnte für die Cub-Phasen weder ein Einfluss der Länge des konjugierten π -Systems noch eine Phasentypabhängigkeit ($Ia\bar{3}d$ vs. $Im\bar{3}m$) festgestellt werden und es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ladungsträgermobilitäten gefunden. Allerdings wurden hier zwei Verbindungen betrachtet, die sich in beiden Charakteristika unterscheiden. Auch für die zuvor vermessenen $Ia\bar{3}d$ -Phasen der beiden strukturell stark unterschiedlichen Verbindungen BABH-9 (**1.2**, $n = 9$; Abb. 1.4) und **1.7** (Abschnitt 1.3, Abb. 1.9) wurde eine Ladungsträgermobilität in einer ähnlichen Größenordnung $\mu \sim 10^{-4}$ cm²·V⁻¹·s⁻¹ ermittelt^{40,74}. Für eine genauere Betrachtung sollten in Zukunft Verbindungen gleicher Verbindungsklassen mit unterschiedlicher Cub-Phase sowie der umgekehrte Fall untersucht werden.

In der Summe widerspiegeln die durchgeführten Messungen auf eine interessante Weise die Erkenntnisse über die molekulare Ordnung im isotrop flüssigen Zustand sowie in kubischen Mesophasen. Die Kurven der Photostrom–Zeit-Aufnahmen belegen die hohe Ordnung der Aromaten und einen homogenen Transport der positiven Ladungsträger durch die kontinuierlichen Netzwerke dieses Phasentyps. Allerdings konnten lediglich Beweglichkeiten von $\mu \sim 10^{-5}$ cm²·V⁻¹·s⁻¹ ermittelt werden. Aufgrund der in kubischen Phasen notwendigen und unabdingbaren molekularen und helikalen Verdrehung der aromatischen Segmente ist hier keine optimale π – π -Überlappung über größere Distanzen möglich. Zudem sind die bikontinuierlich kubischen Phasen flüssigkristalline Phasen mit einer hohen Dynamik der molekularen Rotation oder Translation, was im Weitwinkelbereich der Diffraktogramme durch eine diffuse Streuung indiziert wird. Scharfe Reflexe, welche bei ~ 0.36 nm auf eine π – π -Stapel-Wechselwirkung hinweisen, können dagegen nicht beobachtet werden. All diese Faktoren erschweren den Ladungstransport entlang der Netzwerke. Somit kann die bikontinuierliche Struktur diesen Nachteil für die hier betrachteten Moleküle nicht kompensieren. In zukünftigen Arbeiten wäre das Einführen von größeren planaren Einheiten als zentrale Bausteine ein möglicher Ansatz zur Optimierung. Weiterhin könnte auch ein Vergleich der hier vermessenen Iso₁-Phase mit einer makroskopisch racemischen Iso₁^[*]-Phase, bestehend aus Domänen entgegengesetzter Chiralität, und einer makroskopisch homochiralen Iso₁^[*]-Phase interessant sein.

Ziel der vorliegenden Arbeit war das konzeptionelle Design polykatenarer Moleküle mit Befähigung zur Ausbildung bikontinuierlich kubischer Mesophasen, die potentiell interessante 3D-Strukturen für die organische Halbleitertechnik darstellen sollten. Zur Erlangung grundlegender Struktur/Eigenschafts-Beziehungen wurde zunächst eine Reihe unsymmetrischer Verbindungen **A/B** mit einem 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen-Grundgerüst synthetisiert und das Mesophasenverhalten charakterisiert (Abb. 7.1). Die Aufklärung erfolgte in erster Linie durch differentialkalorimetrische, röntgenographische und optische Untersuchungsmethoden.

Eine Grundlage dieser Arbeit und Voraussetzung für die effektive Darstellung zahlreicher Strukturvarianten war die Etablierung eines geeigneten Synthesewegs. Die Schlüsselschritte stellten hier SUZUKI-Kupplungsreaktionen dar. Die Strukturen sowie die Reinheit der Verbindungen wurden durch NMR-, MS-Messungen und Elementaranalysen sichergestellt.

Bikontinuierlich kubische Mesophasen bestehen aus dreidimensionalen Netzwerken, in denen im Falle polykatenarer Moleküle die aromatischen Segmente lokalisiert sind. Die terminalen Alkylketten bilden hingegen das Kontinuum, wobei die Befähigung zur Ausbildung der gewünschten Strukturen durch die Grenzflächenkrümmung zwischen diesen beiden inkompatiblen Molekülteilen bestimmt wird. Aufgrund dessen wurden zunächst die molekülstrukturellen Voraussetzungen für die Ausbildung bikontinuierlich kubischer Phasen durch Variation der Anzahl und des Substitutionsmusters der terminalen Ketten abgesteckt. Diese erste strukturelle Eingrenzung folgte der bekannten Sequenz Sm-Cub-Col (Abb. 7.2), wobei tendenziell symmetrisch substituierte Moleküle zur Bildung von smektischen oder kolumnaren LC-Phasen neigen. Eine stark unsymmetrische Kettenverteilung ermöglicht hingegen die Ausbildung der gesuchten bikontinuierlich kubischen Mesophasen in breiten Temperaturbereichen. Weiterhin wurde eine homologe Reihe von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophenen **A3¹⁰/1^m** (Abb. 7.1) dargestellt, die in der Länge der terminalen Alkylkette am weniger substituierten Ende variiert, und die Auswirkung auf das Phasenverhalten studiert. Hier bewirkt die Verlängerung der Kette eine $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ - $Ia\bar{3}d$ -Phasensequenz, wie sie auch für die literaturbekannten Serien ANBC-*n* und BABH-*n* gefunden wurde. Verbindungen mit kurzen oder langen Ketten ($m = 1,2,4,16,18$) favorisieren die $Ia\bar{3}d$ -Phase, während Moleküle mit mittleren Alkylketten den $Im\bar{3}m$ -Typ bevorzugen. Eine ähnliche Entwicklung ist bei Veränderung der drei Alkylketten am höher substituierten Ende zu finden. Neben Alkylketten waren auch Verbindungen mit anderen Substituenten am weniger substituierten Ende von Interesse. So konnte bei trikatenaren Verbindungen mit einer oder mehrerer kleinen Gruppen mittlerer Polarität wie F, Br oder CN die bikontinuierlichen Strukturen nachgewiesen werden.

Auch hier wurden beiden Phasentypen $Ia\bar{3}d$ und $Im\bar{3}m$ identifiziert. Dabei stabilisieren Substituenten in 4-Position die $Ia\bar{3}d$ -Phase, in 3-Position kann hingegen bereits in der Reihe H-F-Br ein $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ -Phasenwechsel gefunden werden. Somit ist die Befähigung zur Ausbildung einer kubischen Phase für derartige Moleküle in erster Linie nicht von der Art der Substituenten abhängig, sondern vielmehr spielt das Größenverhältnis der beiden Moleküle eine entscheidende Rolle. Ist der Raumanspruch beider endständiger Ringe stark unterschiedlich groß (stark unsymmetrische Molekülgestalt) werden bevorzugt die gesuchten bikontinuierlichen Strukturen ausgebildet. Darüber hinaus ist auch innerhalb der kubischen Region eine Phasenabhängigkeit von der Größe der Substituenten am weniger substituierten terminalen Ring auszumachen. Mit steigendem Platzanspruch wird hier die Sequenz $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ - $Ia\bar{3}d$ gefunden. Veränderungen des Raumbedarfs von Substituenten in 4-Position haben einen vergleichsweise kleinen Effekt. So ist dieser Effekt erst bei signifikanter Kettenverlängerung festzustellen. Hingegen sind Volumenänderungen in 3-Position von größerem Einfluss und es werden bereits für kleine Substituenten große Effekte gefunden. Insgesamt führt die Einführung eines Substituenten in 3-Position zu einer Destabilisierung der kubischen Mesophase, was mit Verringerung der Kegelform der Molekülgestalt erklärt werden kann.

Auch Moleküle mit verzweigten Ketten oder Semiperfluorketten sind prinzipiell zur Ausbildung kubischer Phasen befähigt (Abb. 7.1). Dabei ist der Einfluss von Semiperfluoreinheiten sehr komplex. So zeigt die Fluorverbindung $A'3^{10}/1^{4F6}$ eine interessante Phasenabhängigkeit von der konformativen Chiralität. Dagegen wird das Mesophasenverhalten der Verbindung $A'3^{10}/1^{4F12}$ mit einer sehr langen R_F -Kette durch das Segregationsbestreben der Perfluorketten und nicht durch das der Aromaten bestimmt und es werden lamellare Strukturen ausgebildet (SmC' , SmA'' , SmA'). Eine solche Tendenz zur Segregation kann für den Carbosilansubstituenten der Verbindung $A3^{10}/1^{11Si}$ nicht festgestellt werden (Abb. 7.1). Hier entspricht der Einfluss der endständigen voluminösen Carbosilaneinheit des einen großen Alkylkettenvolumens und es wird eine kolumnare LC-Phase ausgebildet. Die Veränderung der Verknüpfungsgruppen zwischen den Benzenringen führt zumeist zu keiner grundlegenden Veränderung des Phasenverhaltens. Erst der Austausch einer oder zweier Estergruppen durch CH_2O -Gruppen kann zum Verlust der kubischen Phase führen (Abb. 7.1). Allerdings erschwert die thermische Instabilität der Benzylether **B** die Analyse dieser Verbindungen und macht derartige Strukturen weniger interessant.

Eine Erweiterung der Struktur/Eigenschafts-Analyse konnte durch die Veränderung des aromatischen Grundgerüsts erreicht werden. Dazu wurden die Moleküle der Serien **C**–**I** mit unterschiedlichen π -Systemen synthetisiert (Abb. 7.1). Für die Oligothiophene **C**, die Benzoselenadiazole **E**, das Benzolderivat $G'3^{10}/1^4$ sowie die Biphenyle **I** wurden kubische Mesophasen gefunden. Allgemein bestätigten sich dabei die für die Bithiophene **A/B** gewonnen Erkenntnisse. Auch für diese Verbindungen ist die Befähigung zur Ausbildung kubischer Phasen an eine unsymmetrische Molekülgestalt geknüpft. Eine Vergrößerung des aromatischen Elementes führt dabei zu einer Phasenstabilisierung.

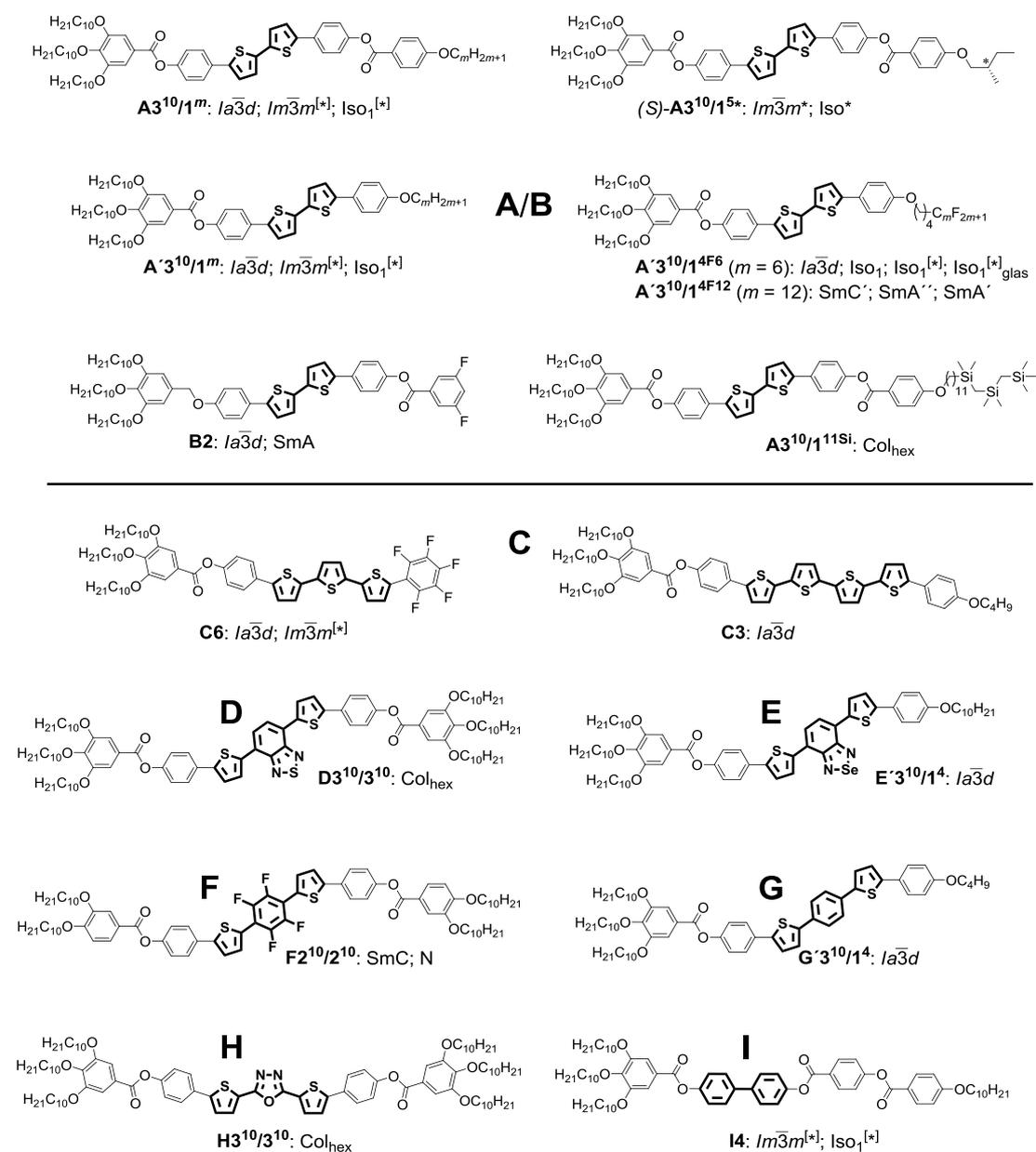


Abbildung 7.1 Ausgewählte Beispiele polykatenarer Verbindungen dieser Arbeit mit variiertem π -System.

Für bikontinuierlich kubische Phasen konnte im Zuge dieser Arbeit die zuvor unbekannte spontane Ausbildung chiraler Überstrukturen beobachtet werden. So werden für alle $Im\bar{3}m$ -Phasen Konglomerate optisch aktiver Domänen gefunden (Abb. 7.3), während alle $Ia\bar{3}d$ -Phasen optisch inaktiv sind. Dieser Unterschied stellt eine grundlegende Entdeckung dieser Arbeit dar und war für die Mesophasencharakterisierung der Cub-Phasen und das Verständnis ihrer strukturellen Transformation von zentraler Bedeutung. So lassen sich die beiden Phasentypen $Ia\bar{3}d$ und $Im\bar{3}m$ durch die An- oder Abwesenheit einer chiralen Konglomeratstruktur leicht voneinander unterscheiden. Ursache für die beobachtbaren chiralen Domänen ist die spontane Trennung enantiomorpher Konformere. Dieser Prozess führt zur Entwicklung einheitlicher konformativer Chiralität und helikaler Überstrukturen

innerhalb der 3D-Netzwerke, wodurch alle $Im\bar{3}m$ -Phasen, bestehend aus drei nicht-chiralen Netzwerken, makroskopisch chiral sind und daher als $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ bezeichnet werden. Hingegen besteht der $Ia\bar{3}d$ -Typ selbst aus zwei enantiomorphen Netzwerken mit helikalen Überstrukturen entgegengesetzter Chiralität, welche zu einer makroskopisch achiralen Struktur führen, vergleichbar mit einer Mesoform auf molekularer Ebene oder einer racemischen Verbindung in kristallinen Strukturen. Die Ausbildung des jeweiligen Phasentyps ist dabei direkt an den helikalen Twist Φ gekoppelt, der wiederum durch die Größe der Moleküle beeinflusst wird (Abb. 7.2). Wird ein Moleküle, zumeist das mit drei Alkylketten, konstant gehalten, bewirkt ein zweites Ende mit vergleichsweise geringem Platzanspruch einen kleinen Verdrillungswinkel mit größerer Ganghöhe der Helix. Dieser ermöglicht in der $Ia\bar{3}d$ -Phase eine „Resonanz“ zwischen den Helices an den Knotenpunkten innerhalb der Netzwerke. Eine Vergrößerung der Enden bewirkt eine Erhöhung der helikalen Verdrillung Φ , was zu einer Dissonanz an den Knoten der $Ia\bar{3}d$ -Struktur führt. Die $Ia\bar{3}d$ -Phase wird dann durch den größeren $Im\bar{3}m$ -Typ ersetzt, welcher offensichtlich diese Dissonanz minimieren kann. Eine weitere Expansion des endständigen Molekülteils führt schließlich wieder zur Resonanz und somit zum Wiederauftreten der achiralen $Ia\bar{3}d$ -Phase. Auf diese Weise lassen sich die allgemeinen Kettenlängen- und Temperaturabhängigkeiten der $Ia\bar{3}d$ – $Im\bar{3}m$ – $Ia\bar{3}d$ -Phasensequenzen erklären.

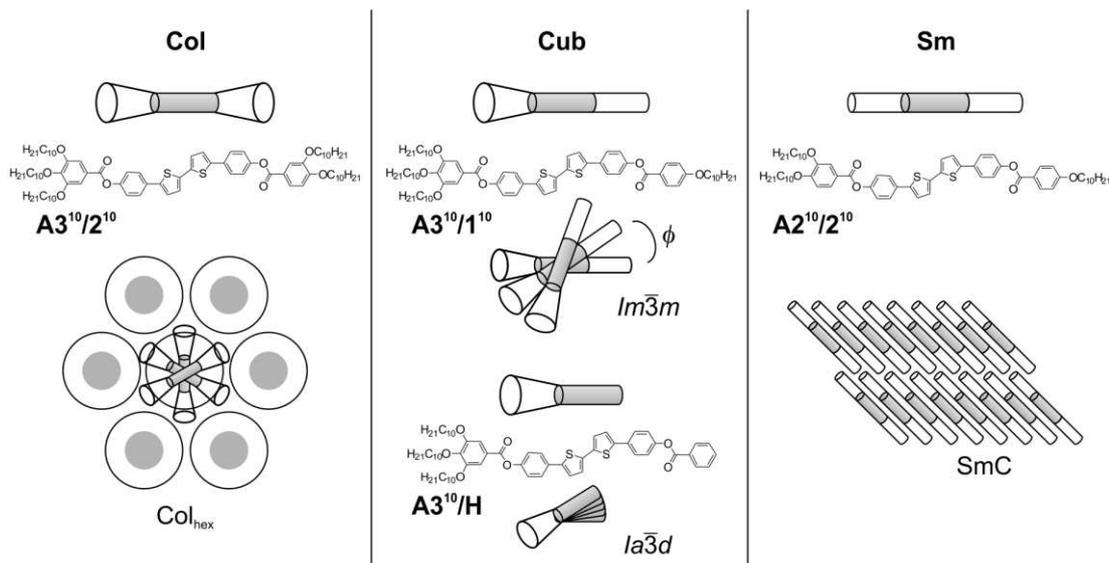


Abbildung 7.2 Einfluss der Molekülgestalt auf die Mesophaseneigenschaften polykatenarer Moleküle dieser Arbeit. Mit Veränderung der Kettenanzahl sowie des Substitutionsmusters verändert sich die Molekülgestalt, die maßgebend für die Ausbildung der Mesophase ist. Ein großes, symmetrisch verteiltes Kettenvolumen führt zu einer bevorzugten Bildung kolumnarer Phasen (links), während ein tendenziell symmetrisches Molekül mit einem geringeren aliphatischen Anteil smektische Phasen favorisiert (rechts). Der Übergang wird durch die Region bikontinuierlich kubischer Phasen gebildet (mitte). In Abhängigkeit vom helikalen Twist Φ wurden hier die Phasentypen $Ia\bar{3}d$ und $Im\bar{3}m$ gefunden.

Die Entdeckung spontan erzeugter makroskopischer Chiralität in kubischen Mesophasen achiraler Moleküle (Abb. 7.3) ermöglicht somit eine Erklärung für das Auftreten der $Im\bar{3}m$ -Phase mit ungewöhnlich großem Gitterparameter, die nur für polykatenare und andere

stäbchenförmige Verbindungen beobachtet wird. Des Weiteren können auch die in dieser Substanzklasse beobachtbaren $Ia\bar{3}d$ - $Im\bar{3}m$ - $Ia\bar{3}d$ -Sequenzen vertauscht werden. Darüber hinaus konnte auch das Auftreten konkurrierender Mesophasen, z. B. tetragonale Phasen, mit der Herausbildung superstruktureller Chiralität in Verbindung gebracht werden, was jedoch weiterer Untersuchungen bedarf.

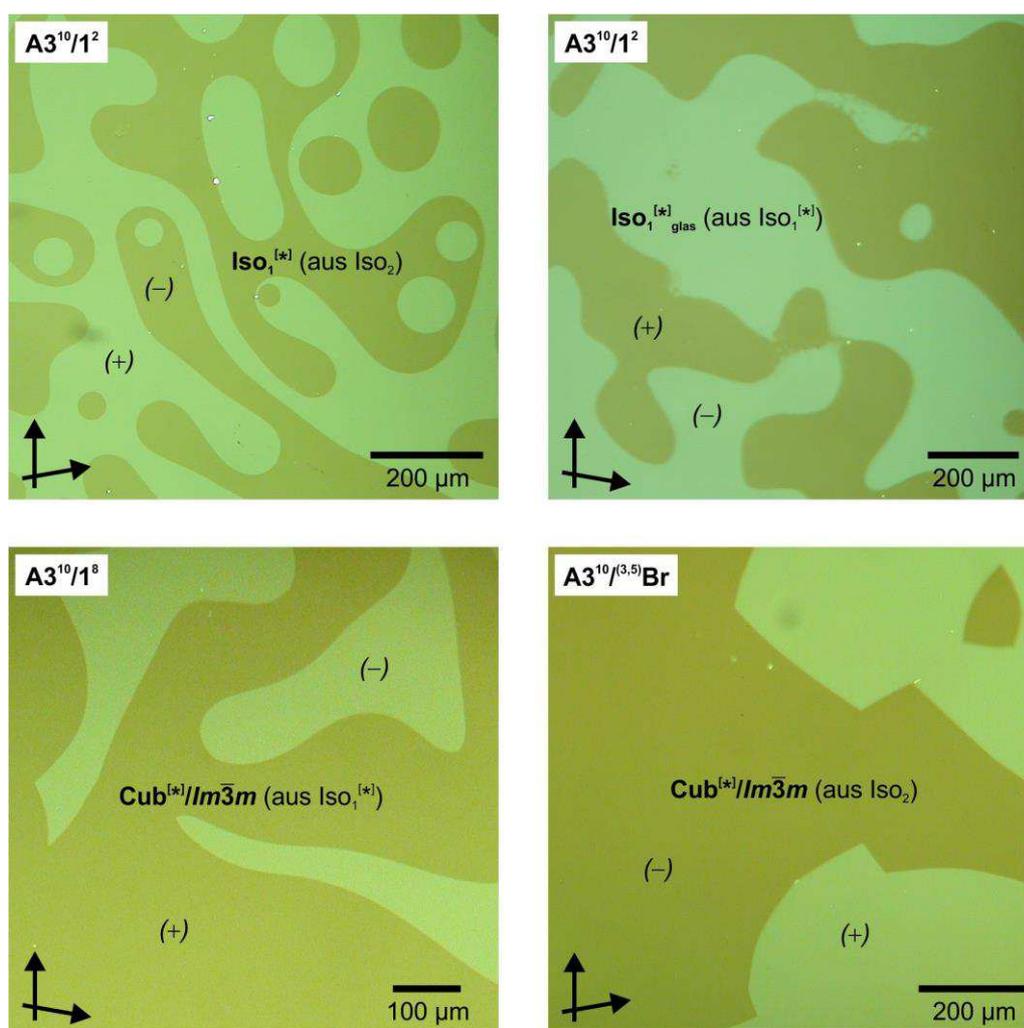


Abbildung 7.3 Charakteristische Texturen der chiralen Phasen $Iso_1^{[*]}$, $Iso_1^{[*]}_{\text{glas}}$ und $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$. Diese Beobachtungen stellen eine entscheidende Entdeckung dieser Arbeit dar und waren eine wesentliche Grundlage bei der Charakterisierung der polykatenaren Verbindungen.

Hier sind vor allem die erstmals beobachteten chiralen Flüssigkeiten ($Iso_1^{[*]}$) hervorzuheben, die für verschiedene Bithiophene **A/B** und Biphenyle **I** sowie für andere literaturbekannte polykatenare Verbindungen beobachtet werden können. Diese neuen Flüssigkeiten können sich spontan aus einem racemischen Zustand (Iso_2) durch dynamische Separation enantiomorpher Konformere bilden. Als Ergebnis wird eine Flüssigkeit erhalten, die aus unterschiedlichen, miteinander unmischbaren Domänen besteht, welche in ihren skalaren physikalischen Eigenschaften identisch sind und sich lediglich in ihrem Drehsinn unterscheiden (Abb. 7.3). Der Bildung flüssiger Konglomerate liegt ein neuartiger

dynamischer Prozess der Segregation enantiomorpher Konformere zugrunde. Die chiralen Flüssigkeiten besitzen zahlreiche potentielle Anwendungen. So wurde beispielsweise gezeigt, dass diese dynamischen Systeme sensibel auf äußere Einflüsse reagieren. Bereits geringfügige chirale Stimuli führen zu einer Imbalance der Domänen unterschiedlicher Händigkeit. Eine derartige chirale Verstärkung ermöglicht eine Detektion von Spuren chiraler Moleküle oder anderen Stimuli. Weiterhin konnte für die Verbindungen $A3^{10}/1^2$ und $A'3^{10}/1^{4F6}$ (Abb. 7.1) ein direkter $ISO_1^{[*]}-ISO_1^{[*]}_{glas}$ -Übergang beobachtet werden (Abb. 7.3). Auf diese Weise lassen sich chirale Gläser herstellen, die beispielsweise zur Enantiomerentrennung und in der enantioselektiven Katalyse Anwendung finden könnten. Spontaner Symmetriebruch in Flüssigkeiten könnte möglicherweise ein elementarer Schritt bei der spontanen Entstehung der Chiralität in prebiotischen Systemen und somit aller bekannten und auf molekulare Chiralität angewiesenen Lebensformen sein.

Kubische 3D-Phasen wurden exemplarisch anhand des Bithiophens $A'3^{10}/1^{16}$ und des Benzoselenadiazols $E'3^{10}/1^{10}$ (Abb. 7.1) im time-of-flight-Verfahren näher untersucht. Die erhaltenen Photostrom-Zeit-Kurven weisen dabei eine scharfe Schulter auf, was eine nahezu identische Geschichte aller Ladungsträger innerhalb der Probe nahelegt. Dieses für Einkristalle typische Verhalten ist auf die bikontinuierliche Struktur aus dreidimensionalen aromatischen Netzwerken zurückzuführen. Allerdings sind die ermittelten Ladungsträgermobilitäten $\mu \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ selbst für mesomorphe Materialien eher gering. Die Anordnung der Moleküle in einer fluiden Struktur mit helikaler Überstruktur verhindert eine optimale π - π -Überlappung. Die verdrehte Molekülanordnung erwies sich hier als limitierend und kann scheinbar nicht durch die vorgegebene 3D-Struktur ausgeglichen werden. Ein möglicher Ansatz zur Optimierung könnte die Verwendung größerer planarer Ringsysteme als zentrale Molekülbausteine sein, was eine stärkere π -Stapelung ermöglichen könnte. Die in der Cub-Iso-Region beobachteten Anomalien in den μ - T -Graphen konnte mit einer ISO_2 - ISO_1 -Sequenz infolge einer Tendenz zur Cybotaxizität der großen Moleküle in der isotropen Flüssigkeit in Einklang gebracht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten polykatenaren Stäbchen liefern grundlegende Einsichten in die Designprinzipien bikontinuierlich kubischer Phasen und ein umfangreiches Repertoire unterschiedlichster Moleküle mit bikontinuierlichen Cub-Phasen. Dies ermöglichte ein umfassendes Verständnis der Struktur dieser 3D-Phasen, insbesondere der Bedeutung der Chiralität für die Phasenstruktur. So sind alle $Ia\bar{3}d$ -Phasen makroskopisch achiral während alle $Im\bar{3}m$ -Phasen chiral sind. Erweitert wurde dieses Bild durch begleitende kristalline, flüssigkristalline und isotrop flüssige Zustände. An erster Stelle sind hier die erstmals beschriebenen chiralen Flüssigkeiten achiraler Moleküle zu nennen. Durchgeführte Photostrommessungen schlugen schließlich eine Brücke zwischen allgemeiner Grundlagen- und anwendungsbezogener Forschung.

Experimenteller Teil

8

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Synthese

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt. Tetrahydrofuran und Ethanol wurden nach Standardprozeduren getrocknet¹⁸⁸. Absolutes 2-Butanon, Dichlormethan, Dimethylformamid und Pyridin wurden von *Sigma Aldrich* bezogen und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die nach der Reinigung erhaltenen Produkte. Die Synthesen sind nicht optimiert. Für die Säulenchromatographie wurde *Macherey-Nagel* Kieselgel 60 (230–400 mesh) verwendet. Die analytischen Dünnschichtchromatogramme wurden mit kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien (60 F₂₅₄) der Firma *Merck* angefertigt. Die Detektion erfolgte mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 254$ nm; $\lambda = 366$ nm) und durch Ansprühen mit Mo-Stain-Reagenz (0.4 g Cersulfat, 20 g Ammoniummolybdat, 40 ml konz. Schwefelsäure, 360 ml des. Wasser) und anschließender Erwärmung.

Identifizierung der Verbindungen

NMR-Spektren wurden an den Geräten Gemini 200 (200 MHz), Gemini 2000 (400 MHz) und Unity 500 (500 MHz) der Firma *Varian* aufgenommen. Als interner Standard diente Trimethylsilan (TMS). Die Signale sind in ppm der δ -Skala angegeben. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 27 °C. Als deuterierte Lösungsmittel wurden CDCl₃ (*Sigma Aldrich*), C₄D₈O (*ABCR*) und C₅D₅N (*ABCR*) eingesetzt. Zur Beschreibung der Multiplizitäten der Signale wurden nachfolgende Symbole verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett), m (Multiplett), br (breit). Elementaranalysen wurden an einem CHNS-932-Analyzer (Fa. *Leco Co.*) oder Erba-CHNO-Analyzer 1102 (Fa. *Carlo Erba*) durchgeführt. ESI-MS-Spektren wurden an einem *Finnigan* LCQ (Elektrospray, Spray-Spannung 6.7 kV, Schutzgas Stickstoff) aufgenommen. Schmelzpunkte wurden an einem BOËTIUS-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert.

Optische und kalorimetrische Untersuchungen

Umwandlungstemperaturen wurden mithilfe eines Polarisationsmikroskops der Firma *Leica* in Kombination mit einem Heiztisch Fp 82 HT (Fa. *Mettler*) ermittelt. Dabei wurden die jeweiligen Proben zwischen Objektträger (*Mettler-Toledo*) und Deckglas platziert; die Probenstärke zur Untersuchung der kubischen Mesophasen, insbesondere zur Detektion chiraler Bereiche, betrug ~ 15 μ m. Differentialkalorimetrische Messungen erfolgten an einem

DSC-7 der Firma *Perkin-Elmer* und wurden üblicherweise mit Heiz- bzw. Kühlraten von 10 K/min durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dabei den Werten der Peakmaxima.

Röntgenbeugungsexperimente

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K α -Linie; $\lambda = 0.154$ nm) in Glaskapillaren von 0.7 mm oder 1.0 mm Durchmesser der Fa. *Hilgenberg* oder durch Präparation eines Substanztropfens auf einem Glasträger durchgeführt und mittels eines Flächendetektors (HI-STAR, Fa. *Siemens* bzw. Vantec-500, Fa. *Bruker*) untersucht.

Röntgenographische Untersuchungen mit einer Synchrotronquelle wurden im Arbeitskreis um Prof. UNGAR, *University of Sheffield*, durchgeführt (für weitere Details siehe SI-Teil der Ref.¹³²).

Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die Ermittlung der Ladungsträgermobilitäten erfolgte im time-of-flight-Verfahren im Arbeitskreis von Prof. ISHIKAWA am technischen Institut für organische und polymere Materialien in Tokyo (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo Tech*). Hierzu wurden die Substanzen unter anaeroben Bedingungen in einer Zelle der Stärke $d = 10$ μm zwischen zwei ITO-Elektroden platziert. Die Verbindungen wurden anschließend aus dem isotrop flüssigen Zustand mit 0.5 K/min abgekühlt. Die Erzeugung der Exzitonen erfolgte mithilfe eines Nd:YAG-Lasers (355 oder 532 nm).

8.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben:

3-Brombenzoesäure (<i>Alfa Aesar</i>)	4,4'-Dihydroxybiphenyl (<i>Acros</i>)
3,5-Dibrombenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	Diisopropylamin (<i>Merck</i>)
1,4-Dibrombenzol (<i>Sigma Aldrich</i>)	Triisopropylborat (<i>Sigma Aldrich</i>)
1-Bromdecan (<i>Sigma Aldrich</i>)	Hexafluorbenzol (<i>Sigma Aldrich</i>)
1,4-Dibromtetrafluorbenzol (<i>Sigma Aldrich</i>)	4-Hydroxybenzylboronsäurepinakolester (<i>ABCR, Sigma Aldrich</i>)
1-Bromhexadecan (<i>Merck</i>)	Lithiumaluminiumhydrid (<i>Sigma Aldrich</i>)
4-Bromphenol (<i>Sigma Aldrich</i>)	2-Methoxybenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)
<i>N</i> -Bromsuccinimid (<i>Merck</i>)	3-Methoxybenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)
2-Bromthiophen (<i>Acros</i>)	3,4-Dimethoxybenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)
<i>n</i> -Butyllithium 1.6 M Lösung in <i>n</i> -Hexan (<i>Sigma Aldrich</i>)	3,5-Dimethoxybenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)
4-Cyanobenzoensäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	3,4,5-Trimethoxybenzoesäure
Cyclohexancarbonsäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin (<i>Acros</i>)

<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (<i>Merck</i>)	Natriumborhydrid (<i>Merck</i>)
3-Fluorbenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	Pinakol (<i>Fluka</i>)
4-Fluorbenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-
3,4-Difluorbenzoesäure (<i>ABCR</i>)	nickel(II)chlorid (<i>Sigma Aldrich</i>)
3,5-Difluorbenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	Thionylchlorid (<i>Sigma Aldrich</i>)
3,4,5-Trifluorbenzoesäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	2-Thiophenboronsäurepinakolester (<i>ABCR</i>)
3,5-Difluorbenzylbromid (<i>ABCR</i>)	2-Thiophenoylchlorid (<i>Sigma Aldrich</i>)
3,5-Difluorbenzolboronsäure (<i>Sigma Aldrich</i>)	<i>n</i> -Undecansäure (<i>Fluka</i>)

Folgende Chemikalien waren in der Arbeitsgruppe vorhanden:

Benzoesäure	4- <i>n</i> -Hexyloxybenzoesäure
1-Brombutan	4-Methoxybenzoesäure
4- <i>n</i> -Butyloxybenzoesäure	(<i>S</i>)-2-Methyl-1-brombutan
3- <i>n</i> -Decyloxybenzoesäure	7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecylbromid
4- <i>n</i> -Decyloxybenzoesäure	4- <i>n</i> -Octadecyloxybenzoesäure
3,4-Di- <i>n</i> -decyloxybenzoesäure	4- <i>n</i> -Octyloxybenzoesäure
3,4,5-Tri- <i>n</i> -decyloxybenzoesäure	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-
3,4,5-Tri- <i>n</i> -decyloxybenzoesäureethylester	13,13,14,14,15,15,-16,16,16-
4-(4- <i>n</i> -Decyloxybenzoyloxy)benzoesäure	Pentacosafuorhexadecylbromid
4-(4- <i>n</i> -Decyloxyphenyl)benzoesäure	4- <i>n</i> -Pentyloxybenzoesäure
4- <i>n</i> -Dodecyloxybenzoesäure	3,4-Di- <i>n</i> -pentyloxybenzoesäure
3-Ethoxybenzoesäure	3,4,5-Tri- <i>n</i> -pentyloxybenzoesäure
4-Ethoxybenzoesäure	4- <i>n</i> -Tetradecyloxybenzoesäure
3,5-Diethoxybenzoesäure	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
4- <i>n</i> -Heptylbenzoesäure	5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-
4- <i>n</i> -Heptylbenzylbromid	Tridecafluordecylbromid
4- <i>n</i> -Hexadecyloxybenzoesäure	4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-
3,4-Di- <i>n</i> -hexadecyloxybenzoesäure	Tridecafluordecyloxy)benzoesäure
4-(12,12,14,14,16,16-Hexamethyl-12,14,16- trisilaheptadecyloxy)benzoesäure	

Folgende Chemikalien wurden in verschiedenen Studentenpraktika synthetisiert:

4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	3,4,5-Triisopropoxybenzoesäure
--	--------------------------------

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Kreuzkupplung nach SUZUKI¹⁰⁶ (AAV-1)

Das Aryl- oder Heteroaryl bromid (1 Äquivalent) wird zusammen mit dem Aryl- bzw. Heteroarylboronsäurepinakolester (1 Äquivalent/Bromfunktion) in THF und der Hälfte des Volumens an gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung suspendiert und 15 Minuten im Argonstrom von Sauerstoff befreit. Anschließend wird der Katalysator Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium[0] ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 5 mol% je Boronsäurefunktion) zugegeben und die Lösung unter einer Argonschutzatmosphäre solange unter Rückfluss gekocht, bis dünnschichtchromatographisch kein Umsatz mehr zu erkennen ist. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht, mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird das Produkt mittels Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation (UK) erhalten.

Veresterung über die Säurechloride der betreffenden substituierten Benzoesäuren (AAV-2)

Unter einer Argonschutzatmosphäre wird die betreffende Benzoesäure (1.25 Äquivalente) solange in Thionylchlorid erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Anschließend wird das Thionylchlorid über eine Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) im Vakuum entfernt. Danach wird nach A oder B weiterverfahren.

(A) Der verbleibende Rückstand wird in trockenem Dichlormethan aufgelöst, trockenes Pyridin und das Phenol (1 Äquivalent) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

(B) Der verbleibende Rückstand wird in trockenem Pyridin gelöst und zusammen mit dem betreffenden Phenol (1 Äquivalent) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung in Eiswasser gegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation (UK) gereinigt.

Veretherung nach WILLIAMSON (AAV-3)

Eine Suspension aus dem betreffenden Phenol (1 Äquivalent), dem Alkylhalogenid (1.1 Äquivalente/Phenolfunktion) und Kaliumcarbonat (5 Äquivalente/Phenolfunktion) wird in trockenem 2-Butanon unter einer Argonschutzatmosphäre solange unter Rückfluss gekocht, bis dünnschichtchromatographisch kein Phenol mehr nachweisbar ist. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch und/oder durch Umkristallisation gereinigt.

Bromierung der Heteroaromaten^{43,105} (AAV-4)

(A) Bromierungsreagenz *N*-Bromsuccinimid: Unter einer Argonschutzatmosphäre und unter Lichtausschluss wird zu einer Lösung der Heteroarylverbindung in trockenem THF portionsweise *N*-Bromsuccinimid gegeben und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Danach wird die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird erneut mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, kann das Produkt durch anschließende Säulenchromatographie erhalten werden.

(B) Bromierungsreagenz Brom: Eine Lösung der Heteroarylverbindung in Chloroform wird bei Raumtemperatur gerührt und tropfenweise mit Brom versetzt bis dünnschichtchromatographisch ausschließlich das gewünschte Produkt nachweisbar ist. Dann wird die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Anschließend wird die wässrige Phase nochmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation gereinigt.

Darstellung der Boronsäurepinakolester (AAV-5)

Synthese unter einer Argonschutzatmosphäre.

(A) Lithiierung mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan.

(B) Lithiierung mit *in situ* erzeugtem Lithiumdiisopropylamin (LDA).

Zu einer Lösung aus Diisopropylamin in absolutem Tetrahydrofuran wird unter Kühlung *n*-Butyllithium als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan über ein Septum langsam zugegeben und die Lösung nach beendeter Zugabe für 30 Minuten gerührt.

Zu einer Lösung des Thiophenderivats (1 Äquivalent) in absolutem Tetrahydrofuran wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Lithiierungsreagenz (1.2 Äquivalente) zugegeben und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird Triisopropylborat (1 Äquivalent) zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und für weitere zwei Stunden gerührt. Danach wird wasserfreies Pinakol (1 Äquivalent) zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Veresterung nach STEGLICH¹⁰⁸ (AAV-6)

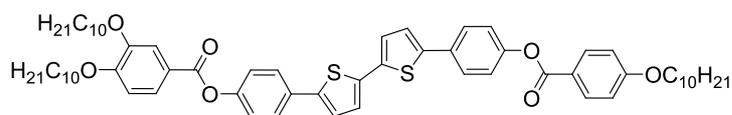
Unter einer Argonschutzatmosphäre wird das Phenol (1 Äquivalent) zusammen mit der Carbonsäure (1 Äquivalent/Phenolfunktion), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, 1.3 Äquivalente) und katalytischer Mengen 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) in absolutem Dichlormethan gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem kein Edukt mehr nachweisbar ist, wird die Reaktionslösung direkt auf eine kurze Kieselgelfritte gegeben. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie und Umkristallisation gereinigt.

Alkalische Esterspaltung (AAV-7)

Zunächst wird der betreffende Ester (1 Äquivalent) in einem geeigneten, polaren Lösungsmittel gelöst. Unter Eiskühlung wird anschließend die Hälfte dieses Volumens einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (10 Äquivalente KOH) zugegeben und solange unter Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise konzentrierte Salzsäure zugegeben, sodass das gewünschte Produkt ausfällt. Anschließend wird dieses durch Absaugen von der Lösung abgetrennt, neutral gewaschen und ggf. umkristallisiert.

8.4 Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen**8.4.1 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophene A und B**

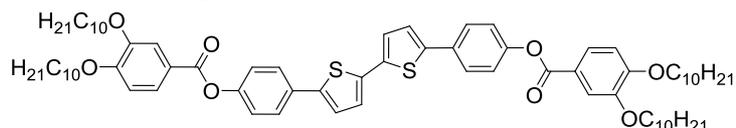
5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A2¹⁰/I¹⁰**



Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A²¹⁰/OH	280 mg (0.365 mmol)
	4- <i>n</i> -Decyloxybenzoesäure	128 mg (0.456 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	30 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 6:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	220 mg (0.214 mmol, 59% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₄ H ₈₂ O ₇ S ₂ ; <i>M</i> = 1027.46 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.08 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (dd, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.25–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.11 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³ <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.06–3.95 (m,	

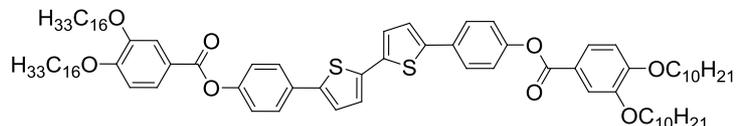
6H, OCH₂CH₂), 1.87–1.69 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.52–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.35–1.11 (br, 36H, CH₂), 0.86–0.74 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 154.0, 150.6, 148.7, 142.4, 136.8, 132.3, 131.7, 126.7, 124.6, 124.5, 124.0, 122.4, 122.4, 121.5, 114.7, 114.4, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1, 68.4 (OCH₂), 31.9, 29.6, 29.6, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 74.81%, H 8.04%, S 6.24%; gef.: C 74.38%, H 7.93%, S 6.20%.

5,5'-Bis[4-(3,4-di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A2¹⁰/2¹⁰**



Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A²¹⁰/OH** 200 mg (0.261 mmol)
 3,4-Di-*n*-decyloxybenzoesäure 141 mg (0.326 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 25 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus Chloroform
Ausbeute 66 mg (0.056 mmol, 21% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik C₇₄H₁₀₂O₈S₂; *M* = 1183.73 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.24–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.16 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.92 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.89–1.80 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.50–1.43 (m, 8H, CH₂), 1.37–1.23 (br, 48H, CH₂), 0.90–0.83 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 153.9, 150.6, 148.7, 142.3, 136.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.4, 124.0, 122.4, 121.4, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1 (OCH₂), 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 75.08%, H 8.69%, S 5.42%; gef.: C 74.79%, H 8.88%, S 5.74%.

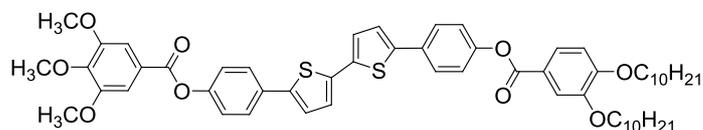
5-[4-(3,4-Di-*n*-hexadecyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-*n*-didecyloxybenzoyloxy)-phenyl]-2,2'-bithiophen **A2¹⁶/2¹⁰**



Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A²¹⁰/OH** 150 mg (0.196 mmol)
 3,4-Di-*n*-hexadecyloxybenzoesäure 148 mg (0.245 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 25 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Pentan 3:1), UK aus Ethylacetat
Ausbeute 31 mg (0.023 mmol, 12% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{86}H_{126}O_8S_2$; $M = 1352.05$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.83 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.26–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 6.94 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 4.09 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.90–1.82 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 8H, CH_2), 1.43–1.21 (br, 72H, CH_2), 0.92–0.83 (m, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 153.9, 150.6, 148.7, 142.4, 136.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.4, 124.0, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1 (OCH_2), 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.4, 29.2, 29.0, 26.0, 26.0, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 76.40%, H 9.39%; gef.: 76.13%, 9.43%.

5-[4-(3,4,5-Trimethoxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹/2¹⁰**



Vorschrift AAV-2B

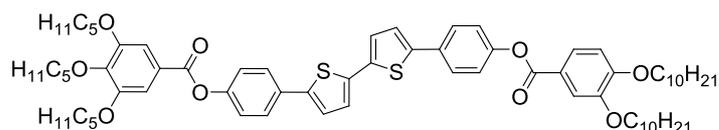
Ansatz **A²¹⁰/OH** 61 mg (0.080 mmol)
 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure 21 mg (0.100 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 66 mg (0.069 mmol, 86% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{57}H_{68}O_9S_2$; $M = 961.27$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.83 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.69–7.63 (m, 5H, Ar-H), 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.29–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 6.94 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 4.09 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 3.96 (s, 9H, OCH_3), 1.89–1.83 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.52–1.44 (m, 4H, CH_2), 1.40–1.25 (br, 24H, CH_2), 0.91–0.86 (m, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 164.8 (C=O), 153.9, 153.1, 150.6, 150.4, 148.7, 143.0, 142.4, 142.2, 136.9, 136.7, 132.0, 131.7, 126.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.4, 124.2, 124.1, 124.0, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 107.5 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1 (OCH_2), 61.0, 56.4 (OCH_3), 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 26.0, 22.7, 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 71.22%, H 7.13%, S 6.67%; gef.: C 70.77%, H 6.99%, S 6.27%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-pentyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3⁵/2¹⁰**

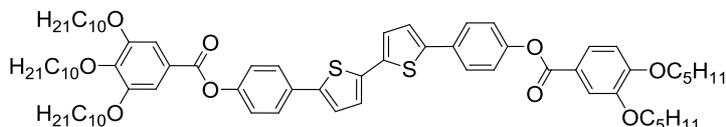


Vorschrift AAV-2B

Ansatz **A²¹⁰/OH** 150 mg (0.196 mmol)
 3,4,5-Tri-*n*-pentyloxybenzoesäure 95 mg (0.245 mmol)

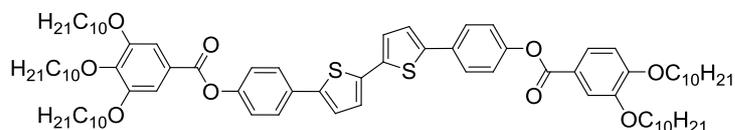
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Pentan 3:1), UK (EtOAc)	
Ausbeute	53 mg (0.047 mmol, 24% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₉ H ₉₂ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1129.59 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.71 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (d, ³ <i>J</i> = 2.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d, ³ <i>J</i> = 2.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.28–7.26 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.22 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.97 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.16–4.04 (m, 10H, OCH ₂ CH ₂), 1.94–1.84 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.84–1.74 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.55–1.46 (m, 10H, CH ₂), 1.47–1.37 (m, 10H, CH ₂), 1.31–1.21 (br, 20H, CH ₂), 0.97 (t, ³ <i>J</i> = 7.5 Hz, 6H, CH ₃), 0.97 (t, ³ <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H, CH ₃), 0.93–0.90 (m, 6H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 154.0, 153.0, 150.7, 150.5, 148.7, 143.2, 142.4, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.7, 126.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.5, 124.1, 124.0, 123.8, 122.4, 122.4, 121.4, 114.7, 112.0, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.4, 69.3, 69.1 (OCH ₂), 31.9, 30.0, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 28.3, 28.2, 26.0, 26.0, 22.7, 22.5, 22.4 (CH ₂), 14.1, 14.1, 14.0 (CH ₃); EA: ber.: C 73.37%, H 8.21%, S 5.68%; gef.: C 73.06%, H 8.00%, S 6.10%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-di-*n*-pentyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/2⁵**



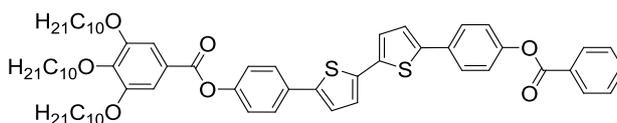
Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A³¹⁰/OH	173 mg (0.226 mmol)
	3,4-Di- <i>n</i> -pentyloxybenzoesäure	83 mg (0.283 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	108 mg (0.090 mmol, 40% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₇₄ H ₁₀₂ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1199.73 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.83 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.8, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.8, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.94 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.12–4.03 (m, 10H, OCH ₂ CH ₂), 1.93–1.80 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.81–1.71 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.38 (m, 10H, CH ₂), 1.38–1.21 (br, 40H, CH ₂), 0.97–0.92 (m, 6H, CH ₃), 0.92–0.84 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 153.9, 153.0, 150.6, 150.5, 148.7, 143.2, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 131.9, 131.7, 126.7, 124.6, 124.4, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.4, 69.3, 69.1 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 28.7, 28.2, 28.2, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 22.4 (CH ₂), 14.1, 14.0, 14.0 (CH ₃); EA: ber.: C 74.08%, H 8.57%, S 5.35%; gef.: C 73.91%, H 8.71%, S 5.58%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-*n*-didecyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/2¹⁰**



- Vorschrift** AAV-2B
- Ansatz** **A'2¹⁰/OH** 250 mg (0.326 mmol)
 3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoesäure 241 mg (0.407 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 30 ml
- Reinigung** Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH
- Ausbeute** 107 mg (0.080 mmol, 24% d. Th.), gelber Feststoff
- Analytik** C₈₄H₁₂₂O₉S₂; *M* = 1339.99 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.24–7.19 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.16 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.92 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.12–3.98 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.90–1.78 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.77–1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.44 (m, 10H, CH₂), 1.40–1.19 (br, 60H, CH₂), 0.92–0.82 (m, 15H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9 (C=O), 153.9, 153.0, 150.6, 150.5, 148.7, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 131.8, 131.7, 126.7, 126.6, 124.6, 124.6, 124.4, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.4, 69.3, 69.1 (OCH₂), 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 75.29%, H 9.18%, S 4.79%; gef.: 75.36%, H 9.48%, S 5.24%.

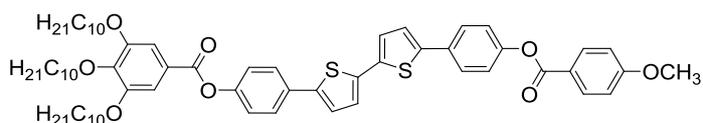
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-benzoyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen¹³²
A3¹⁰/H



- Vorschrift** AAV-2B
- Ansatz** **A'3¹⁰/OH** 53 mg (0.057 mmol)
 Benzoesäure 9 mg (0.071 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml
- Reinigung** Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH
- Ausbeute** 37 mg (0.036 mmol, 63% d. Th.), gelber Feststoff
- Analytik** C₆₄H₈₂O₇S₂; *M* = 1027.46 g/mol; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.23 (dd, ³*J* = 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.69–7.64 (m, 5H, Ar-H), 7.54 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.29–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.89–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.74 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.47 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.24 (br, 36H,

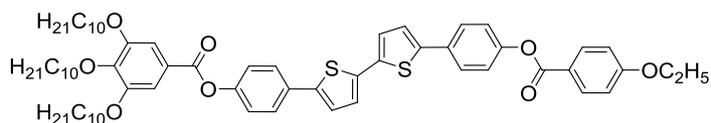
CH₂), 0.91–0.86 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.1, 165.0 (C=O), 153.0, 150.5, 150.4, 143.2, 142.3, 142.3, 136.8, 131.9, 131.8, 130.2, 128.6, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1026.45 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 74.81%, H 8.04%; gef.: C 74.91%, H 8.03%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-methoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³² **A3¹⁰/I¹**



Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A³¹⁰/OH** 134 mg (0.145 mmol)
 4-Methoxybenzoesäure 26 mg (0.181 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus Ethylacetat
Ausbeute 76 mg (0.072 mmol, 50% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik C₆₅H₈₄O₈S₂; *M* = 1057.49 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.23–7.19 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.16 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 1.87–1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.78–1.69 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50–1.41 (m, 6H, CH₂), 1.38–1.21 (br, 36H, CH₂), 0.91–0.82 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9, 164.8 (C=O), 164.0, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.6, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.7, 113.9, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 55.5 (OCH₃), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1056.52 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 73.83%, H 8.01%; gef.: C 73.44%, H 7.93%.

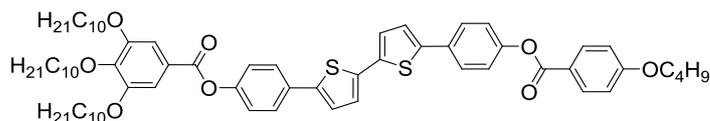
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-ethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³³ **A3¹⁰/I²**



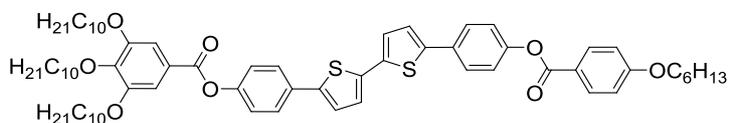
Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A³¹⁰/OH** 95 mg (0.103 mmol)
 4-Ethoxybenzoesäure 21 mg (0.129 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 79 mg (0.074 mmol, 72% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $\text{C}_{66}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{S}_2$; $M = 1071.51$ g/mol; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.14 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.07 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.06 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.84 (tt, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.77 (tt, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.47 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.41–1.23 (br, 36H, CH_2), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.8 (C=O), 163.4, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.5, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 63.8 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.7, 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1070.47 ($[\text{M}]^+$, 100); EA: ber.: C 73.98%, H 8.09%, S 5.98%; gef.: C 74.24%, H 8.18%, S 5.70%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-butyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1⁴**



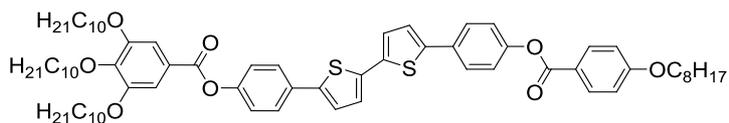
Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A³¹⁰/OH** 142 mg (0.154 mmol)
 4-*n*-Butyloxybenzoesäure 38 mg (0.193 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Pentan 1:1), UK (EtOAc)
Ausbeute 75 mg (0.068 mmol, 44% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{O}_8\text{S}_2$; $M = 1099.57$ g/mol; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.23–7.19 (m, 6H Ar-H + Th-H), 7.16 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 6.96 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 4.06–4.02 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.87–1.78 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.78–1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50–1.42 (m, 8H, CH_2), 1.38–1.21 (br, 36H, CH_2), 0.98 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.91–0.82 (m, 9H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.0 (OCH_2), 31.9, 31.9, 31.1, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH_2), 14.1, 13.8 (CH_3); EA: ber.: C 74.28%, H 8.25%, S 5.83%; gef.: C 73.84%, H 8.37%, S 6.24%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1⁶****Vorschrift** AAV-2B

Ansatz	A³¹⁰/OH	93 mg (0.100 mmol)
	4- <i>n</i> -Hexyloxybenzoesäure	28 mg (0.125 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 72 mg (0.064 mmol, 64% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₇₀H₉₄O₈S₂; *M* = 1127.62 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.88–1.72 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.54–1.46 (m, 8H, CH₂), 1.43–1.21 (br, 40H, CH₂), 0.95–0.85 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.5, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 25.6, 22.7, 22.7, 22.6 (CH₂), 14.1, 14.0 (CH₃); EA: ber.: C 74.56%, H 8.40%, S 5.69%; gef.: C 74.64%, H 8.42%, S 5.40%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-octyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³³ **A3¹⁰/1⁸****Vorschrift** AAV-2B

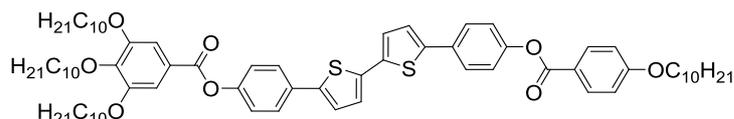
Ansatz	A³¹⁰/OH	89 mg (0.096 mmol)
	4- <i>n</i> -Octyloxybenzoesäure	30 mg (0.120 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 79 mg (0.068 mmol, 71% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₇₂H₉₈O₈S₂; *M* = 1155.67 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.09–4.02 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.88–1.80 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.77 (tt, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.44 (m, 8H, CH₂), 1.41–1.22 (br, 44H, CH₂), 0.92–0.85 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5,

143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.8, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7, 22.6 (CH₂), 14.1, 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1154.54 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 74.83%, H 8.55%, S 5.55%; gef.: C 75.01%, H 8.56%, S 5.43%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³² **A3¹⁰/1¹⁰**



Vorschrift AAV-2B

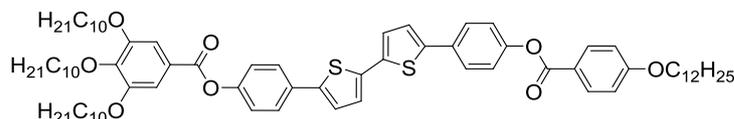
Ansatz **A³¹⁰/OH** 180 mg (0.195 mmol)
 4-*n*-Decyloxybenzoesäure 68 mg (0.244 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 30 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 107 mg (0.090 mmol, 46% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₇₄H₁₀₂O₈S₂; *M* = 1183.73 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.4, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.87–1.80 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.44 (m, 8H, CH₂), 1.40–1.22 (br, 48H, CH₂), 0.95–0.80 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1182.62 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 75.08%, H 8.69%; gef.: C 75.16%, H 8.94%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-dodecyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1¹²**



Vorschrift AAV-2B

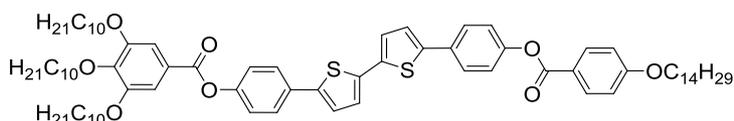
Ansatz **A³¹⁰/OH** 89 mg (0.096 mmol)
 4-*n*-Dodecyloxybenzoesäure 37 mg (0.120 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 76 mg (0.063 mmol, 65% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{76}H_{106}O_8S_2$; $M = 1211.78$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.15 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.89–1.72 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.51–1.42 (m, 8H, CH_2), 1.39–1.24 (br, 52H, CH_2), 0.89 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 75.33%, H 8.82%, S 5.29%; gef.: C 75.72%, H 9.02%, S 4.97%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-tetradecyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1¹⁴**



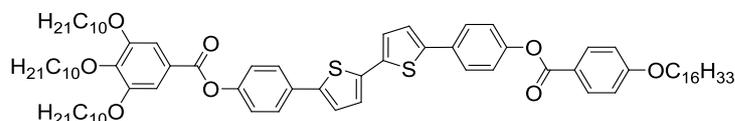
Vorschrift AAV-2B

Ansatz **A³¹⁰/OH** 93 mg (0.100 mmol)
 4-*n*-Tetradecyloxybenzoesäure 42 mg (0.125 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

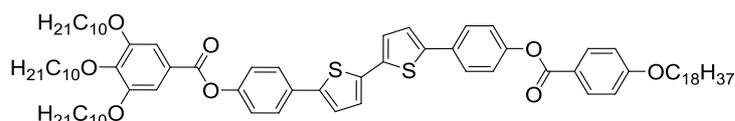
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 76 mg (0.061 mmol, 61% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{78}H_{110}O_8S_2$; $M = 1239.83$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.15 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.10–4.01 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.90–1.80 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.55–1.42 (m, 8H, CH_2), 1.40–1.23 (br, 56H, CH_2), 0.90–0.86 (m, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 69.3, 69.3, 68.4 (OCH_2), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1, 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1238.47 ($[M]^+$, 100); EA: ber.: C 75.56%, H 8.94%, S 5.17%; gef.: C 75.73%, H 8.89%, S 5.01%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-hexadecyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1¹⁶**

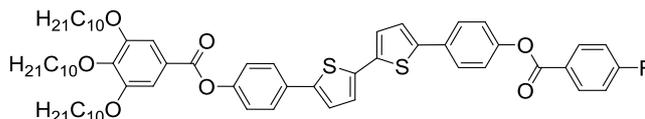
- Vorschrift** AAV-2B
- Ansatz** **A³¹⁰/OH** 169 mg (0.183 mmol)
 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäure 100 mg (0.229 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 25 ml
- Reinigung** Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH
- Ausbeute** 74 mg (0.058 mmol, 32% d. Th.), gelber Feststoff
- Analytik** C₈₀H₁₁₄O₈S₂; *M* = 1267.89 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.09–4.03 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.89–1.79 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.80–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.44 (m, 8H, CH₂), 1.39–1.22 (br, 60H, CH₂), 0.91–0.82 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.2, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 132.8, 132.3, 131.9, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.6, 114.3, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 75.78%, H 9.06%, S 5.06%; gef.: C 75.63%, H 9.30%, S 5.38%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-octadecyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1¹⁸**

- Vorschrift** AAV-2B
- Ansatz** **A³¹⁰/OH** 191 mg (0.207 mmol)
 4-*n*-Octadecyloxybenzoesäure 101 mg (0.259 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
- Reinigung** Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH
- Ausbeute** 36 mg (0.028 mmol, 14% d. Th.), gelber Feststoff
- Analytik** C₈₂H₁₁₈O₈S₂; *M* = 1295.94 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.26–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.10–4.03 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.88–1.80 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.44 (m, 8H, CH₂), 1.42–1.22 (br, 64H, CH₂), 0.92–0.85 (m, 12H,

CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 76.00%, H 9.18%, S 4.95%; gef.: C 76.30%, H 9.17%, S 4.84%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-fluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/F**



Vorschrift AAV-2B

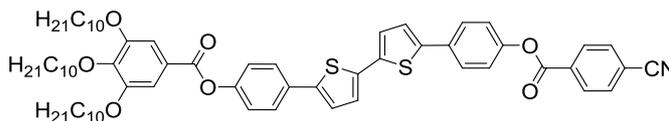
Ansatz **A³¹⁰/OH** 55 mg (0.060 mmol)
 4-Fluorbenzoesäure 11 mg (0.075 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 46 mg (0.044 mmol, 73% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₁FO₇S₂; *M* = 1045.45 g/mol; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,F} = 5.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 8H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 2H, Th-H), 4.09–4.05 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.91–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.80–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.47 (m, 6H, CH₂), 1.38–1.25 (br, 36H, CH₂), 0.93–0.85 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –104.23 (tt, ³J_{F,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{F,H} = 5.6 Hz, 1F); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.1 (C=O), 153.0, 150.5, 150.3, 143.2, 142.3, 142.2, 136.9, 136.8, 132.8 (d, ³J_{C,F} = 9.4 Hz), 132.0, 131.8, 126.8, 126.7, 125.7 (d, ⁴J_{C,F} = 3.7 Hz, Ar-C), 124.6, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.2, 115.8 (d, ²J_{C,F} = 22.1 Hz), 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃), C-F nicht zu sehen; MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1044.45 ([M•]⁺, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-cyanobenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/CN**

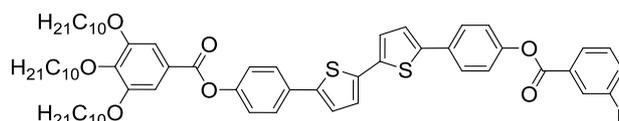


Vorschrift AAV-2B

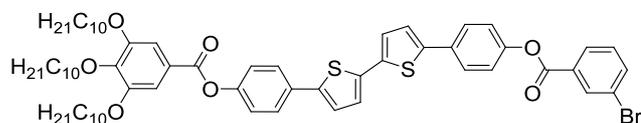
Ansatz **A³¹⁰/OH** 138 mg (0.149 mmol)
 4-Cyanobenzoesäure 28 mg (0.186 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus Ethylacetat
Ausbeute 43 mg (0.041 mmol, 27% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $C_{65}H_{81}NO_7S_2$; $M = 1052.47$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.31 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.26–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.17 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 4.07–4.02 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.87–1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.70 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.38–1.21 (m, 36H, CH_2), 0.90–0.82 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 163.5 (C=O), 153.0, 150.6, 149.9, 143.2, 142.4, 141.9, 137.1, 136.7, 133.3, 132.4, 131.8, 130.7, 126.8, 126.7, 124.7, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 122.4, 122.0, 117.8, 117.2, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 32.0, 31.9, 30.4, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 74.18%, H 7.76%, N 1.33%; gef.: C 73.91%, H 7.81%, N 1.13%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-fluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3**^{10/(3)F}



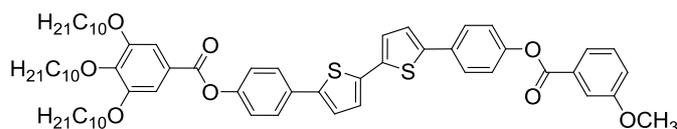
Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A 3**^{10/OH} 94 mg (0.102 mmol)
 3-Fluorbenzoesäure 18 mg (0.128 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan 5:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 49 mg (0.047 mmol, 46% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $C_{64}H_{81}FO_7S_2$; $M = 1045.45$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (ddd, $^3J_{H,F} = 9.2$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.5$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (ddd, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,F} = 5.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (dddd, $^3J_{H,F} = 9.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 8.0$, $^4J_{H,H} = 2.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, $^3J_{H,H} = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 4.07 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.06 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.89–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.80–1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.43–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 6H, CH_3); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -111.83 (ddd, $^3J_{F,H} = 8.6$ Hz, $^4J_{F,H} = 5.3$ Hz); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 164.0 (d, $^4J_{C,F} = 2.9$ Hz, C=O), 162.6 (d, $^1J_{C,F} = 246$ Hz, C-F), 153.0, 150.5, 150.2, 143.1, 142.3, 142.1, 136.9, 136.7, 132.1, 131.8, 131.6 (d, $^3J_{C,F} = 7.1$ Hz, Ar-C), 130.3 (d, $^3J_{C,F} = 8.1$ Hz, Ar-C), 126.8, 126.7, 126.0 (d, $^4J_{C,F} = 3.2$ Hz, Ar-C), 124.6, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.1, 120.8 (d, $^2J_{C,F} = 21.0$ Hz, Ar-C), 117.1 (d, $^2J_{C,F} = 22.9$ Hz, Ar-C), 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1044.45 ($[M]^+$, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-brombenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰(³)Br****Vorschrift** AAV-2B

Ansatz **A³¹⁰/OH** 89 mg (0.096 mmol)
 3-Brombenzoesäure 24 mg (0.120 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 94 mg (0.085 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₁BrO₇S₂; *M* = 1106.36 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.36 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.78 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.41 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.29–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.53–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.19 (br, 36H, CH₂), 0.94–0.84 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 163.8 (C=O), 153.0, 150.5, 150.1, 143.1, 142.3, 142.1, 136.9, 136.7, 136.6, 133.1, 132.1, 131.8, 131.4, 130.2, 128.8, 126.8, 126.7, 124.6, 124.6, 124.2, 124.0, 123.7, 122.7, 122.3, 122.1, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 69.48%, H 7.38%, S 5.80%; gef.: C 69.59%, H 7.36%, S 5.84%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-methoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰(³)1¹****Vorschrift** AAV-2B

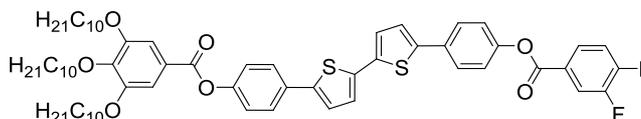
Ansatz **A³¹⁰/OH** 62 mg (0.067 mmol)
 3-Methoxybenzoesäure 13 mg (0.084 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 54 mg (0.051 mmol, 76% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₅H₈₄O₈S₂; *M* = 1057.49 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (s, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.27–7.20 (m, 7H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 1.94–

1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.76 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.43 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.22 (s, 36H, CH₂), 0.95–0.83 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9 (C=O), 159.7, 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.8, 130.7, 129.6, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.6, 122.3, 122.2, 120.3, 114.5, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 55.5 (OCH₃), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 73.83%, H 8.01%, S 6.06%; gef.: 73.46%, H 7.93%, S 5.73%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-difluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3**^{10/(3,4)F}



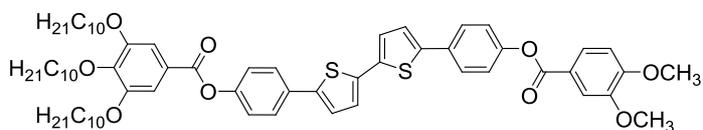
Vorschrift AAV-2B

Ansatz	A ³ ¹⁰ /OH	91 mg (0.099 mmol)
	3,4-Difluorbenzoesäure	20 mg (0.124 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml

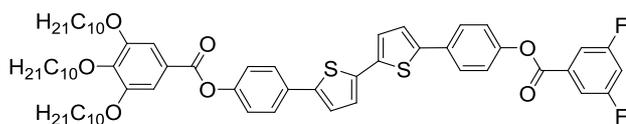
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 85 mg (0.080 mmol, 81% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₀F₂O₇S₂; *M* = 1063.44 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08–7.98 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.35–7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H+ Th-H), 7.19 (d, ³*J*_{H,H} = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 4.08 (t, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J*_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.21 (br, 36H, CH₂), 0.89 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –128.66 (m, 1F), –133.84 (m, 1F); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9, 163.2 (C=O), 154.1 (dd, ¹*J*_{C,F} = 258 Hz, ²*J*_{C,F} = 12.8 Hz, 1C, C-F), 153.0, 150.5, 150.2 (dd, ¹*J*_{C,F} = 251 Hz, ²*J*_{C,F} = 13.0 Hz, 1C, C-F), 150.0, 143.2, 142.4, 142.0, 137.0, 136.7, 132.2, 131.8, 127.5 (dd, ³*J*_{C,F} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{C,F} = 3.8 Hz), 126.8, 126.7, 126.4 (dd, ³*J*_{C,F} = 5.6 Hz, ⁴*J*_{C,F} = 3.6 Hz), 124.6, 124.6, 124.2, 124.0, 123.7, 122.3, 122.1, 119.6 (dd, ²*J*_{C,F} = 18.8 Hz, ³*J*_{C,F} = 1.8 Hz), 117.6 (d, ²*J*_{C,F} = 18.0 Hz), 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1062.40 ([M•]⁺, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4-dimethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³² **A3¹⁰/2¹**

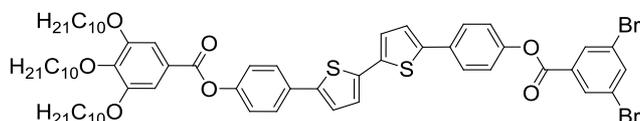
Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A³¹⁰/OH	158 mg (0.171 mmol)
	3,4-Dimethoxybenzoesäure	40 mg (0.214 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	30 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus Ethylacetat	
Ausbeute	49 mg (0.045 mmol, 26% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₆ H ₈₆ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1087.51 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.23–7.19 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.17 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.95 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.05 (t, ³ <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.04 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 3.97 (s, 3H, OCH ₃), 3.96 (s, 3H, OCH ₃), 1.87–1.78 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.78–1.71 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.49–1.44 (m, 6H, CH ₂), 1.38–1.21 (br, 36H, CH ₂), 0.91–0.81 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 164.9, 164.9 (C=O), 153.7, 153.0, 150.5, 148.9, 143.2, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.8, 131.8, 126.7, 124.6, 124.5, 124.0, 123.7, 122.3, 121.8, 112.4, 110.4, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 56.1 (OCH ₃), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.1 (CH ₃); MS (ESI, CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> (%) = 1086.49 ([M•] ⁺ , 100); EA: ber.: C 72.89%, H 7.97%; gef.: C 72.64%, H 7.90%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-difluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/(3,5)F**

Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A³¹⁰/OH	91 mg (0.099 mmol)
	3,5-Difluorbenzoesäure	20 mg (0.124 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	10 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 5:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	93 mg (0.087 mmol, 88% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₄ H ₈₀ F ₂ O ₇ S ₂ ; <i>M</i> = 1063.44 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.77–7.70 (m, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.23 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 3.9 Hz, 2H, Th-H), 7.19 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.11 (tt, ³ <i>J</i> _{H,F} = 8.5 Hz, ⁴ <i>J</i> _{H,H} = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂),	

1.88–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.55–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.22 (br, 36H, CH₂), 0.93–0.83 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –107.94 (m, 2F); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 162.9 (C=O), 162.9 (dd, ¹J_{C,F} = 249 Hz, ³J_{C,F} = 12.1 Hz, C-F), 153.0, 150.5, 149.9, 143.2, 142.4, 142.0, 137.0, 136.7, 132.6 (t, ³J_{C,F} = 9.2 Hz), 132.3, 131.8, 126.8, 126.7, 124.7, 124.6, 124.2, 124.0, 123.7, 122.3, 122.0, 113.6, 113.2 (m), 113.1, 109.2 (t, ²J_{C,F} = 26.7 Hz), 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1062.40 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 72.28%, H 7.58%; gef.: C 71.79%, H 7.33%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-dibrombenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3^{10/(3,5)Br}**



Vorschrift AAV-2B

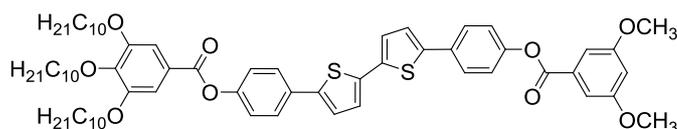
Ansatz **A 3¹⁰/OH** 95 mg (0.103 mmol)
 3,5-Dibrombenzoesäure 36 mg (0.129 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 99 mg (0.084 mmol, 81% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₈Br₂O₇S₂; *M* = 1185.25 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (t, ³*J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.26–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.89–1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.78–1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.54–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.19 (br, 36H, CH₂), 0.96–0.80 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 162.6 (C=O), 153.0, 150.5, 149.9, 143.1, 142.4, 141.9, 139.0, 137.0, 136.7, 132.6, 132.4, 131.9, 131.8, 126.8, 126.7, 124.7, 124.6, 124.2, 124.0, 123.7, 123.3, 122.3, 122.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 64.85%, H 6.80%, S 5.41%; gef.: C 64.95%, H 6.84%, S 5.16%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-dimethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3^{10/(3,5)2¹}**

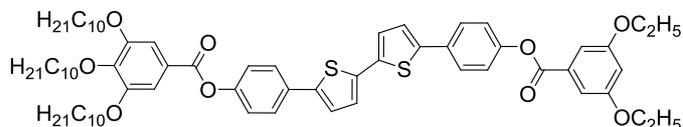


Vorschrift AAV-2B

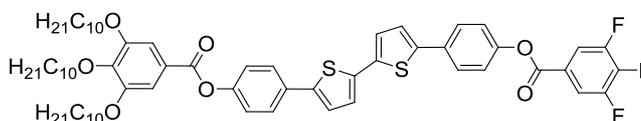
Ansatz **A 3¹⁰/OH** 52 mg (0.056 mmol)
 3,5-Dimethoxybenzoesäure 13 mg (0.070 mmol)

	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan/Ethylacetat 1:4:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	41 mg (0.038 mmol, 67% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₆ H ₈₆ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1087.51 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.67 (d, ³ <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.26–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.74 (t, ⁴ <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 4.09–4.05 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 3.88 (s, 6H, OCH ₃), 1.90–1.80 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.80–1.74 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.47 (m, 6H, CH ₂), 1.39–1.24 (br, 36H, CH ₂), 0.91–0.87 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 160.8, 153.0, 150.5, 150.4, 143.2, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.8, 131.2, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.2, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 55.7 (OCH ₃), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 72.89%, H 7.97%, S 5.90%; gef.: C 73.11%, H 8.14%, S 5.57%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-diethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/(3,5)2²**



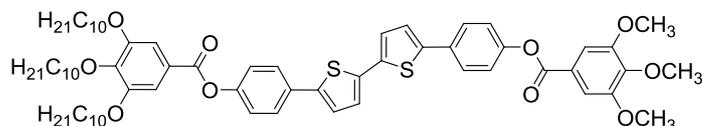
Vorschrift	AAV-6	
Ansatz	A³¹⁰/OH	92 mg (0.100 mmol)
	3,5-Diethoxybenzoesäure	21 mg (0.100 mmol)
	DCC	27 mg (0.130 mmol)
	DMAP	kat. Menge
	Dichlormethan (abs.)	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	87 mg (0.078 mmol, 78% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₈ H ₉₀ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1115.57 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.26–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 6.72 (t, ⁴ <i>J</i> = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 4.10 (q, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₃), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.52–1.47 (m, 6H, CH ₂), 1.44 (t, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, OCH ₂ CH ₃), 1.41–1.22 (br, 36H, CH ₂), 0.90–0.86 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 164.9 (C=O), 160.1, 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.8, 131.1, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.2, 108.6, 108.3, 107.3 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 63.9 (OCH ₂ CH ₃), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.7 (OCH ₂ CH ₃), 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 73.21%, H 8.13%, S 5.75%; gef.: C 73.28%, H 8.37%, S 5.75%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4,5-trifluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/3^{4,5}F****Vorschrift** AAV-2B

Ansatz **A³¹⁰/OH** 91 mg (0.099 mmol)
 3,4,5-Trifluorbenzoesäure 22 mg (0.124 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 87 mg (0.080 mmol, 81% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₇₉F₃O₇S₂; *M* = 1081.43 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (dd, ³J_{H,F} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.89–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.80–1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.13 (br, 36H, CH₂), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –132.02 (dd, ³J_{F,F} = 20.1 Hz, ³J_{F,H} = 7.5 Hz, 2F), –151.13 (tt, ³J_{F,F} = 20.1 Hz, ⁴J_{F,H} = 6.5 Hz, 1F); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9 (C=O), 153.0, 150.6, 149.8, 143.2, 142.4, 141.9, 137.1, 136.7, 132.4, 131.8, 126.8, 126.7, 124.7, 124.6, 124.3, 124.0, 123.7, 122.3, 121.9, 114.8 (dd, ²J_{C,F} = 16.6 Hz, ³J_{C,F} = 6.5 Hz), 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃), 6 der 7 Signale im fluorsubstituierten Benzolring sind nicht zu sehen; MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1080.57 ([M•]⁺, 100); EA: ber.: C 71.08%, H 7.36%; gef.: C 70.74%, H 7.15%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4,5-trimethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen ¹³² **A3¹⁰/3¹****Vorschrift** AAV-2B

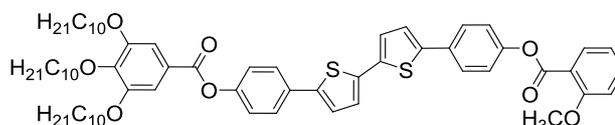
Ansatz **A³¹⁰/OH** 58 mg (0.063 mmol)
 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure 17 mg (0.079 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH**Ausbeute** 59 mg (0.053 mmol, 84% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₇H₈₈O₁₀S₂; *M* = 1117.54 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (d, ³J = 8.4, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³J = 8.4, 2H, Ar-H), 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H + Th-H), 7.19 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 4.07 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t,

$^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 3.96 (s, 9H, OCH_3), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.41–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.92–0.85 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.8 (C=O), 153.1, 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 136.8, 136.8, 131.8, 126.7, 126.7, 124.6, 124.2, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 108.6, 107.5 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 61.0, 56.4 (OCH_3), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1116.51 ($[\text{M}]^+$, 100); EA: ber.: C 72.01%, H 7.94%; gef.: C 71.84%, H 7.85%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(2-methoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹⁰(2)¹**



Vorschrift AAV-2B

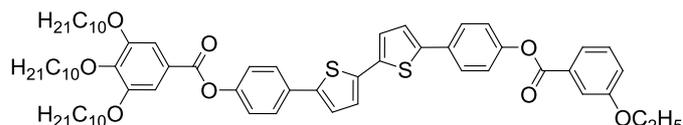
Ansatz **A³¹⁰/OH** 54 mg (0.058 mmol)
 2-Methoxybenzoesäure 11 mg (0.073 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 30 mg (0.028 mmol, 49% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $\text{C}_{65}\text{H}_{84}\text{O}_8\text{S}_2$; $M = 1057.49$ g/mol; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59–7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.29–7.21 (m, 8H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 7.05 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 1.87–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.70 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.39–1.24 (br, 36H, CH_2), 0.91–0.86 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.3 (C=O), 160.0, 153.0, 150.5, 143.2, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 134.4, 132.2, 131.9, 131.7, 126.7, 126.6, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 120.3, 119.0, 112.7, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 56.1 (OCH_3), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 73.83%, H 8.01%, S 6.06%; gef.: C 73.72%, H 7.99%, S 5.70%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-ethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen ¹³² **A3¹⁰(3)¹**

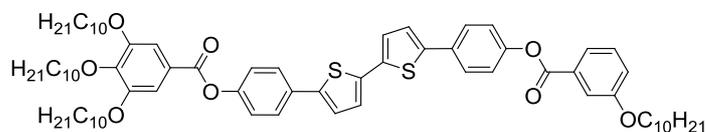


Vorschrift AAV-2B

Ansatz **A³¹⁰/OH** 92 mg (0.100 mmol)
 3-Ethoxybenzoesäure 21 mg (0.125 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml

	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	92 mg (0.086 mmol, 86% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₆ H ₈₆ O ₈ S ₂ ; <i>M</i> = 1071.51 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.81 (ddd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.71 (dd, ⁴ <i>J</i> = 2.5 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (dd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.27–7.22 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.18 (ddd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.5 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 4.13 (q, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₃), 4.07 (t, ³ <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.06 (t, ³ <i>J</i> = 6.4 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.88–1.81 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.48 (m, 6H, CH ₂), 1.46 (t, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, OCH ₂ CH ₃), 1.40–1.24 (br, 36H, CH ₂), 0.92–0.85 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.0, 165.0 (C=O), 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.8, 130.6, 129.6, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.5, 122.3, 122.3, 120.7, 115.2, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 63.8 (OCH ₂ CH ₃), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.7 (OCH ₂ CH ₃), 14.1 (CH ₃); MS (ESI, CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> (%) = 1070.59 ([M•] ⁺ , 100); EA: ber.: C 73.98%, H 8.09%; gef.: C 74.41%, H 8.34%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3**^{10/(3)}**1**¹⁰

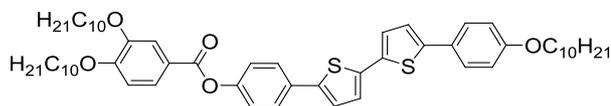


Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A3 ^{10/OH}	96 mg (0.104 mmol)
	3- <i>n</i> -Decyloxybenzoesäure	36 mg (0.130 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	94 mg (0.079 mmol, 76% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₇₄ H ₁₀₂ O ₈ S ₂ ; <i>M</i> = 1183.73 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.78 (ddd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (dd, ⁴ <i>J</i> = 2.5 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (dd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.17 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 7.16 (ddd, ³ <i>J</i> = 7.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.5 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 4.07–4.00 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.85–1.79 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.78–1.71 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.42 (m, 8H, CH ₂), 1.38–1.22 (br, 48H, CH ₂), 0.90–0.82 (m, 12H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.0, 165.0 (C=O), 159.3, 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.8, 131.9, 131.8, 130.6, 129.6, 126.7, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 122.3, 120.7, 115.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.3 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5,	

29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 75.08%, H 8.69%, S 5.42%; gef.: C 75.08%, H 8.95%, S 5.14%.

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-*n*-decyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen

A'2¹⁰/1¹⁰



Vorschrift AAV-3

Ansatz A'2¹⁰/OH 180 mg (0.235 mmol)
 1-Bromdecan 57 mg (0.259 mmol)
 Kaliumcarbonat 159 mg (1.175 mmol)
 2-Butanon (abs.) 50 ml

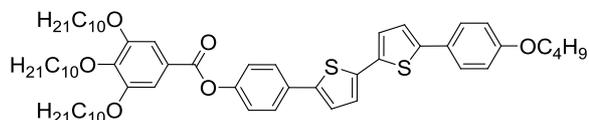
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1), UK THF/EtOH

Ausbeute 63 mg (0.069 mmol, 30% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₅₇H₇₈O₅S₂; *M* = 907.36 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.15 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.12 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.94 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.09 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.08 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 3.99 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.92–1.75 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.51–1.43 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.18 (br, 36H, CH₂), 0.90–0.86 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 159.0, 153.9, 150.5, 148.7, 143.4, 142.0, 137.1, 135.5, 131.8, 126.9, 126.7, 126.6, 124.5, 124.4, 124.2, 123.9, 122.6, 122.3, 121.4, 114.9, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1, 68.2 (OCH₂), 31.9, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.0, 26.0, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 75.45%, H 8.66%, S 7.07%; gef.: C 75.15%, H 8.87%, S 7.39%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen

A'3¹⁰/1⁴



Vorschrift AAV-3

Ansatz A'3¹⁰/OH 170 mg (0.184 mmol)
 1-Brombutan 28 mg (0.202 mmol)
 Kaliumcarbonat 127 mg (0.920 mmol)
 2-Butanon (abs.) 10 ml

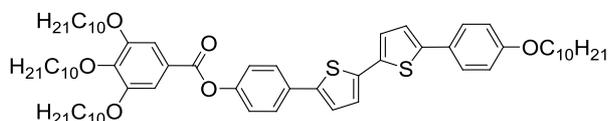
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 72 mg (0.073 mmol, 40% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₁H₈₆O₆S₂; *M* = 979.46 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.18 (m, 3H, Ar-

H + Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.12 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.90–1.71 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.53–1.44 (m, 8H, CH_2), 1.42–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.99 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.89 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 165.0 (C=O), 159.0, 153.0, 150.4, 143.4, 143.1, 141.9, 137.1, 135.5, 131.9, 126.9, 126.7, 126.6, 124.5, 124.2, 124.0, 123.7, 122.6, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH_2), 31.9, 31.9, 31.3, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH_2), 14.1, 13.8 (CH_3); EA: ber.: C 74.80%, H 8.85%, S 6.55%; gef.: C 74.80%, H 8.75%, S 6.35%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-*n*-decyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen¹³²
A'3¹⁰/1¹⁰



Vorschrift AAV-3

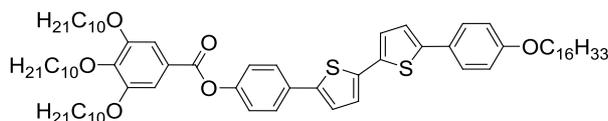
Ansatz **A'3¹⁰/OH** 142 mg (0.154 mmol)
 1-Bromdecan 37 mg (0.169 mmol)
 Kaliumcarbonat 137 mg (0.75 mmol)
 2-Butanon (abs.) 20 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Pentan 3:2), UK aus Ethylacetat

Ausbeute 41 mg (0.039 mmol, 25% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $\text{C}_{67}\text{H}_{98}\text{O}_6\text{S}_2$; $M = 1063.62$ g/mol; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.22–7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.10 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 6.90 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.04 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.86–1.71 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.50–1.40 (m, 8H, CH_2), 1.36–1.21 (br, 48H, CH_2), 0.88–0.86 (m, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 165.0 (C=O), 159.0, 153.0, 150.5, 143.6, 143.2, 141.9, 137.2, 135.5, 131.9, 126.9, 126.7, 124.6, 124.2, 124.0, 123.8, 122.7, 122.3, 115.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.2 (OCH_2), 32.0, 31.9, 31.9, 30.4, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1062.64 ($[\text{M}\cdot]^+$, 100); EA: ber.: C 75.66%, H 9.29%; gef.: C 75.59%, H 9.52%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-*n*-hexadecyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen
A'3¹⁰/1¹⁶

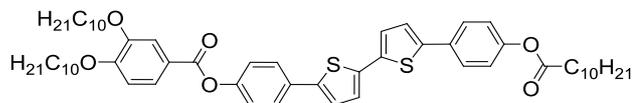


Vorschrift AAV-3

Ansatz **A'3¹⁰/OH** 168 mg (0.182 mmol)

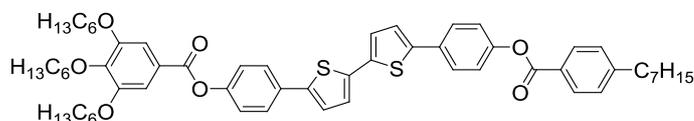
	1-Bromhexadecan	62 mg (0.200 mmol)
	Kaliumcarbonat	126 mg (0.910 mmol)
	2-Butanon (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Pentan 1:1), UK aus Ethylacetat	
Ausbeute	53 mg (0.046 mmol, 25% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₇₃ H ₁₁₀ O ₆ S ₂ ; <i>M</i> = 1147.78 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H), 7.50 (d, ³ <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.22–7.18 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.13 (d, ³ <i>J</i> = 4.0 Hz, 2H, Th-H), 7.10 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.90 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, ³ <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.03 (t, ³ <i>J</i> = 6.0 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 3.97 (t, ³ <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.84–1.78 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.78–1.71 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.50–1.42 (m, 8H, CH ₂), 1.38–1.19 (m, 60H, CH ₂), 0.88–0.85 (m, 12H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 159.0, 153.0, 150.4, 143.4, 143.1, 141.9, 137.1, 135.5, 131.9, 126.9, 126.6, 124.5, 124.2, 124.0, 123.7, 122.6, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.2 (CH ₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.1, 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 76.39%, H 9.66%, S 5.59%; gef.: 76.10%, H 9.93%, 6.00%.	

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-*n*-decyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen
A'2¹⁰/OCC₁₀



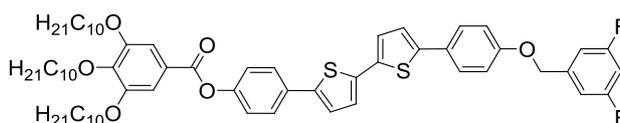
Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A'2¹⁰/OH	245 mg (0.319 mmol)
	<i>n</i> -Undecansäure	75 mg (0.399 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	138 mg (0.145 mmol, 45% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₅₈ H ₇₈ O ₇ S ₂ ; <i>M</i> = 951.37 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.86 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ³ <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, ³ <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H, Th-H), 7.23 (d, ³ <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H, Th-H), 7.20 (d, ³ <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H, Th-H), 7.20 (d, ³ <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H, Th-H), 7.14 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 4.12 (t, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.11 (t, ³ <i>J</i> = 7.0 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 2.60 (t, ³ <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H, O(O)CCH ₂ CH ₂), 1.93–1.86 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.83–1.75 (m, 2H, O(O)CCH ₂ CH ₂), 1.54–1.49 (m, 4H, CH ₂), 1.47–1.26 (br, 38H, CH ₂), 0.95–0.89 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 172.3, 165.0 (C=O), 154.0, 150.9, 150.6, 150.3, 148.7, 142.4, 142.3, 136.8, 131.7, 126.7, 126.7, 124.6, 124.5, 124.0, 122.4, 122.1, 121.4, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1 (OCH ₂), 34.4, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 26.0, 26.0, 25.0, 22.7 (CH ₂), 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 74.48%, H 8.41%, S 6.86%; gef.: C 74.10%, H 8.58%, S 7.13%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-heptylbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3⁶/CH₂C₆**



Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A³⁶/OH	96 mg (0.127 mmol)
	4- <i>n</i> -Heptylbenzoesäure	35 mg (0.159 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	60 mg (0.063 mmol, 49% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₅₉ H ₇₂ O ₇ S ₂ ; <i>M</i> = 957.33 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.12 (d, ³ <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³ <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 4.07 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.06 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 2.71 (t, ³ <i>J</i> = 7.3 Hz, 2H, PhCH ₂ CH ₂), 1.87–1.80 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.70–1.62 (m, 2H, PhCH ₂ CH ₂), 1.52–1.49 (m, 6H), 1.41–1.24 (br, 20H, CH ₂), 0.93–0.87 (m, 12H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.2, 164.9 (C=O), 153.0, 150.5, 149.5, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.7, 131.8, 131.8, 130.3, 128.7, 126.8, 126.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 36.1 (PhCH ₂), 31.8, 31.7, 31.5, 31.1, 30.3, 29.3, 29.2, 29.1, 25.7, 25.7, 22.7, 22.6, 22.6 (CH ₂), 14.1, 14.0 (CH ₃); EA: ber.: C 74.02%, H 7.58%, S 6.70%; gef.: C 73.97%, H 7.46%, S 6.43%.	

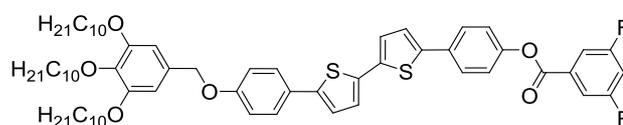
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-difluorbenzyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B1**



Vorschrift	AAV-3	
Ansatz	A³¹⁰/OH	92 mg (0.100 mmol)
	3,5-Difluorbenzylbromid	23 mg (0.110 mmol)
	Kaliumcarbonat	69 mg (0.500 mmol)
	2-Butanon (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	72 mg (0.069 mmol, 69% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₄ H ₈₂ F ₂ O ₆ S ₂ ; <i>M</i> = 1049.46 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.65 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, ³ <i>J</i> _{H,H} = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.17–7.12 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.02–6.90 (m, 4H, Ar-H), 6.77 (tt, ³ <i>J</i> _{H,F} = 8.5 Hz, ⁴ <i>J</i> _{H,H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, OCH ₂ Ph), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.91–1.80 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.46 (m, 6H,	

CH₂), 1.39–1.22 (br, 36H, CH₂), 0.93–0.83 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –109.22 (m, 2F); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 163.2 (dd, ¹J_{C,F} = 248 Hz, ³J_{C,F} = 12.5 Hz, C-F), 157.9, 153.0, 150.5, 143.1, 142.9, 142.0, 140.9 (t, ³J_{C,F} = 9.0 Hz), 137.0, 135.8, 131.9, 127.6, 127.0, 126.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 123.0, 122.3, 115.3, 109.8 (m), 108.6, 103.3 (t, ²J_{C,F} = 25.1 Hz), (Ar-C + Th-C), 73.6, 68.8, 63.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1048.54 ([M•]⁺, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-difluorbenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B2**



Vorschrift AAV-2B

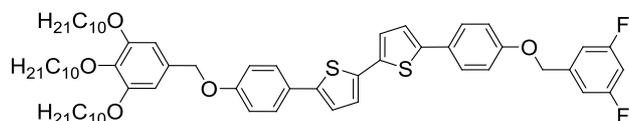
Ansatz **B7** 94 mg (0.103 mmol)
 3,5-Difluorbenzoesäure 20 mg (0.129 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 88 mg (0.084 mmol, 81% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₂F₂O₆S₂; *M* = 1049.46 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ 7.82–7.76 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.73 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.37 (tt, ³J_{H,F} = 9.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (s, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.27 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 5.22 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.26 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.07 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.95 (tt, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.83 (tt, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.70–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.56–1.48 (m, 4H, CH₂), 1.44–1.17 (br, 36H, CH₂), 0.89–0.83 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, C₅D₅N) δ –107.89 (m, 2F); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ 163.2 (dd, ¹J_{C,F} = 249 Hz, ³J_{C,F} = 12.2 Hz, C-F), 163.1 (t, ⁴J_{C,F} = 3.5 Hz, C=O), 159.5, 154.1, 150.8, 143.8, 142.1, 138.7, 137.6, 133.3 (t, ³J_{C,F} = 9.4 Hz), 132.8, 132.7, 127.5, 127.5, 127.2, 125.6, 125.3, 125.3, 122.9, 116.1, 113.6 (m), 109.6 (t, ²J_{C,F} = 25.6 Hz), 107.0 (Ar-C + Th-C), 73.7, 70.9, 69.4 (OCH₂), 32.3, 32.2, 31.1, 30.2, 30.1, 30.0, 29.8, 29.8, 29.7, 26.7, 26.6, 23.0 (CH₂), 14.4 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1048.37 ([M•]⁺, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,5-difluorbenzyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B3**



Vorschrift AAV-3

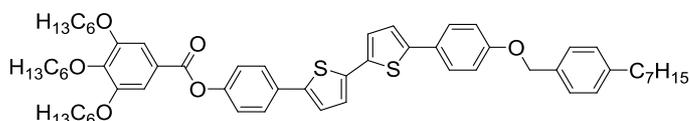
Ansatz **B7** 92 mg (0.101 mmol)
 3,5-Difluorbenzylbromid 23 mg (0.111 mmol)
 Kaliumcarbonat 70 mg (0.505 mmol)
 2-Butanon (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 73 mg (0.070 mmol, 70% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₄H₈₄F₂O₅S₂; *M* = 1035.48 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ 7.72 (d, ³*J*_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.34–7.29 (m, 4H, Th-H), 7.27 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.17–7.11 (m, 4H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 7.01–6.95 (m, 1H, Ar-H), 5.22 (s, 2H, OCH₂Ph), 5.13 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.26 (t, ³*J*_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.07 (t, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.95 (tt, ³*J*_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.83 (tt, ³*J*_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.71–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.58–1.47 (m, 4H, CH₂), 1.45–1.18 (br, 36H, CH₂), 0.92–0.82 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, C₅D₅N) δ –109.17 (m, 2F); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ 163.5 (dd, ¹*J*_{C,F} = 248 Hz, ³*J*_{C,F} = 12.8 Hz, C-F), 159.4, 158.6, 154.0, 143.5, 143.2, 142.2 (t, ³*J*_{C,F} = 9.3 Hz), 138.8, 136.4, 136.2, 132.8, 127.9, 127.5, 127.5, 125.2, 125.2, 116.1, 116.0, 110.5 (m), 107.0, 103.5 (t, ²*J*_{C,F} = 25.7 Hz), (Ar-C + Th-C), 73.7, 70.9, 69.4, 68.9 (t, ⁴*J*_{C,F} = 2.1 Hz), (OCH₂), 32.3, 32.2, 31.0, 30.2, 30.1, 30.0, 30.0, 29.8, 29.8, 29.7, 26.7, 26.6, 23.1, 23.0 (CH₂), 14.4 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1034.66 ([M•]⁺, 90).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-*n*-heptylbenzyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B4**



Vorschrift AAV-3

Ansatz **A'3¹⁰/OH** 103 mg (0.136 mmol)
 4-*n*-Heptylbenzylbromid 39 mg (0.145 mmol)
 Kaliumcarbonat 94 mg (0.680 mmol)
 2-Butanon (abs.) 10 ml

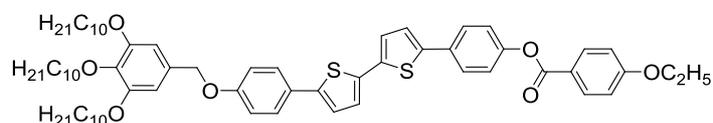
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 87 mg (0.092 mmol, 68% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₅₉H₇₄O₆S₂; *M* = 943.35 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ 7.80 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 2H, Ar-H), 7.68 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.33–7.26 (m,

5H, Ar-H + Th-H), 7.16 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 5.15 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.29 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.04 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 2.57 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, PhCH_2), 1.90 (tt, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.79 (tt, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.66–1.51 (m, 4H, CH_2), 1.51–1.40 (m, 4H, CH_2), 1.37–1.12 (br, 20H, CH_2), 0.91–0.79 (m, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 165.3 (C=O), 159.3, 153.7, 151.3, 143.7, 143.1, 142.2, 137.4, 135.8, 134.8, 132.3, 129.0, 128.3, 127.4, 127.3, 127.1, 125.5, 125.1, 125.1, 124.5, 123.2, 116.0, 109.1 (Ar-C + Th-C), 73.7, 70.3, 69.4 (OCH_2), 35.9, 32.0, 32.0, 31.8, 31.7, 30.8, 29.6, 29.5, 29.4, 26.1, 26.0, 23.0, 22.9, 22.9 (CH_2), 14.2, 14.2 (CH_3); EA: ber.: C 75.12%, H 7.91%, S 6.80%; gef.: C 74.85%, H 7.67%, S 6.47%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)phenyl]-5'-[4-(4-ethoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B5**



Vorschrift AAV-2B

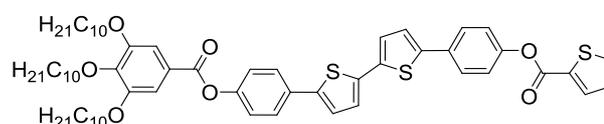
Ansatz **B7** 96 mg (0.106 mmol)
 4-Ethoxybenzoesäure 22 mg (0.133 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 68 mg (0.064 mmol, 61% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{O}_7\text{S}_2$; $M = 1057.53$ g/mol; ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 8.30 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.78 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.33 (s, 2H, Th-H), 7.31 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 7.28 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 5.23 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.27 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 3.97 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.95 (tt, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.84 (tt, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.70–1.63 (m, 2H, CH_2), 1.57–1.49 (m, 4H, CH_2), 1.45–1.18 (br, 39H, CH_2), 0.90–0.84 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 165.0 (C=O), 163.9, 159.4, 154.0, 151.3, 143.7, 142.3, 138.6, 137.3, 132.8, 132.7, 132.0, 127.4, 127.0, 125.5, 125.1, 125.0, 123.2, 116.0, 114.9, 107.0 (Ar-C + Th-C), 73.6, 70.8, 69.3 (OCH_2), 64.1 (OCH_2CH_3), 32.2, 32.1, 31.0, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 29.7, 29.6, 26.7, 26.5, 23.0, 23.0 (CH_2), 14.6, 14.3 (CH_3); EA: ber.: C 74.96%, H 8.39%, S 6.06%; gef.: C 75.18%, H 8.47%, S 6.01%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(2-thienoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A'3¹⁰/Th**



Vorschrift AAV-2B

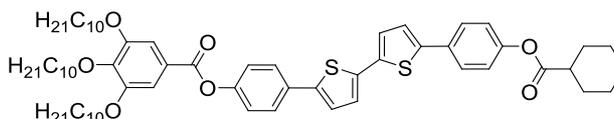
Ansatz	A'3¹⁰/OH	129 mg (0.140 mmol)
	2-Thiophenoylchlorid	26 mg (0.175 mmol)
	Pyridin (abs.)	10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Pentan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 44 mg (0.043 mmol, 31% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₂H₈₀O₇S₃; *M* = 1033.49 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (dd, ³*J* = 3.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, Th-H), 7.69 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, Th-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.29–7.17 (m, 9H, Ar-H + Th-H), 4.09–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.93–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.43–1.18 (br, 36H, CH₂), 0.94–0.82 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 160.5 (C=O), 153.0, 150.5, 150.0, 143.1, 142.3, 142.2, 136.8, 136.8, 134.8, 133.6, 132.7, 132.0, 131.8, 128.1, 126.7, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.2, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 72.05%, H 7.80%, S 9.31%; gef.: C 71.94%, H 8.21%, S 8.85%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-cyclohexoyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen
A'3¹⁰/Cy



Vorschrift AAV-2B

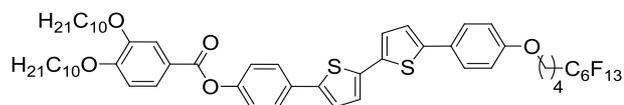
Ansatz	A'3¹⁰/OH	93 mg (0.101 mmol)
	Cyclohexancarbonsäure	16 mg (0.126 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 81 mg (0.078 mmol, 78% d. Th.), gelber Feststoff

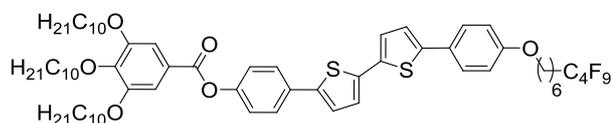
Analytik C₆₄H₈₈O₇S₃; *M* = 1033.51 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.15 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.10 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 2.58 (tt, ³*J*_{H(ax),H(ax)}} = 11.0 Hz, ³*J*_{H(ax),H(eq)}} = 3.8 Hz, 1H, (O)CCH), 2.08 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.89–1.54 (m, 12H, OCH₂CH₂ + Cy-CH₂), 1.51–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.43–1.21 (br, 38H, CH₂ + Cy-CH₂), 0.90–0.86 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 174.4, 165.0 (C=O), 153.0, 150.5, 150.4, 143.1, 142.3, 142.3, 136.8, 136.7, 131.8, 131.6, 126.7, 126.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.1, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 43.2 (O(O)CCH), 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.0, 26.1, 26.1, 25.7, 25.4, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 74.38%, H 8.58%, S 6.21%; gef.: C 74.59%, H 8.61%, S 6.48%.

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,10-tridecafluordecyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A'2¹⁰/1^{4F6}**



Vorschrift AAV-3
Ansatz **A'2¹⁰/OH** 337 mg (0.439 mmol)
 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-
 Tridecafluordecylbromid 242 mg (0.483 mmol)
 Kaliumcarbonat 303 mg (2.195 mmol)
 2-Butanon (abs.) 70 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Pentan 4:3), UK aus Ethylacetat
Ausbeute 127 mg (0.111 mmol, 25% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik C₅₇H₆₅F₁₃O₅S₂; *M* = 1141.23 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H), 7.13 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 7.11 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.02 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 2.23–2.09 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.92–1.80 (m, 8H, OCH₂CH₂ + CH₂CH₂CF₂), 1.49–1.41 (m, 4H, CH₂), 1.39–1.20 (br, 24H, CH₂), 0.89–0.83 (m, 6H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –80.79 (t, ³*J*_{F,F} = 10.9 Hz, 3F, CF₃), –114.38 (m, 2F, CH₂CF₂), –121.89 (m, 2F, CF₂), –122.84 (m, 2F, CF₂), –123.50 (m, 2F, CF₂), –126.10 (m, 2F, CF₂CF₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 158.6, 154.0, 150.6, 148.7, 143.2, 142.1, 137.0, 135.6, 131.8, 127.1, 127.0, 126.6, 124.5, 124.4, 124.3, 124.0, 122.8, 122.4, 121.5, 114.9, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1, 67.3 (OCH₂), 31.9, 30.7 (t, ²*J*_{C,F} = 22.1 Hz, CH₂CF₂), 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 28.7, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 17.3 (t, ³*J*_{C,F} = 3.6 Hz, CH₂CH₂CF₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1140.29 ([M•]⁺, 100).

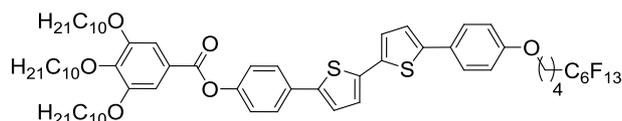
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10,10-nonafluordecyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A'3¹⁰/1^{6F4}**



Vorschrift AAV-3
Ansatz **A'3¹⁰/OH** 149 mg (0.161 mmol)
 7,7,8,8,9,9,10,10,10-
 Nonafluordecylbromid 68 mg (0.177 mmol)
 Kaliumcarbonat 111 mg (0.804 mmol)
 2-Butanon (abs.) 25 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 89 mg (0.071 mmol, 44% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_6H_89F_9O_6S_2$; $M = 1225.54$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.19 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 7.12 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH_2CH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 2.18–1.99 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.91–1.72 (m, 8H, $OCH_2CH_2 + CH_2CH_2CF_2$), 1.72–1.61 (m, 2H, CH_2), 1.59–1.43 (m, 10H, CH_2), 1.41–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.98–0.79 (m, 9H, CH_3); ^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$) δ –81.06 (tt, $^3J_{F,F} = 9.7$ Hz, $^4J_{F,F} = 3.2$ Hz, 3F, CF_3), –114.58 (m, 2F, CH_2CF_2), –124.50 (m, 2F, CF_2), –126.05 (m, 2F, CF_2CF_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 158.8, 153.0, 150.5, 143.3, 143.1, 141.9, 137.1, 135.5, 131.9, 126.9, 126.8, 126.6, 124.5, 124.2, 124.0, 123.7, 122.7, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.7 (t, $^2J_{C,F} = 22.7$ Hz, CH_2CF_2), 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.0, 28.8, 26.1, 26.0, 25.8, 22.7, 22.7 (CH_2), 20.1 (t, $^3J_{C,F} = 3.7$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1224.51 ($[M\cdot]^+$, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A'3¹⁰/1^{4F6}**



Vorschrift AAV-3

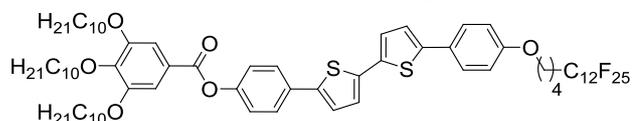
Ansatz **A'3¹⁰/OH** 178 mg (0.193 mmol)
 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-
 Tridecafluorodecylbromid 97 mg (0.212 mmol)
 Kaliumcarbonat 133 mg (0.965 mmol)
 2-Butanon (abs.) 40 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Pentan 5:3), UK aus Ethylacetat

Ausbeute 54 mg (0.042 mmol, 22% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_6H_85F_{13}O_6S_2$; $M = 1297.50$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.24–7.20 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.13 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.10–4.01 (m, 8H, OCH_2CH_2), 2.27–2.07 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.96–1.70 (m, 10H, $OCH_2CH_2 + CH_2CH_2CF_2$), 1.51–1.45 (m, 6H, CH_2), 1.39–1.23 (br, 36H, CH_2), 0.93–0.83 (m, 9H, CH_3); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ –80.79 (t, $^3J_{F,F} = 10.9$ Hz, 3F, CF_3), –114.38 (m, 2F, CH_2CF_2), –121.89 (m, 2F, CF_2), –122.84 (m, 2F, CF_2), –123.50 (m, 2F, CF_2), –126.10 (m, 2F, CF_2CF_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 158.6, 153.0, 150.5, 143.2, 143.1, 141.9, 137.1, 135.6, 131.9, 127.0, 127.0, 126.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 122.8, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.7 (t, $^2J_{C,F} = 22.1$ Hz, CH_2CF_2), 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.7, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 17.3 (t, $^3J_{C,F} = 3.7$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1296.40 ($[M\cdot]^+$, 100); EA: ber.: C 62.02%, H 6.60%; gef.: C 61.71%, H 6.45%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[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-pentacosafuorhexadecyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A'3¹⁰/1^{4F12}**



Vorschrift AAV-3

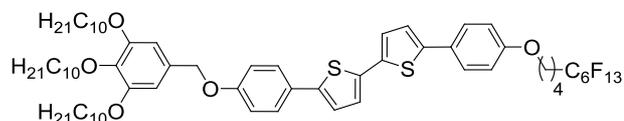
Ansatz **A'3¹⁰/OH** 69 mg (0.075 mmol)
 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,15,15,-
 16,16,16-Pentacosafuorhexadecylbromid 63 mg (0.083 mmol)
 Kaliumcarbonat 52 mg (0.375 mmol)
 2-Butanon (abs.) 20 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 49 mg (0.031 mmol, 41% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₇₃H₈₅F₂₅O₆S₂; *M* = 1597.54 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.19 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.13 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.10–4.01 (m, 8H, OCH₂CH₂), 2.27–2.09 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.96–1.71 (m, 10H, OCH₂CH₂ + CH₂CH₂CF₂), 1.51–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.21 (br, 36H, CH₂), 0.93–0.84 (m, 9H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –80.73 (t, ³*J*_{F,F} = 11.6 Hz, 3F, CF₃), –114.34 (m, 2F, CH₂CF₂), –121.73 (m, 14F, CF₂), –122.65 (m, 2F, CF₂), –123.45 (m, 2F, CF₂), –126.04 (m, 2F, CF₂CF₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 158.6, 153.0, 150.5, 143.2, 143.1, 141.9, 137.1, 135.6, 131.9, 127.0, 127.0, 126.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 122.8, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.7 (t, ²*J*_{C,F} = 22.9 Hz, CH₂CF₂), 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.7, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 17.3 (m, CH₂CH₂CF₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1596.34 ([*M*•]⁺, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **B6**



Vorschrift AAV-3

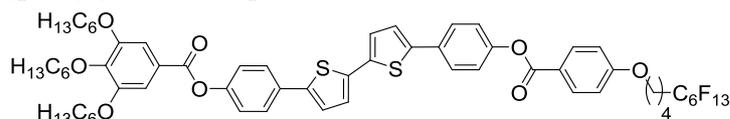
Ansatz **B7** 61 mg (0.067 mmol)
 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-
 Tridecafluordecylbromid 34 mg (0.074 mmol)
 Kaliumcarbonat 46 mg (0.333 mmol)
 2-Butanon (abs.) 15 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 4:3), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 71 mg (0.055 mmol, 83% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_6H_87F_{13}O_5S_2$; $M = 1283.51$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ 7.73 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35–7.30 (m, 4H, Th-H), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 5.23 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.27 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 4.00 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 2.32–2.12 (m, 2H, CH_2CF_2), 2.02–1.90 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.90–1.73 (m, 8H, $OCH_2CH_2 + CH_2CH_2CF_2$), 1.72–1.60 (m, 2H, CH_2), 1.57–1.49 (m, 4H, CH_2), 1.47–1.16 (br, 36H, CH_2), 0.95–0.81 (m, 9H, CH_3); ^{19}F -NMR (470 MHz, C_5D_5N) δ –80.86 (t, $^3J_{F,F} = 10.3$ Hz, 3F, CF_3), –113.88 (m, 2F, CH_2CF_2), –121.78 (m, 2F, CF_2), –122.77 (m, 2F, CF_2), –123.28 (m, 2F, CF_2), –126.03 (m, 2F, CF_2CF_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ 159.1, 159.1, 153.7, 143.2, 143.1, 138.4, 135.9, 135.9, 132.5, 127.2, 127.1, 127.1, 127.0, 124.9, 115.8, 115.3, 106.7 (Ar-C + Th-C), 73.4, 70.6, 69.1, 67.5 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.7, 30.4 (t, $^2J_{C,F} = 21.8$ Hz, CH_2CF_2), 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 28.5, 26.4, 26.3, 22.7, 22.7 (CH_2), 17.3 (t, $^3J_{C,F} = 3.8$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1282.28 ($[M]^+$, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-{4-[4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyloxy)benzoyloxy]phenyl}-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1^{4F6}**



Vorschrift AAV-2B

Ansatz **A³/OH** 121 mg (0.160 mmol)

4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecyloxy)benzoesäure 102 mg (0.200 mmol)

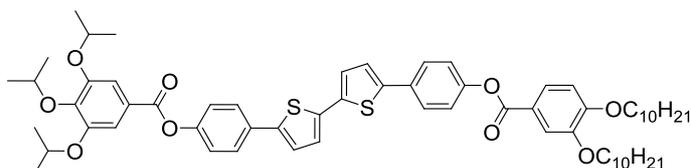
Thionylchlorid 1 ml

Pyridin (abs.) 5 ml

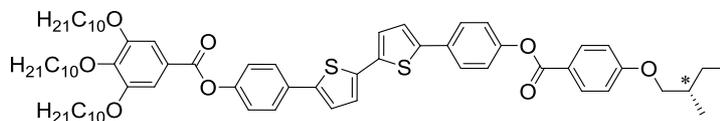
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 97 mg (0.078 mmol, 49% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_6H_{65}F_{13}O_8S_2$; $M = 1249.28$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.17 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.14–4.02 (m, 8H, OCH_2CH_2), 2.28–2.10 (m, 2H, CH_2CF_2), 2.00–1.71 (m, 10H, $OCH_2CH_2 + CH_2CH_2CF_2$), 1.56–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.42–1.29 (br, 12H, CH_2), 0.93–0.87 (m, 9H, CH_3); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ –80.79 (t, $^3J_{F,F} = 10.9$ Hz, 3F, CF_3), –114.35 (m, 2F, CH_2CF_2), –121.88 (m, 2F, CF_2), –122.84 (m, 2F, CF_2), –123.50 (m, 2F, CF_2), –126.09 (m, 2F, CF_2CF_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9, 164.7 (C=O), 163.2, 153.0, 150.5, 150.5, 143.1, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 132.4, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 121.8, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.5 (OCH_2), 31.7, 31.5, 30.7 (t, $^2J_{C,F} = 22.7$ Hz, CH_2CF_2), 30.3, 29.3, 28.6, 25.7, 25.7, 22.7, 22.6 (CH_2), 17.3 (t, $^3J_{C,F} = 3.7$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$), 14.1, 14.0 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1248.26 ($[M]^+$, 90).

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3,4,5-triisopropoxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **A3¹³/2¹⁰**

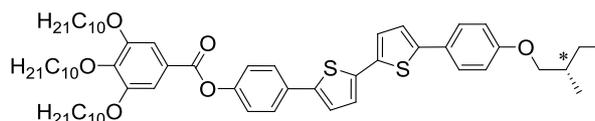
Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A²¹⁰/OH	90 mg (0.117 mmol)
	3,4,5-Triisopropoxybenzoesäure	43 mg (0.146 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	67 mg (0.064 mmol, 55% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₃ H ₈₀ O ₉ S ₂ ; <i>M</i> = 1045.43 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.83 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (d, ³ <i>J</i> = 8.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.26–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.94 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.64 (sept, 2H, ³ <i>J</i> = 6.2 Hz, CH(CH ₃) ₂), 4.49 (sept, 1H, ³ <i>J</i> = 6.2 Hz, CH(CH ₃) ₂), 4.09 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.08 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.91–1.82 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.52–1.46 (m, 4H, CH ₂), 1.38 (d, ³ <i>J</i> = 6.2 Hz, 12H, CH(CH ₃) ₂), 1.34 (d, ³ <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂), 1.33–1.20 (br, 24H, CH ₂), 0.90–0.86 (m, 6H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 153.9, 152.3, 150.6, 150.5, 148.7, 144.4, 142.4, 142.3, 136.8, 136.7, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.4, 124.0, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 111.0 (Ar-C + Th-C), 76.0, 71.5 (CH(CH ₃) ₂), 69.4, 69.1 (OCH ₂), 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 26.0, 22.7, 22.7 (CH ₂), 22.1 (CH(CH ₃) ₂), 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 72.38%, H 7.71%, S 6.13%; gef.: C 72.38%, H 7.68%, S 5.93%.	

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-{4-[4-(2-(*S*)-methylbutyloxy)benzoyloxy]-phenyl}-2,2'-bithiophen^{133,§} (*S*)-**A3¹⁰/1^{5*}**

Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	A³¹⁰/OH	92 mg (0.100 mmol)
	51	26 mg (0.125 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	67 mg (0.060 mmol, 60% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₆₉ H ₉₂ O ₈ S ₂ ; <i>M</i> = 1113.59 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.15 (d, ³ <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s,	

2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 6.99 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.06 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 3.92 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1H, $\text{OCH}_a\text{H}_b\text{CH}$), 3.84 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^2J = 6.5$ Hz, 1H, $\text{OCH}_a\text{H}_b\text{CH}$), 1.97–1.71 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{CHCH}_3 + \text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.66–1.55 (m, 1H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.52–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.41–1.23 (br, 36H, CH_2), 1.05 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.97 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.8, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.3, 114.4, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 73.1, 69.3 (OCH_2), 34.6 (CHCH_3), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.5 (CH_2), 16.5 (CHCH_3), 14.1, 11.3 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1112.55 ($[\text{M}]^+$, 100); EA: ber.: C 74.42%, H 8.33%, S 5.76%; gef.: C 74.67%, H 8.44%, S 5.64%; §enthält ca. 5% der isomeren Verbindung 5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-{4-[4-(3-methylbutyloxy)benzoyloxy]-phenyl}-2,2'-bithiophen.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(2-(*S*)-methylbutyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen[§] (*S*)-**A'3¹⁰/1^{5*}**



Vorschrift AAV-3

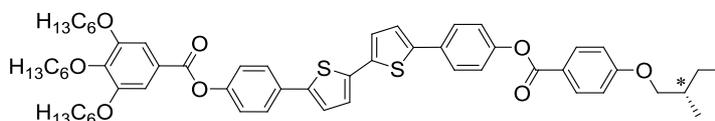
Ansatz **A'3¹⁰/OH** 96 mg (0.104 mmol)
 (*S*)-2-Methyl-1-brombutan (verunreinigt mit
 ~ 10% 3-Methyl-1-brombutan) 17 mg (0.114 mmol)
 Kaliumcarbonat 72 mg (0.520 mmol)
 2-Butanon (abs.) 20 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3/n -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 36 mg (0.036 mmol, 35% d. Th.), gelber Feststoff

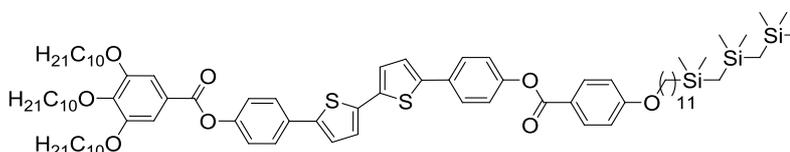
Analytik $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{O}_6\text{S}_2$; $M = 993.49$ g/mol; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.19 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.12 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.13–3.97 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.85 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, $\text{OCH}_a\text{H}_b\text{CH}$), 3.77 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, $\text{OCH}_a\text{H}_b\text{CH}$), 1.94–1.68 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{CHCH}_3 + \text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.64–1.54 (m, 1H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.40–1.22 (br, 36H, CH_2), 1.03 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.96 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 0.92–0.84 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 165.0 (C=O), 159.2, 153.0, 150.4, 143.5, 143.1, 141.9, 137.1, 135.5, 131.9, 126.9, 126.6, 124.5, 124.2, 124.0, 123.7, 122.6, 122.3, 115.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 73.0, 69.3 (OCH_2), 34.7 (CHCH_3), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 22.6 (CH_2), 16.5 (CHCH_3), 14.1, 11.3 (CH_3); §enthält ~ 5% der isomeren Verbindung 5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-methylbutyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-{4-[4-(2-(*S*)-methylbutyloxy)benzoyloxy]-phenyl}-2,2'-bithiophen[§] (*S*)-**A3⁶/1^{5*}**



Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A³⁶/OH** 152 mg (0.201 mmol)
51 52 mg (0.251 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 5:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 119 mg (0.126 mmol, 63% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik C₅₇H₆₈O₈S₂; *M* = 945.28 g/mol; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.26–7.21 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H), 6.99 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.92 (dd, ²*J* = 9.1 Hz, ³*J* = 6.0 Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 3.84 (dd, ²*J* = 9.1 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 1.95–1.70 (m, 8H, OCH₂CH₂ + CHCH₃ + CHCH_aH_bCH₃), 1.64–1.56 (m, 1H, CHCH_aH_bCH₃), 1.53–1.45 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.24 (br, 12H, CH₂), 1.05 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 3H, CHCH₃), 1.97 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3H, CH_aH_bCH₃), 0.95–0.88 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9, 164.9 (C=O), 163.8, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.3, 114.4, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 73.1, 69.3 (OCH₂), 34.6 (CHCH₃), 31.7, 31.5, 30.3, 29.3, 26.1, 25.7, 25.7, 22.7, 22.6, 22.6 (CH₂), 16.5 (CHCH₃), 14.1, 14.0, 11.3 (CH₃); EA: ber.: C 72.50%, H 7.15%; gef.: C 72.36%, H 7.13%; §enthält ~ 5% der isomeren Verbindung 5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-[4-(3-methylbutyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexamethyl-12,14,16-trisilaheptadecyloxy)benzoyloxy]phenyl}-2,2'-bithiophen **A3¹⁰/1^{11Si}**

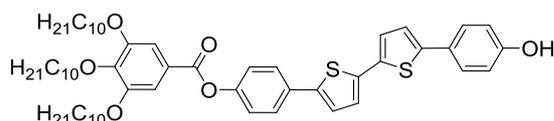


Vorschrift AAV-2B
Ansatz **A³¹⁰/OH** 94 mg (0.102 mmol)
 4-(12,12,14,14,16,16-hexamethyl-12,14,16-trisilaheptadecyloxy)benzoesäure 65 mg (0.128 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 59 mg (0.042 mmol, 41% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{84}H_{128}O_8S_2Si_3$; $M = 1414.30$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.15 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 6H, Ar-H + Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, Th-H), 6.98 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.11–4.00 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.91–1.71 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.52–1.43 (m, 8H, CH_2), 1.41–1.19 (br, 50H, CH_2), 0.89 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 0.51–0.45 (m, 2H, $SiCH_2CH_2$), 0.05 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.02 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), –0.01 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), –0.26 (s, 2H, $SiCH_2Si$), –0.28 (s, 2H, $SiCH_2Si$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9, 164.8 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 142.4, 142.2, 136.8, 136.7, 132.3, 131.8, 131.7, 126.7, 124.6, 124.6, 124.0, 124.0, 123.7, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH_2), 33.7, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.0, 26.0, 24.0, 22.7, 22.7, 18.1, 14.1 (CH_2), 5.8, 4.0 ($SiCH_2Si$), 2.5, 1.5, –0.5 ($SiCH_3$).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-hydroxyphenyl)-2,2'-bithiophen¹³²

A 3¹⁰/OH



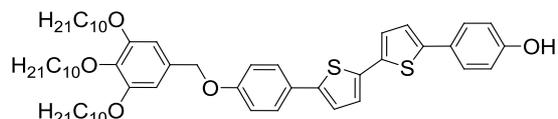
Vorschrift AAV-1

Ansatz	5a	1.66 g (1.82 mmol)
	4-Hydroxybenzylboronsäurepinakolester	0.40 g (1.82 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	105 mg (0.09 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus EtOH

Ausbeute 0.92 g (1.00 mmol, 55% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{57}H_{78}O_6S_2$; $M = 923.36$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.24–7.19 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.14 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 7.11 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 6.85 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 4.83 (s, 1H, OH), 4.07 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.91–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.78–1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.41–1.45 (m, 6H, CH_2), 1.41–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.93–0.84 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.1 (C=O), 155.4, 153.0, 150.4, 143.2, 141.8, 137.1, 135.6, 132.0, 127.1, 127.1, 126.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 122.7, 122.3, 115.8, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, MeOH/ CH_2Cl_2 2:1): m/z (%) = 921.40 ($[M-H]^-$, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)phenyl]-5'-(4-hydroxyphenyl)-2,2'-bithiophen **B7**

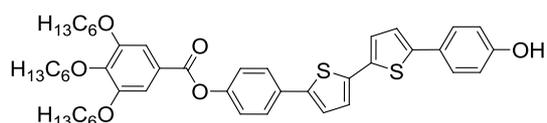
Vorschrift AAV-7; nach Ansäuerung wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit dest. Wasser neutral gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ansatz	B8	200 mg (0.210 mmol)
	Kaliumhydroxid	118 mg (2.100 mmol)
	Tetrahydrofuran	15 ml
	dest. Wasser	15 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus EtOH

Ausbeute 179 mg (0.197 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{57}H_{80}O_5S_2$; $M = 909.37$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ 11.91 (s, 1H, OH), 7.72 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.30–7.28 (m, 2H, Th-H), 7.26 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 5.22 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.27 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.96 (tt, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.84 (tt, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.71–1.62 (m, 2H, CH_2), 1.58–1.48 (m, 4H, CH_2), 1.45–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.94–0.77 (m, 9H, CH_3).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-hydroxyphenyl)-2,2'-bithiophen **A3⁶/OH**

Vorschrift AAV-1

Ansatz	5b	2.3 g (3.1 mmol)
	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	0.7 g (3.1 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	180 mg (0.155 mmol)
	Tetrahydrofuran	140 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	70 ml

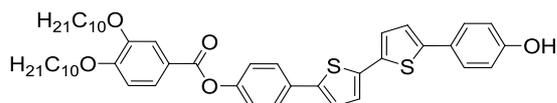
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus EtOH

Ausbeute 1.8 g (2.4 mmol, 77% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{45}H_{54}O_6S_2$; $M = 755.04$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ 11.92 (s, 1H, OH), 7.80 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (s, 2H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 7.33–7.28 (m, 3H, Th-H), 7.21 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 4.30 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.91 (tt, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.80 (tt, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.65–1.58 (m, 2H, CH_2), 1.53–1.43 (m, 4H, CH_2), 1.38–1.31 (m, 4H, CH_2), 1.30–1.24 (m, 8H,

CH₂), 0.90–0.85 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ 165.3 (C=O), 159.3, 153.7, 151.3, 144.5, 143.7, 142.0, 137.6, 135.2, 132.3, 127.7, 127.0, 125.6, 125.5, 125.0, 125.0, 124.5, 123.2, 123.1, 117.0, 109.1 (Ar-C + Th-C), 73.7, 69.4 (OCH₂), 32.0, 31.7, 30.8, 29.6, 26.1, 26.1, 23.0, 22.9 (CH₂), 14.2, 14.2 (CH₃); MS (ESI, MeOH/CH₂Cl₂ 1:1): *m/z* (%) = 753.35 ([M–H][–], 100); EA: ber.: C 71.58%, H 7.21%, S 8.49%; gef.: C 71.89%, H 7.13%, S 8.29%.

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(4-hydroxyphenyl)-2,2'-bithiophen **A'2¹⁰/OH**



Vorschrift AAV-1

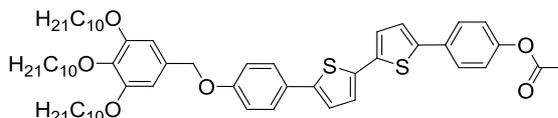
Ansatz **5c** 3.02 g (4.00 mmol)
 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester 0.88 g (4.00 mmol)
 [Pd(PPh₃)₄] 0.24 g (0.20 mmol)
 Tetrahydrofuran 200 ml
 ges. NaHCO₃-Lsg. 100 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus Chloroform

Ausbeute 1.65 g (2.15 mmol, 54% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₄₇H₅₈O₅S₂; *M* = 767.09 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.13 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.12 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.10 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.94 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.86 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.75 (s, 1H, OH), 4.09 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.08 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.90–1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.50–1.46 (m, 4H, CH₂), 1.41–1.15 (br, 24H, CH₂), 0.90–0.86 (m, 6H, CH₃).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)phenyl]-5'-(4-acetyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen **B8**



Vorschrift AAV-1

Ansatz **8** 0.40 g (0.51 mmol)
11 0.17 g (0.45 mmol)
 [Pd(PPh₃)₄] kat. Menge
 Tetrahydrofuran 50 ml
 ges. NaHCO₃-Lsg. 25 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus Ethylacetat

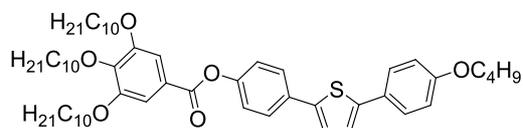
Ausbeute 0.31 g (0.33 mmol, 73% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₅₉H₈₂O₆S₂; *M* = 951.41 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ 7.74–7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 7.34–7.24 (m, 7H, Ar-H + Th-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 5.23 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.27 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.08 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 4H,

OCH₂CH₂), 2.22 (s, 3H, O(O)CCH₃), 1.96 (tt, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.90–1.79 (tt, ³J = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.72–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.59–1.47 (m, 4H, CH₂), 1.46–1.17 (br, 36H, CH₂), 0.90–0.84 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ 169.3 (C=O), 159.4, 154.0, 151.0, 143.7, 142.2, 138.6, 137.2, 135.8, 132.7, 132.0, 127.4, 127.4, 126.9, 125.4, 125.1, 125.0, 123.0, 116.0, 106.9 (Ar-C + Th-C), 73.6, 70.8, 69.3 (OCH₂), 32.2, 32.1, 31.0, 30.1, 30.0, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 29.7, 29.6, 26.7, 26.5, 23.0, 23.0 (CH₂), 20.9 (O(O)CCH₃), 14.3 (CH₃); EA: ber.: C 74.48%, H 8.69%, S 6.74%; gef.: C 74.25%, H 8.47%, S 6.46%.

8.4.2 Oligothiophene C

2-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5-(4-*n*-butyloxyphenyl)thiophen C1



Vorschrift AAV-1

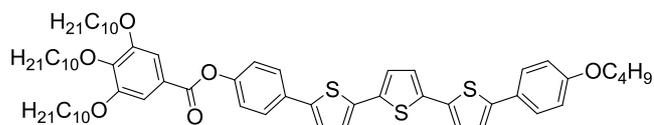
Ansatz **3a** 188 mg (0.237 mmol)
14 74 mg (0.237 mmol)
 [Pd(PPh₃)₄] kat. Menge
 Tetrahydrofuran 30 ml
 ges. NaHCO₃-Lsg. 15 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 59 mg (0.066 mmol, 28% d. Th.), blassgelber Feststoff

Analytik C₅₇H₈₄O₆S; *M* = 897.34 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.21 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH₂CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.89–1.71 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.54–1.44 (m, 8H, CH₂), 1.40–1.23 (br, 36H, CH₂), 0.99 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 0.90–0.86 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 158.9, 153.0, 150.3, 143.9, 143.1, 141.6, 132.3, 126.9, 126.5, 124.1, 123.8, 122.9, 122.2, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.3, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7, 19.2 (CH₂), 14.1, 13.8 (CH₃); EA: ber.: C 76.29%, H 9.44%, S 3.57%; gef.: C 76.16%, H 9.43%, S 3.38%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5''-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2,2':5',2''-terthiophen C2

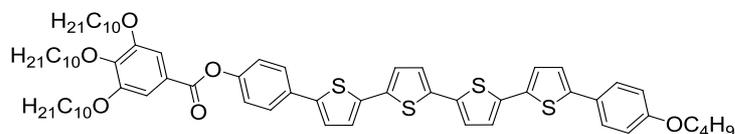


Vorschrift AAV-1

Ansatz **5a** 124 mg (0.136 mmol)

	16	49 mg (0.167 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	30 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	15 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	84 mg (0.079 mmol, 47% d. Th.), orangener Feststoff	
Analytik	C ₆₅ H ₈₈ O ₆ S ₃ ; <i>M</i> = 1061.59 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.65 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.20 (m, 3H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.13–7.05 (m, 4H, Th-H), 6.91 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 4.00 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.89–1.72 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.58–1.43 (m, 8H, CH ₂), 1.42–1.22 (br, 36H, CH ₂), 0.99 (t, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃), 0.93–0.85 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 164.9 (C=O), 159.0, 153.0, 150.5, 143.5, 143.1, 142.2, 136.7, 136.5, 135.7, 135.2, 131.8, 126.9, 126.7, 126.6, 124.6, 124.5, 124.3, 124.0, 123.7, 122.7, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 31.2, 30.3, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH ₂), 14.1, 13.8 (CH ₃); EA: ber.: C 73.54%, H 8.36%, S 9.06%; gef.: C 73.17%, H 8.50%, S 8.92%.	

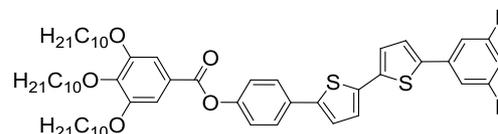
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'''-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen **C3**



Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	5a	146 mg (0.161 mmol)
	17	71 mg (0.161 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	30 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	15 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	82 mg (0.072 mmol, 45% d. Th.), orangener Feststoff	
Analytik	C ₆₉ H ₉₀ O ₆ S ₄ ; <i>M</i> = 1143.71 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.65 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.21 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.16 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.14–7.07 (m, 5H, Ar-H + Th-H), 6.92 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 4.06 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 4.00 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.89–1.71 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.43 (m, 8H, CH ₂), 1.43–1.20 (br, 36H, CH ₂), 0.99 (t, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃), 0.89 (t, ³ <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H, CH ₃), 0.88 (t, ³ <i>J</i> = 6.9 Hz, 6H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 164.9 (C=O), 159.0, 153.0, 150.5, 143.6, 143.1, 142.4, 136.6, 136.5, 136.1, 136.1, 135.5, 135.2, 131.8, 126.9, 126.7, 126.6, 124.6, 124.4, 124.3, 124.3, 124.1, 124.0, 123.7, 122.7, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH ₂), 31.9, 31.3, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1,	

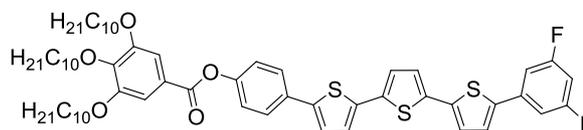
26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH₂), 14.1, 13.8 (CH₃); EA: ber.: C 72.46%, H 7.93%, S 11.21%; gef.: C 72.19%, 8.00%, S 11.11%.

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5'-(3,5-difluorphenyl)-2,2'-bithiophen **C4**



Vorschrift AAV-1
Ansatz **5a** 86 mg (0.095 mmol)
 3,5-Difluorbenzolboronsäure 15 mg (0.095 mmol)
 [Pd(PPh₃)₄] kat. Menge
 Tetrahydrofuran 30 ml
 ges. NaHCO₃-Lsg. 15 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1), UK aus EtOH
Ausbeute 33 mg (0.035 mmol, 37% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik C₅₇H₇₆F₂O₅S₂ ; *M* = 943.34 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.27–7.22 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.20 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.18 (d, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.11 (dd, ³J_{H,F} = 8.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.73 (tt, ³J_{H,F} = 9.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 4.08 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.53–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.20 (br, 36H, CH₂), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH₃); ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃) δ –109.30 (m, 2F); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 164.9 (C=O), 163.4 (dd, ¹J_{C,F} = 247 Hz, ³J_{C,F} = 13.4 Hz, C-F), 153.0, 150.7, 143.2, 142.9, 140.3 (t, ⁴J_{C,F} = 3.3 Hz), 138.1, 137.1 (t, ³J_{C,F} = 10.5 Hz), 136.2, 131.7, 126.7, 125.3, 125.1, 124.5, 124.1, 123.7, 122.4, 108.6, 108.3 (dd, ²J_{C,F} = 20.2 Hz, ⁴J_{C,F} = 6.7 Hz), 102.7 (t, ²J_{C,F} = 25.7 Hz), (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 942.35 ([M•]⁺, 100).

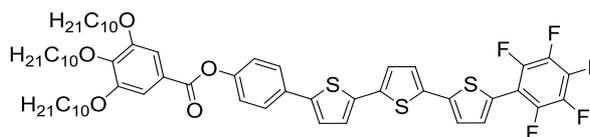
5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5''-(3,5-difluorphenyl)-2,2':5',2''-terthiophen **C5**



Vorschrift AAV-1
Ansatz **5a** 80 mg (0.087 mmol)
19 28 mg (0.087 mmol)
 [Pd(PPh₃)₄] kat. Menge
 Tetrahydrofuran 30 ml
 ges. NaHCO₃-Lsg. 15 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1), UK aus EtOH

Ausbeute 16 mg (0.016 mmol, 18% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $C_{61}H_{78}F_2O_5S_3$; $M = 1025.46$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.27–7.21 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.19–7.12 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.11 (dd, $^3J_{H,F} = 8.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2H, Ar-H), 6.73 (tt, $^3J_{H,F} = 8.6$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H), 4.07 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.89–1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.78–1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.45 (m, 6H, CH_2), 1.42–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ –109.30 (m, 2F); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O), 163.3 (dd, $^1J_{C,F} = 260$ Hz, $^3J_{C,F} = 13.4$ Hz, C-F) 153.0, 150.6, 143.2, 142.6, 140.4 (t, $^4J_{C,F} = 2.9$ Hz), 137.8, 137.0, 136.8, 136.3, 135.9 (t, $^3J_{C,F} = 12.0$ Hz), 135.6, 131.7, 126.7, 125.3, 124.8, 124.6, 124.4, 124.1, 123.7, 122.4, 108.6, 108.3 (dd, $^2J_{C,F} = 19.0$ Hz, $^4J_{C,F} = 7.6$ Hz), 102.7 (t, $^2J_{C,F} = 25.6$ Hz), (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1024.46 ($[M]^+$, 100).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-5''-(perfluorphenyl)-2,2':5',2''-terthiophen
C6



Vorschrift AAV-1

Ansatz **3a** 71 mg (0.089 mmol)
25 44 mg (0.089 mmol)
[Pd(PPh₃)₄] kat. Menge
Tetrahydrofuran 30 ml
ges. NaHCO₃-Lsg 15 ml

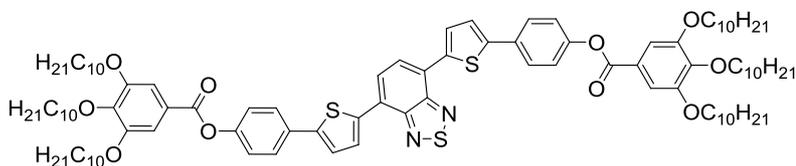
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Pentan 1:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 56 mg (0.052 mmol, 58% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{61}H_{75}F_5O_5S_3$; $M = 1079.43$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.24–7.22 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.19 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.18 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.15 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.88–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.78–1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.38–1.24 (br, 36H, CH_2), 0.92–0.84 (m, 9H, CH_3); ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ –139.69 (dd, $^3J_{F,F} = 21.1$ Hz, $^4J_{F,F} = 6.1$ Hz, 2F), –155.84 (t, $^3J_{F,F} = 21.1$ Hz, 1F), –161.94 (td, $^3J_{F,F} = 21.1$ Hz, $^4J_{F,F} = 6.1$ Hz, 2F); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 153.0, 150.6, 143.9 (dm, $^1J_{C,F} = 252$ Hz, C-F), 143.2, 142.7, 139.9 (t, $^4J_{C,F} = 4.2$ Hz, Th-C), 139.8 (dm, $^1J_{C,F} = 252$ Hz, C-F), 138.0 (dm, $^1J_{C,F} = 256$ Hz, C-F), 137.2, 136.2, 134.9, 131.7, 131.1 (t, $^3J_{C,F} = 6.0$ Hz, Th-C), 126.7, 125.3, 125.1 (m, Th-C), 124.9, 124.4, 124.1, 123.7, 123.7, 122.4, 109.7 (m, Th-C), 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z (%) = 1078.36 ($[M]^+$, 100).

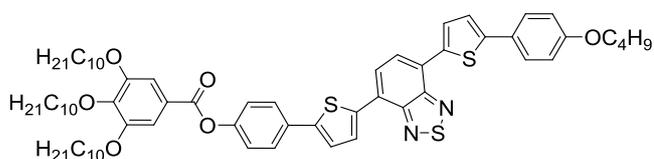
8.4.3 Benzo[c][1,2,5]thiadiazole D

4,7-Bis{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[c][1,2,5]thiadiazol
D3¹⁰/3¹⁰



Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3a	110 mg (0.139 mmol)
	31	32 mg (0.069 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	30 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	15 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	76 mg (0.047 mmol, 67% d. Th.), roter Feststoff	
Analytik	C ₁₀₀ H ₁₄₄ N ₂ O ₁₀ S ₃ ; <i>M</i> = 1630.42 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.14 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.93 (s, 2H, Ar-H), 7.77 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 4H, Ar-H), 7.42 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.27 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 4.09–4.07 (m, 12H, OCH ₂ CH ₂), 1.89–1.81 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.71 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.51–1.47 (m, 12H, CH ₂), 1.40–1.23 (br, 72H, CH ₂), 0.91–0.87 (m, 18H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 153.0, 152.6 (C=N), 150.7, 144.7, 143.2, 138.8, 131.9, 128.6, 126.9, 125.8, 125.4, 124.3, 123.7, 122.4, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH ₂), 14.1 (CH ₃); EA: ber.: C 73.67%, H 8.90%, N 1.72%, S 5.90%; gef.: C 73.49%, H 8.97%, N 1.78%, S 5.53%.	

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-[5-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2-thienyl]benzo[c][1,2,5]thiadiazol **D'3¹⁰/1⁴**

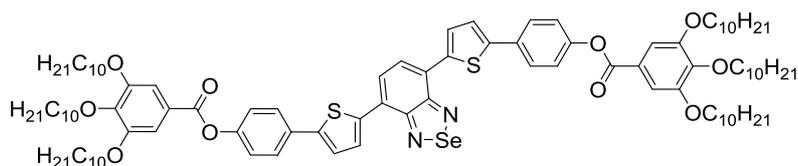


Vorschrift	AAV-3	
Ansatz	38	41 mg (0.039 mmol)
	1-Brombutan	6 mg (0.043 mmol)
	Kaliumcarbonat	27 mg (0.195 mmol)
	2-Butanon (abs.)	10 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	23 mg (0.021 mmol, 54% d. Th.), violetter Feststoff	
Analytik	C ₆₇ H ₈₈ N ₂ O ₆ S ₃ ; <i>M</i> = 1113.62 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.10 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 8.09 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.90–7.86 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, ³ <i>J</i> =	

8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.29 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH_2CH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.87–1.70 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.51–1.43 (m, 8H, CH_2), 1.39–1.20 (m, 36H, CH_2), 0.98 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.88–0.85 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 159.2, 153.0, 152.6 (C=N), 150.7, 145.9, 144.6, 143.1, 138.9, 137.5, 132.0, 128.8, 128.8, 128.5, 127.1, 126.9, 126.8, 126.1, 125.5, 125.4, 125.1, 124.3, 123.7, 123.0, 122.3, 115.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.9 (OCH_2), 38.7, 31.9, 31.9, 31.7, 31.3, 30.4, 30.0, 30.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH_2), 14.1, 13.8 (CH_3); EA: ber.: C 72.26%, H 7.96%, N 2.52%; gef.: C 72.27%, H 7.89%, N 2.25%.

8.4.4 Benzo[c][1,2,5]selenadiazole E

4,7-Bis{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[c][1,2,5]selenadiazol **E3^{10/3}¹⁰**



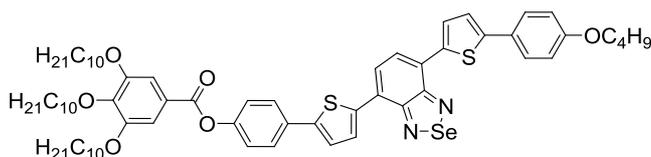
Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Synthese der Verbindung **35** erhalten.

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 62 mg (0.037 mmol), violetter Feststoff

Analytik $C_{100}H_{144}N_2O_{10}S_2Se$; $M = 1677.31$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.01 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.83 (s, 2H, Ar-H), 7.75 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (s, 4H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.24 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 12H, OCH_2CH_2), 1.86–1.79 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.78–1.72 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.50–1.44 (m, 12H, CH_2), 1.39–1.20 (br, 72H, CH_2), 0.90–0.83 (m, 18H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 158.1 (C=N), 153.0, 150.7, 145.1, 143.1, 139.2, 132.1, 128.5, 127.3, 126.9, 125.6, 124.0, 123.7, 122.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 71.61%, H 8.65%, N 1.67%, S 3.82%; gef.: C 71.50%, H 8.97%, N 1.56%, S 4.27%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-[5-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2-thienyl]benzo[c][1,2,5]selenadiazol **E'3^{10/1}⁴**



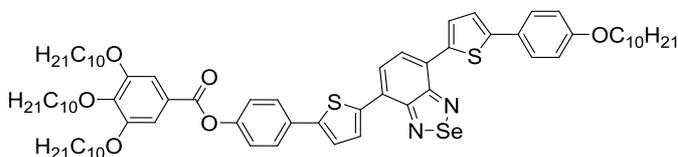
Vorschrift AAV-3

Ansatz **39**

83 mg (0.075 mmol)

	1-Brombutan	11 mg (0.083 mmol)
	Kaliumcarbonat	52 mg (0.375 mmol)
	2-Butanon (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	47 mg (0.040 mmol, 54% d. Th.), violetter Feststoff	
Analytik	C ₆₇ H ₈₈ N ₂ O ₆ S ₂ Se; <i>M</i> = 1160.52 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.00 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 2H, Th-H), 7.84–7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.28 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 4.00 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.87–1.71 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.55–1.42 (m, 8H, CH ₂), 1.39–1.20 (br, 36H, CH ₂), 0.98 (t, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃), 0.91–0.83 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 159.1, 158.2 (C=N), 153.0, 150.6, 146.1, 144.9, 143.1, 139.2, 137.9, 132.1, 128.6, 128.3, 127.5, 127.1, 126.9, 126.9, 125.7, 125.3, 124.0, 123.8, 122.8, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 67.8 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 31.3, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 19.2 (CH ₂), 14.1, 13.8 (CH ₃); EA: ber.: C 69.34%, H 7.64%, N 2.41%, S 5.35%; gef.: C 68.89%, H 7.66%, N 2.32%, S 5.09%.	

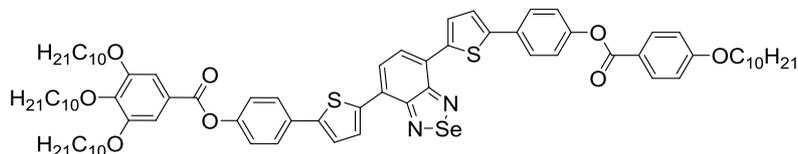
4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-[5-(4-*n*-decyloxyphenyl)-2-thienyl]benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E'3¹⁰/1¹⁰**



Vorschrift	AAV-3	
Ansatz	39	79 mg (0.072 mmol)
	1-Bromdecan	17 mg (0.079 mmol)
	Kaliumcarbonat	50 mg (0.360 mmol)
	2-Butanon (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	56 mg (0.045 mmol, 62% d. Th.), violetter Feststoff	
Analytik	C ₇₃ H ₁₀₀ N ₂ O ₆ S ₂ Se; <i>M</i> = 1244.67 g/mol; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 8.00 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 2H, Th-H), 7.84–7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.28 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 3.98 (t, ³ <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.86–1.72 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.49–1.43 (m, 8H, CH ₂), 1.38–1.21 (br, 48H, CH ₂), 0.89–0.85 (m, 12H, CH ₃); ⁷⁷ Se-NMR (95 MHz, CDCl ₃) δ 1496.86; ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.0 (C=O), 159.1, 158.2 (C=N), 153.0, 150.6, 146.2, 144.9, 143.1, 139.3, 137.9, 132.1, 128.6, 128.3, 127.6, 127.1, 126.9, 126.9, 125.7, 125.3, 124.0, 123.8, 122.8, 122.3, 114.9, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.2 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7	

(CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 70.44%, H 8.10%, N 2.25%, S 5.15%; gef.: C 70.40%, H 8.13%, N 2.57%, S 4.98%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(4-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E3¹⁰/1¹⁰**



Vorschrift AAV-2B

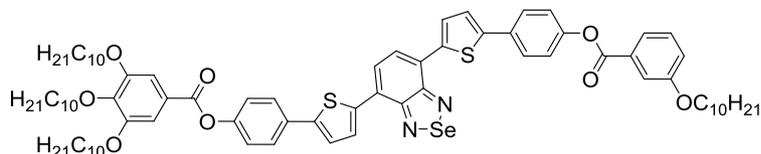
Ansatz **39** 56 mg (0.051 mmol)
 4-*n*-Decyloxybenzoesäure 18 mg (0.064 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 4:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 44 mg (0.032 mmol, 63% d. Th.), violetter Feststoff

Analytik C₈₀H₁₀₄N₂O₈S₂Se; *M* = 1364.78 g/mol; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.16 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 8.03 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 7.77 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.39 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.29–7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.09–4.04 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.87–1.81 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.80–1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.47 (m, 8H, CH₂), 1.39–1.24 (br, 48H, CH₂), 0.93–0.86 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0, 164.9 (C=O), 163.6, 158.1 (C=N), 153.0, 150.7, 150.7, 145.1, 145.0, 143.1, 139.2, 139.1, 132.3, 132.1, 131.9, 128.5, 128.4, 127.3, 127.2, 126.9, 126.9, 125.6, 125.6, 124.0, 124.0, 123.8, 122.3, 122.3, 121.4, 114.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 70.40%, H 7.68%, N 2.05%, S 4.70%; gef.: C 70.01%, H 7.56%, N 1.96%, S 4.79%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(3-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E3¹⁰(3)1¹⁰**

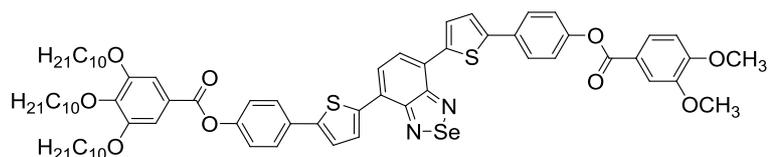


Vorschrift AAV-2B

Ansatz **39** 83 mg (0.075 mmol)
 3-*n*-Decyloxybenzoesäure 26 mg (0.094 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 81 mg (0.059 mmol, 79% d. Th.), violetter Feststoff
Analytik $C_{80}H_{104}N_2O_8S_2Se$; $M = 1364.78$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 7.81 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (dd, $^4J = 2.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.42 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.31–7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.18 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, Ar-H), 4.09–4.03 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.90–1.71 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.52–1.46 (m, 8H, CH_2), 1.41–1.22 (br, 48H, CH_2), 0.94–0.84 (m, 12H, CH_3); ^{77}Se -NMR (95 MHz, $CDCl_3$) δ 1497.93; ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 165.0 (C=O), 159.3, 158.1 (C=N), 153.0, 150.7, 150.6, 145.0, 145.0, 143.1, 139.2, 139.2, 132.1, 132.1, 130.6, 129.6, 128.5, 127.3, 126.9, 126.9, 125.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.4, 122.3, 122.3, 120.7, 115.3, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH_2), 31.9, 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 70.40%, H 7.68%, N 2.05%, S 4.70%; gef.: C 70.71%, H 7.87%, N 1.95%, S 5.02%.

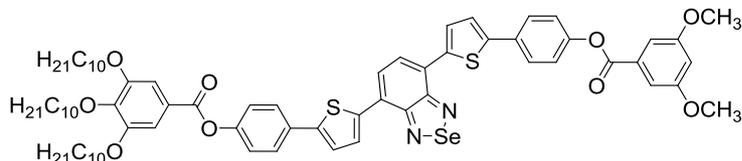
4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(3,4-dimethoxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E3^{10/2}**¹



Vorschrift AAV-2B
Ansatz **39** 54 mg (0.049 mmol)
 3,4-Dimethoxybenzoesäure 11 mg (0.061 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3/n$ -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 51 mg (0.040 mmol, 82% d. Th.), violetter Feststoff
Analytik $C_{72}H_{88}N_2O_9S_2Se$; $M = 1268.57$ g/mol; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.04 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Th-H), 7.89 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 7.77 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.31–7.23 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 4.09–4.04 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 1.90–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.80–1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.47 (m, 6H, CH_2), 1.40–1.25 (br, 36H, CH_2), 0.90–0.87 (m, 9H, CH_3); ^{77}Se -NMR (95 MHz, $CDCl_3$) δ 1497.91; ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 164.9 (C=O), 158.1 (C=N), 153.7, 153.0, 150.7, 148.9, 145.1, 145.1, 143.1, 139.2, 132.1, 132.0, 128.5, 127.3, 127.3, 126.9, 125.6, 124.5, 124.0, 123.8, 122.3, 121.8, 112.4, 110.4, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 56.1 (OCH_3), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3);

EA: ber.: C 68.17%, H 6.99%, N 2.21%, S 5.06%; gef.: C 68.09%, H 7.03%, N 2.14%, S 5.15%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(3,5-dimethoxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E3^{10/(3,5)2¹}**



Vorschrift AAV-2B

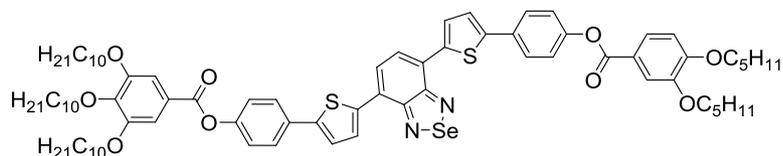
Ansatz	39	64 mg (0.058 mmol)
	3,5-Dimethoxybenzoesäure	13 mg (0.073 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan/Ethylacetat 2:4:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 37 mg (0.029 mmol, 50% d. Th.), violetter Feststoff

Analytik $C_{72}H_{88}N_2O_9S_2Se$; $M = 1268.57$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 7.77 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.37 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32–7.23 (m, 4H, Ar-H), 6.74 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 4.09–4.05 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.88 (s, 6H, OCH_3), 1.90–1.80 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.42–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.93–0.84 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0, 164.9 (C=O), 160.8, 158.1 (C=N), 153.0, 150.7, 150.5, 145.1, 145.0, 143.1, 139.2, 139.2, 132.2, 132.1, 131.2, 128.5, 127.3, 126.9, 126.9, 125.6, 124.1, 124.0, 123.7, 122.3, 122.2, 108.6, 107.7, 106.5 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 55.7 (OCH_3), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 68.17%, H 6.99%, N 2.21%, S 5.06%; gef.: C 67.86%, H 7.08%, N 2.17%, S 4.76%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(3,4-di-*n*-pentyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **E3^{10/2⁵}**

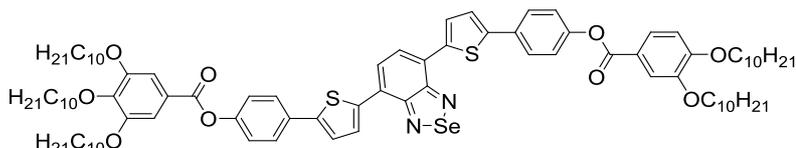


Vorschrift AAV-2B

Ansatz	39	90 mg (0.081 mmol)
	3,4-Di- <i>n</i> -pentyloxybenzoesäure	30 mg (0.101 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 89 mg (0.059 mmol, 72% d. Th.), violetter Feststoff
Analytik C₉₀H₁₂₄N₂O₉S₂Se; *M* = 1521.05 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.03 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.87–7.81 (m, 3H, Ar-H), 7.77 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.39 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.30–7.23 (m, 4H, Ar-H), 6.95 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.13–4.03 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.93–1.81 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.81–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.39 (m, 10H, CH₂), 1.37–1.21 (br, 40H, CH₂), 0.95 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.95 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.92–0.84 (m, 9H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 158.1 (C=N), 153.9, 153.0, 150.8, 150.7, 148.7, 145.1, 145.0, 143.1, 139.2, 139.1, 132.1, 131.9, 128.5, 128.4, 127.3, 127.3, 126.9, 126.9, 125.6, 125.6, 124.4, 124.0, 124.0, 123.8, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.4, 69.3, 69.1 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 28.7, 28.2, 28.2, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7, 22.5, 22.4 (CH₂), 14.1, 14.0, 14.0 (CH₃); EA: ber.: C 69.59%, H 7.59%, N 2.02%, S 4.64%; gef.: C 69.73%, H 7.63%, N 1.90%, S 4.34%.

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-{5-[4-(3,4-di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzo[c][1,2,5]selenadiazol **E3¹⁰/2¹⁰**

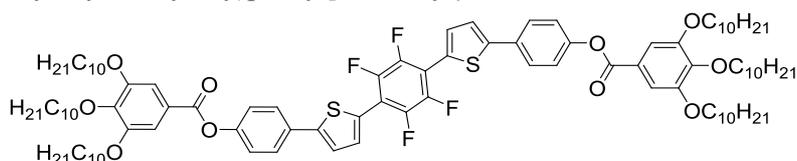


Vorschrift AAV-2B
Ansatz **39** 45 mg (0.041 mmol)
 3,4-Di-*n*-decyloxybenzoesäure 22 mg (0.051 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 10 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH
Ausbeute 17 mg (0.011 mmol, 27% d. Th.), violetter Feststoff
Analytik C₉₀H₁₂₄N₂O₉S₂Se; *M* = 1521.05 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.03 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, Th-H), 7.87–7.81 (m, 3H, Ar-H), 7.77 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.76 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.39 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.30–7.21 (m, 4H, Ar-H), 6.95 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.13–4.04 (m, 10H, OCH₂CH₂), 1.92–1.80 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.80–1.72 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.44 (m, 10H, CH₂), 1.41–1.21 (br, 60H, CH₂), 0.95–0.84 (m, 15H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 158.1 (C=N), 153.9, 153.0, 150.8, 150.7, 148.7, 145.1, 145.0, 143.1, 139.1, 132.1, 131.9, 128.4, 127.3, 127.3, 126.9, 126.9, 125.6, 124.4, 124.0, 123.8, 122.4, 122.3, 121.4, 114.7, 112.0, 108.6 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.4, 69.3, 69.1 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 26.0, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 71.07%, H 8.22%, N 1.84%; gef.: C 71.24%, H 7.89%, N 1.48%.

8.4.5 1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzole F

1,4-Bis{5-[4-(3,4-di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}tetrafluorbenzol **F2¹⁰/2¹⁰**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3c	57 mg (0.088 mmol)
	41	21 mg (0.044 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	20 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	10 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 3:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	36 mg (0.027 mmol, 61% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₈₀ H ₁₀₂ F ₄ O ₈ S ₂ ; <i>M</i> = 1331.78 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.81 (dd, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, ⁴ <i>J</i> = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.67–7.66 (m, 4H, Ar-H + Th-H), 7.37 (d, ³ <i>J</i> = 4.1 Hz, 2H, Th-H), 7.26 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 6.93 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 4.08 (t, ³ <i>J</i> = 6.4 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 4.06 (t, ³ <i>J</i> = 6.4 Hz, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.89–1.80 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.50–1.44 (m, 8H, CH ₂), 1.41–1.20 (br, 48H, CH ₂), 0.89–0.85 (m, 12H, CH ₃); ¹⁹ F-NMR (376 MHz, CDCl ₃) δ –140.60 (s, 4F, CF); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 164.9 (C=O), 154.0, 151.1, 148.7, 131.4, 131.2, 127.1, 124.5, 123.6, 122.5, 121.4, 114.7, 112.0 (Ar-C + Th-C), 69.4, 69.1 (OCH ₂), 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 26.0, 26.0, 22.7 (CH ₂), 14.1 (CH ₃); MS (ESI, CH ₂ Cl ₂): <i>m/z</i> (%) = 1331.47 ([M+H] ⁺ , 100).	

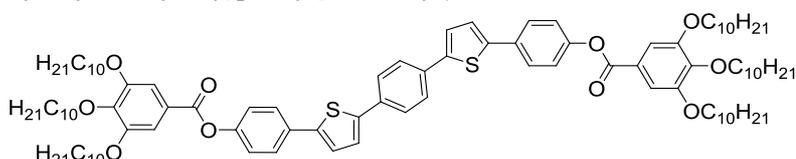
1,4-Bis{5-[4-(3,4,5-(tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}tetrafluorbenzol **F3¹⁰/3¹⁰**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3a	101 mg (0.128 mmol)
	41	30 mg (0.064 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	20 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	10 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 1:1), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	49 mg (0.030 mmol, 47% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₁₀₀ H ₁₄₂ F ₄ O ₁₀ S ₂ ; <i>M</i> = 1644.32 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (d, ³ <i>J</i> = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.69 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.42 (s, 4H, Ar-H), 7.39 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.27 (d, ³ <i>J</i> = 7.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.09–4.05 (m, 12H, OCH ₂ CH ₂), 1.91–1.80	

(m, 8H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.51–1.46 (m, 12H, CH₂), 1.43–1.18 (br, 72H, CH₂), 0.95–0.83 (m, 18H, CH₃); ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ –140.58 (s, 4F, CF); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.9 (C=O), 153.0, 151.0, 143.2, 131.3, 127.1, 123.7, 123.6, 122.5, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 1643.75 ([M+H]⁺, 100).

8.4.6 1,4-Bis(2-thienyl)benzole G

1,4-Bis{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}benzol **G3¹⁰/3¹⁰**



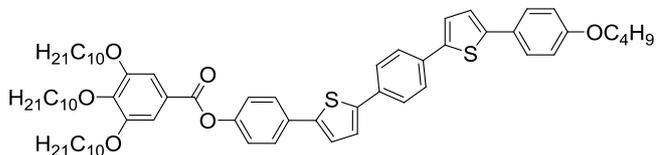
Diese Verbindung wurde im Zuge der Darstellung von Verbindung **44** isoliert.

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Pentan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 108 mg (0.069 mmol), gelber Feststoff

Analytik C₁₀₀H₁₄₆O₁₀S₂ ; *M* = 1572.35 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.64 (s, 4H, Ar-H), 7.40 (s, 4H, Ar-H), 7.32 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.28 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H), 7.22 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 12H, OCH₂CH₂), 1.89–1.78 (m, 8H, OCH₂CH₂), 1.79–1.71 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.50–1.44 (m, 12H, CH₂), 1.39–1.18 (br, 72H, CH₂), 0.91–0.82 (m, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C=O), 153.0, 150.5, 143.2, 143.1, 142.9, 133.4, 132.1, 126.7, 126.0, 124.3, 124.1, 123.8, 122.3, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH₂), 31.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 76.39%, H 9.36%, S 4.08%; gef.: C 76.43%, H 9.74%, S 4.42%.

1-{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-4-[5-(4-*n*-butyloxyphenyl)-2-thienyl]benzol **G'3¹⁰/1⁴**



Vorschrift AAV-3

Ansatz	45	44 mg (0.044 mmol)
	1-Brombutan	7 mg (0.048 mmol)
	Kaliumcarbonat	30 mg (0.220 mmol)
	2-Butanon (abs.)	20 ml

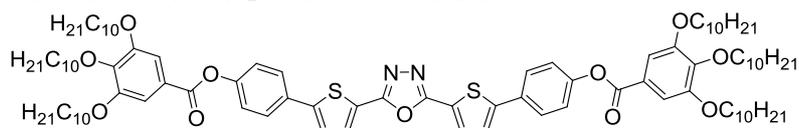
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 2:3), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 21 mg (0.020 mmol, 45% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{67}H_{90}O_6S_2$; $M = 1055.56$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 4H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.28 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.27 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.22 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.86–1.71 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.50–1.43 (m, 8H, CH_2), 1.37–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.97 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.91–0.82 (m, 9H, CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C=O), 159.0, 153.0, 150.5, 144.0, 143.4, 142.7, 141.9, 133.7, 133.1, 132.1, 130.9, 128.8, 126.9, 126.7, 126.0, 125.9, 124.3, 124.0, 123.8, 123.0, 122.3, 114.9, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3, 68.2, 67.9 (OCH_2), 38.8, 31.9, 31.9, 31.3, 30.4, 30.4, 30.2, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 26.1, 26.1, 23.8, 23.0, 22.7, 19.2 (CH_2), 14.1, 13.8 (CH_3); EA: ber.: C 76.24%, H 8.59%; gef.: C 76.02%, H 8.65%.

8.4.7 Oxadiazol H3¹⁰/3¹⁰

2,5-Bis{5-[4-(3,4,5-(tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-[1,3,4]oxadiazol H3¹⁰/3¹⁰



Vorschrift AAV-1

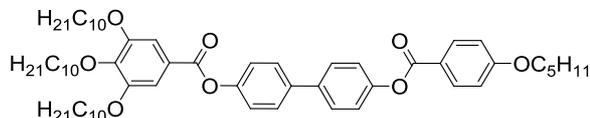
Ansatz	3a	376 mg (0.474 mmol)
	48	93 mg (0.237 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	60 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	30 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: $CHCl_3$ /Ethylacetat 25:1), UK aus THF/EtOH

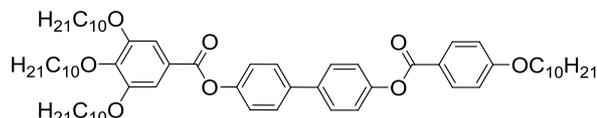
Ausbeute 27 mg (0.017 mmol, 7% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik $C_{96}H_{142}N_2O_{11}S_2$; $M = 1564.29$ g/mol; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.73 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (s, 4H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.29 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 4.07 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 4.06 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 8H, OCH_2CH_2), 1.90–1.80 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.79–1.73 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 12H, CH_2), 1.41–1.22 (br, 72H, CH_2), 0.94–0.84 (m, 18H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O), 160.1 (C=N), 153.0, 151.5, 148.4, 143.3, 130.9, 130.8, 127.3, 124.2, 123.8, 123.5, 122.6, 108.7 (Ar-C + Th-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.1, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

8.4.8 Biphenyle I

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)-4'-(4-*n*-pentyloxybenzoyloxy)biphenyl **I**

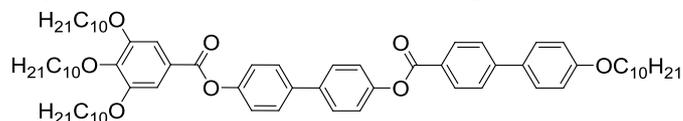
Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	49	110 mg (0.145 mmol)
	4- <i>n</i> -Pentyloxybenzoesäure	38 mg (0.181 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	36 mg (0.038 mmol, 26% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₆₁ H ₈₈ O ₈ ; <i>M</i> = 949.35 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.16 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.30–7.26 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.09–4.05 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.90–1.71 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.53–1.17 (br, 46H, CH ₂), 0.95 (t, ³ <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H, CH ₃), 0.92–0.83 (m, 9H, CH ₃); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) δ 165.1, 165.0 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 138.2, 138.0, 132.3, 128.2, 128.1, 123.9, 122.1, 122.1, 121.5, 114.3, 108.6 (Ar-C), 73.6, 69.3, 68.3 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 28.8, 28.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7, 22.4 (CH ₂), 14.1, 14.0 (CH ₃); EA: ber.: C 77.17%, H 9.34%; gef.: C 76.75%, H 9.21%.	

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)-4'-(4-*n*-decyloxybenzoyloxy)biphenyl **I2**

Vorschrift	AAV-2B	
Ansatz	49	104 mg (0.137 mmol)
	4- <i>n</i> -Decyloxybenzoesäure	48 mg (0.171 mmol)
	Thionylchlorid	1 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan 3:2), UK aus THF/EtOH	
Ausbeute	84 mg (0.082 mmol, 60% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₆₆ H ₉₈ O ₈ ; <i>M</i> = 1019.48 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.16 (d, ³ <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.29 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³ <i>J</i> = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.11–4.00 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.89–1.72 (m, 8H, OCH ₂ CH ₂), 1.52–1.43 (m, 8H, CH ₂), 1.43–1.20 (br, 48H, CH ₂), 0.93–0.84 (m, 12H, CH ₃); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃) δ 165.0, 165.0 (C=O), 163.6, 153.0, 150.6, 150.5, 143.1, 138.2, 138.0, 132.3, 128.2, 128.1, 123.8, 122.1, 122.1, 121.5, 114.3, 108.6 (Ar-C), 73.6, 69.3, 68.3 (OCH ₂), 31.9, 31.9, 31.9,	

30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); EA: ber.: C 77.76%, H 9.69%; gef.: C 77.78%, H 7.71%.

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)-4'-[4-(4-*n*-decyloxyphenyl)benzoyloxy]biphenyl **I3**



Vorschrift AAV-2B

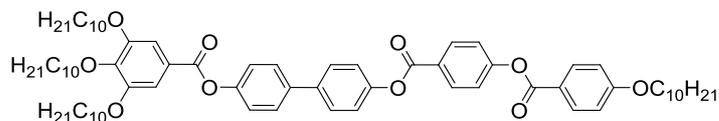
Ansatz **49** 102 mg (0.134 mmol)
 4-(4-*n*-Decyloxyphenyl)benzoesäure 59 mg (0.166 mmol)
 Thionylchlorid 1 ml
 Pyridin (abs.) 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: DCM/*n*-Hexan 2:1), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 114 mg (0.104 mmol, 78% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₇₂H₁₀₂O₈; *M* = 1095.58 g/mol; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.09 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.08 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.90–1.82 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.81–1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.54–1.45 (m, 8H, CH₂), 1.44–1.23 (br, 48H, CH₂), 0.93–0.88 (m, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.2, 165.0 (C=O), 159.6, 153.0, 150.6, 150.5, 146.1, 143.1, 138.2, 132.0, 130.7, 128.4, 128.2, 127.4, 126.6, 123.8, 122.1, 122.1, 115.0, 108.6 (Ar-C), 73.6, 69.3, 68.2 (CH₂), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃); MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* (%) = 1101.84 ([M+Li]⁺, 100); EA: ber.: C 78.93%, H 9.38%; gef.: C 78.98%, H 9.33%.

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)-4'-[4-(4-*n*-decyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]biphenyl **I4**



Vorschrift AAV-6

Ansatz **49** 105 mg (0.138 mmol)
 4-(4-*n*-Decyloxybenzoyloxy)benzoesäure 55 mg (0.138 mmol)
 DCC 37 mg (0.179 mmol)
 DMAP kat. Menge
 Dichlormethan (abs.) 10 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 95 mg (0.083 mmol, 60% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₇₃H₁₀₂O₁₀; *M* = 1139.58 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d,

$^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.08 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.07 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, OCH_2CH_2), 1.89–1.82 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.81–1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.54–1.45 (m, 8H, CH_2), 1.45–1.21 (br, 48H, CH_2), 0.93–0.87 (m, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.0, 164.5, 164.3 (C=O), 163.8, 155.4, 153.0, 150.6, 150.4, 143.1, 138.3, 138.1, 132.4, 131.8, 128.2, 128.2, 126.8, 123.8, 122.1, 122.0, 121.0, 114.4, 108.6 (Ar-C), 73.6, 69.3, 68.4 (OCH_2), 31.9, 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): m/z (%) = 1145.76 ($[\text{M}+\text{Li}]^+$, 100); EA: ber.: C 76.94%, H 9.02%; gef.: C 77.17%, H 9.08%.

Literaturverzeichnis

- 1 R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid. St. M.* **2002**, *6*, 569–578.
- 2 Y. Shimizu, K. Oikawa, K.-i. Nakayama, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223–4229.
- 3 M. O’Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566–584.
- 4 M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7451–7459.
- 5 C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485–1508.
- 6 C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671.
- 7 C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930–1970.
- 8 M. Ebert, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 63–79.
- 9 J. Malthête, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L875–L880.
- 10 Y. Fang, A. M. Levelut, C. Destrade, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 265–278.
- 11 J. Malthête, H.-T. Nguyen, C. Destrade, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 171–187.
- 12 H.-T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375–388.
- 13 M. Gharbia, A. Gharbi, H.-T. Nguyen, J. Malthête, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 312–325.
- 14 R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. De Jeu, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 879–884.
- 15 T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231–1233.
- 16 D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, *105*, 211–254.
- 17 D. Vorländer, A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1101–1106.
- 18 S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471–480.
- 19 S. Kutsumizu, *Curr. Opin. Solid. St. M.* **2002**, *6*, 537–543.
- 20 T. Yamaguchi, M. Yamada, S. Kutsumizu, S. Yano, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 105–108.
- 21 S. Kutsumizu, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 844–853.
- 22 S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 333–342.
- 23 P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165–189.

- 24 V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 540–551.
- 25 K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 237–238.
- 26 J.-F. Sadoc, J. Charvolin, *Acta Cryst.* **1989**, *A45*, 10–20.
- 27 K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 331–341.
- 28 J. M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta.* **1990**, *1031*, 1–69.
- 29 J. M. Seddon, E. A. Bartle, J. Mingins, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 285–290.
- 30 D.A. Hoffman, J. T. Hoffman, <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/surface/global/skeletal/indexd.html>; nachträglich bearbeitet.
- 31 G. W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 393–401.
- 32 D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, H. Sackmann, *Z. Naturforsch.* **1968**, *23A*, 84–90.
- 33 V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, F. Reiss-Husson, *Nature* **1968**, *220*, 485–488.
- 34 K. Borisch, C. Tschierske, P. Goring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711–2712.
- 35 S. Kutsumizu, M. Yamada, S. Yano, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 1109–1113.
- 36 D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Raphtel, A. Wiegeleben, *Cryst. Res. Technol.* **1981**, *16*, 1445–1451.
- 37 P. Göring, S. Diele, S. Fischer, A. Wiegeleben, G. Pelzl, H. Stegemeyer, W. Thyen, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 467–474.
- 38 S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri, K. Saito, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3675–3687.
- 39 J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2005**, 101–105.
- 40 M. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17722–17723.
- 41 B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275–6540.
- 42 V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539–1555.
- 43 T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 411–419.

- 44 W. Weissflog, G. Pelzl, I. Letko, S. Diele, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *260*, 157–170.
- 45 W. Weissflog, I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, *Adv. Mater.* **1996**, *6*, 76–79.
- 46 D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2852–2863.
- 47 A. Skoulios, V. Luzzati, *Nature* **1959**, *183*, 1310–1312.
- 48 V. Luzzati, A. P. Spegt, *Nature* **1967**, *215*, 701–704.
- 49 T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3812–3819.
- 50 T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10662–10663.
- 51 M. Prehm, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2006**.
- 52 H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 389–396.
- 53 B. Donnio, B. Heinrich, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, D. Guillon, D. W. Bruce, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2951–2965.
- 54 F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6846–6849.
- 55 A. H. Schoen, NASA TN D-5541, **1970**.
- 56 C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1–57.
- 57 H. Mukai, M. Yokokawa, M. Ichihara, K. Hatsusaka, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 188–197.
- 58 A.-M. Levelut, M. Clerc, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 105–115.
- 59 S. Kusumizu, K. Morita, S. Yano, S. Nojima, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1459–1468.
- 60 K. Saito, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 56–61.
- 61 X. Zeng, G. Ungar, M. Impérior-Clerc, *Nat. Mat.* **2005**, *4*, 562–567.
- 62 X. Zeng, L. Cseh, G. H. Mehl, G. Ungar, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2953–2961.
- 63 K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12179–12181.
- 64 Y. Takanishi, T. Ogasawara, A. Yoshizawa, J. Umezawa, T. Kusumoto, T. Hiyama, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1325–1330.
- 65 A.-M. Levelut, B. Donnio, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 753–756.

- 66 T. Yamamoto, I. Nishiyama, M. Yoneya, H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11564–11567.
- 67 M. Yoneya, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 66–76.
- 68 M. Vogrin, N. Vaupotic, M. M. Wojcik, J. Mieczkowski, K. Madrak, D. Pocięcha, E. Gorecka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16067–16074.
- 69 V. Saranathan, C. O. Osuji, S. G. J. Mochrie, H. Noh, S. Narayanan, A. Sandy, E. R. Dufresne, R. O. Prum, *PNAS* **2010**, *107*, 11676–11681.
- 70 M. Maldovan, A. M. Urbas, M. Yufa, W. C. Carter, E. L. Thomas, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165123.
- 71 Y.-S. Lee, J.-Z. Yang, T. M. Sisson, D. A. Frankel, J. T. Gleeson, E. Aksay, S. L. Keller, S. M. Gruner, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5573–5578.
- 72 J. H. Moon, Y. Xu, Y. Dan, S.-M. Yang, A. T. Johnson, S. Yang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1510–1514.
- 73 M. Henmi, K. Nakatsuji, T. Ichikawa, T. Sakamoto, M. Yoshio, T. Kato, *Adv. Mater.* **2007**, *24*, 2238–2241.
- 74 J.-M. Suisse, H. Mori, H. Monobe, S. Kutsumizu, Y. Shimizu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 11086–11088.
- 75 S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098.
- 76 A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
- 77 A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109.
- 78 N. Yeh, P. Yeh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *21*, 421–431.
- 79 C. W. Tang, A.C. Albrecht, *Nature* **1975**, *254*, 507–509.
- 80 S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
- 81 D. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10416–10434.
- 82 M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- 83 B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688–4698.
- 84 J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- 85 B. Jung, K. Kim, J. Kim, S. Kim, E. Kim, W. Kim, *Sol. Energ. Mat Sol C.* **2014**, *120*, 675–684.

- 86 C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater* **2002**, *14*, 99.
- 87 F. C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394–412.
- 88 W. C. Tsoi, M. O'Neill, M. P. Aldred, S. P. Kitney, P. Vlachos, S. M. Kelly, *Chem. Mater* **2007**, *19*, 5475–5484.
- 89 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- 90 J.-i. Hanna, A. Ohno, H. Iino, *Thin Solid Films* **2014**, *554*, 58–63.
- 91 N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, G. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 94–99.
- 92 D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143.
- 93 S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- 94 W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634–3649.
- 95 M. Funahashi, J.-i. Hanna, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2184–2187.
- 96 A. Ohno, A. Haruyama, K. Kurotaki, J.-i. Hanna, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 83711.
- 97 L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119–1122.
- 98 L. Plasseraud, L. G. Cuervo, D. Guillon, G. Süssfink, R. Deschenaux, D. W. Bruce, B. Donnio, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2653–2658.
- 99 N. H. Sultana, S. M. Kelly, B. Mansoor, M. O'Neill, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 1307–1316.
- 100 X. Li, A. Liu, S. Xun, W. Qiao, X. Wan, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3785–3787.
- 101 F. Silvestri, A. Marrocchi, M. Seri, C. Kim, T. J. Marks, A. Facchetti, A. Taticchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6108–6123.
- 102 J.-L. Wang, Q. Xiao, J. Pei, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4164–4167.
- 103 J. Han, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 7779–7797.
- 104 K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- 105 R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906–6921.
- 106 N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.

- 107 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, korrigierter Nachdruck der 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, **2007**.
- 108 B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522–524.
- 109 R. E. Pearson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 354–355.
- 110 G. A. Russell, C. DeBoer, K. M. Desmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 365–366.
- 111 T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, S. Taguchi, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2634–2643.
- 112 D. P. Becker, J. N. Carrol, Y. M. Fobian, M. L. Grapperhaus, D. W. Hansen, R. M. Heintz, D. J. Kassab, M. A. Massa, J. J. McDonald, M. A. Nagy, WO 2004048368 A2 **2004**.
- 113 A. S. Demir, H. Findik, N. Saygili, N. T. Subasi, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1308–1312.
- 114 D. J. Crouch, P. J. Skabara, J. E. Loor, J. J. W. McDouall, M. Heeney, I. McCulloch, D. Sparrowe, M. Shkunov, S. J. Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6567–6578.
- 115 A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900–3903.
- 116 A. S. Matharu, S. J. Cowling, G. Wright, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 489–506.
- 117 K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629–633.
- 118 M. Chen, M. Häussler, G. Moad, E. Rizzardo, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6111–6119.
- 119 C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570–578.
- 120 Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6749–6755.
- 121 X. Li, W. Zeng, Y. Zhang, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2923–2933.
- 122 M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. T. Bernius, WO 200046321 A1 **2000**.
- 123 J.-J. Kim, H. Choi, J.-W. Lee, M.-S. Kang, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5223–5229.
- 124 H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killian, T. O. Poehler, P. C. Searson, *Synth. Met.* **1998**, *97*, 1–6.
- 125 M. Hemgesberg, D. M. Ohlmann, Y. Schmitt, M. R. Wolfe, M. K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L. J. Gooßen, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2142–2151.

- 126 B. Oussaid, L. Moeini, B. Garrigues, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *85*, 23–30.
- 127 L. G. Liu, Y. F. Xu, X. H. Qian, Q. C. Huang, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 7–10.
- 128 J. Matraszek, J. Mieczkowski, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillion, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3377–3385.
- 129 O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685–692.
- 130 J. Moon, S. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 473–477.
- 131 Z. Ahmadi, J. S. McIndoe, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11488–11490.
- 132 C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13115–13120.
- 133 C. Dressel, T. Reppe, M. Prehm, M. Brautzsch, C. Tschierske, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 971–977.
- 134 A. G. Petrov, A. Derzhanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *151*, 303–333.
- 135 W. Weissflog, A. Saupe, I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 483–487.
- 136 B. Pansu, Y. Nastishin, M. Impérator-Clerc, M. Veber, H. T. Nguyen, *Eur. Phys. J. E* **2004**, *15*, 225–230.
- 137 M. Jasiński, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko, P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14658–14661.
- 138 A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 7221–7250.
- 139 M. I. Kim, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito, M. Takenaka, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7667–7670.
- 140 C. A. Tyler, D. C. Morse, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 208302.
- 141 T. H. Epps, E. W. Cochran, C. M. Hardy, T. S. Bailey, R. S. Waletzko, F. S. Bates, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 7085–7088.
- 142 J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 20–45.
- 143 E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Chem. Commun.* **2003**, 420–421.
- 144 E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 785–798.
- 145 E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1887–1893.
- 146 K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 529–543.

- 147 M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814.
- 148 L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442–459.
- 149 D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, *250*, 975–976.
- 150 C. Viedma, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 065504.
- 151 K.-H. Ernst, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 209–252.
- 152 R. Raval, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 707–721.
- 153 L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 941–967.
- 154 S. W. Sisco, J. S. Moore, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 81–85.
- 155 K. Sato, Y. Itoh, T. Aida, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 136–140.
- 156 R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3729–3745.
- 157 G. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307–318.
- 158 J. W. Goodby, D. A. Dunmur, J. P. Collings, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 703–709.
- 159 H. Takezoe, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 303–330.
- 160 R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907–961.
- 161 D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924–1927.
- 162 L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, *325*, 456–460.
- 163 L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Körblova, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, *325*, 452–456.
- 164 M. Alaasar, M. Prehm, M. Nagaraj, J. K. Vij, C. Tschierske, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2186–2191.
- 165 G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408–2412.
- 166 V. Görtz, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2005**, 3262–3264.
- 167 G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2591–2593.
- 168 L. E. Hough, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 107802.

- 169 D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi, M. R. Wilson, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 021706.
- 170 H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 597–625.
- 171 E. A. Matsumoto, G. P. Alexander, R. D. Kamien, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 257804.
- 172 R. P. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2033–2045.
- 173 H. Nagayama, S. K. Varshney, M. Goto, F. Araoka, K. Ishikawa, V. Prasad, H. Takezoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 445–448.
- 174 S. Toxvaerd, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4747–4750.
- 175 W. L. Noorduin, E. Vlieg, R. M. Kellogg, B. Kaptein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9600–9606.
- 176 S. Toxvaerd, *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 1290–1299.
- 177 S. Toxvaerd, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2013**, *43*, 391–409.
- 178 P. H. Poole, T. Grande, C. Austen Angell, P. F. McMillan, *Science* **1997**, *275*, 322–323.
- 179 H. Tanaka, *Faraday Discuss.* **2013**, *167*, 9–76.
- 180 H. Tanaka, *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35*, 113.
- 181 S. Kutsumizu, R. Kato, M. Yamada, S. Yano, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10666–10673.
- 182 V. J. Eaton, D. Steele, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 1601–1608.
- 183 P. Göring, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1999**.
- 184 W. Weissflog, I. Letko, G. Pelzl, S. Diele, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 867–870.
- 185 D. Demus, D. Marzotko, N. K. Sharma, A. Wiegeleben, *Krist. Tech.* **1980**, *15*, 331–339.
- 186 R. G. Kepler, *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 1226–1229.
- 187 I. Shiyanskaya, K. D. Singer, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 41715.
- 188 Autorenkollektiv, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2009**.

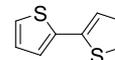
Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

A.1	Synthese und analytische Daten der Zwischenverbindungen	A-1
A.2	DSC-Kurven	A-25
A.3	Röntgenographische Daten der kubischen Mesophasen	A-30
A.4	Berechnung der Kenngrößen kubischer und kolumnarer Phasen	A-33
A.5	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	A-36

A.1 Synthese und analytische Daten der Zwischenverbindungen

2,2'-Bithiophen **1**

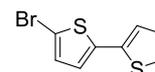


Vorschrift Die Synthese wird unter einer Argonschutzatmosphäre durchgeführt. Magnesium (2.50 g, 0.10 mmol) und wenige Tropfen 1,2-Dibromethan werden in absolutem Diethylether (75 ml) vorgelegt und 2-Bromthiophen (9.70 ml, 0.10 mmol) so zugegeben, dass die Lösung gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch für 30 min auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht bis praktisch alles Magnesium aufgelöst ist. Zum Entfernen eventuell nicht umgesetzten Magnesiums wird über Glaswolle filtriert. Die so erhaltene GRIGNARD-Verbindung wird langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 2-Bromthiophen (9.70 ml, 0.10 mmol) und des Katalysators [Ni(dppp)Cl₂] (0.54 g, 1 mmol) in absolutem Diethylether (40 ml) gegeben und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Nachdem dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist, wird portionsweise mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: *n*-Hexan) erhalten werden.

Ausbeute 14.0 g (84.2 mmol, 85% d. Th.), blassgelber Feststoff

Analytik C₈H₆S₂; *M* = 166.26 g/mol; Smp 30–31 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 7.10 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 6.94 (dd, ³*J* = 5.1, 3.6 Hz, 2H, Th-H).

5-Brom-2,2'-bithiophen **2**



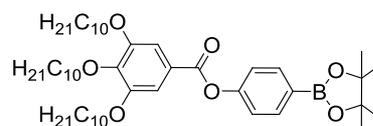
Vorschrift AAV-4A

Ansatz	1	9.13 g (0.055 mol)
	NBS	7.82 g (0.044 mol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	200 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute 3.42 g (0.014 mol, 25% d. Th.), gelber Feststoff

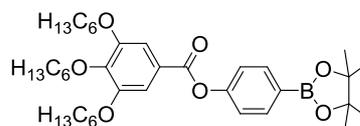
Analytik C₈H₅BrS₂; *M* = 245.16 g/mol; Smp 26 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 1.0 Hz, 1H, Th-H), 7.04 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1H, Th-H), 6.94 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 6.90 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.84 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H).

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)benzolboronsäurepinakolester¹³² **3a****Vorschrift** AAV-2A

Ansatz	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	1.20 g (5.47 mmol)
	3,4,5-Tri- <i>n</i> -decyloxybenzoesäure	3.23 g (5.47 mmol)
	Thionylchlorid	10 ml
	Dichlormethan (abs.)	20 ml
	Pyridin (abs.)	2 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform)**Ausbeute** 2.72 g (3.43 mmol, 64% d. Th.), farbloses Öl

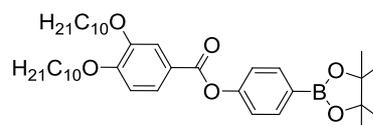
Analytik C₄₉H₈₁BO₇; *M* = 792.97 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 4.06 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.86–1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.78–1.70 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.43 (m, 6H, CH₂), 1.35 (s, 12H, CCH₃), 1.40–1.21 (br, 36H, CH₂), 0.90–0.86 (m, 9H, CH₃).

4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)benzolboronsäurepinakolester¹³³ **3b****Vorschrift** AAV-2A

Ansatz	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	4.0 g (18.2 mmol)
	3,4,5-Tri- <i>n</i> -hexyloxybenzoesäure	9.6 g (22.7 mmol)
	Thionylchlorid	15 ml
	Dichlormethan (abs.)	20 ml
	Pyridin (abs.)	5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan)**Ausbeute** 6.3 g (10.1 mmol, 55% d. Th.), farbloses Öl

Analytik C₃₇H₅₇BO₇; *M* = 624.66 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 4.06 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.86–1.72 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.52–1.43 (m, 6H, CH₂), 1.35 (s, 12H, CCH₃), 1.40–1.26 (m, 12H, CH₂), 0.90–0.86 (m, 9H, CH₃).

4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)benzolboronsäurepinakolester **3c****Vorschrift** AAV-2A

Ansatz	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	3.02 g (0.014 mol)
---------------	---------------------------------------	--------------------

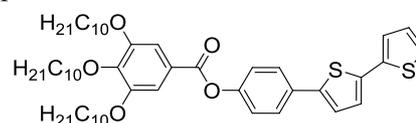
3,4-Di- <i>n</i> -decyloxybenzoesäure	6.71 g (0.015 mol)
Thionylchlorid	25 ml
Dichlormethan (abs.)	50 ml
Pyridin (abs.)	5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform)

Ausbeute 7.17 g (0.011 mol, 82% d. Th.), farbloses Öl

Analytik C₃₉H₆₁BO₆; *M* = 636.71 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87–7.83 (m, 2H, Ar-H), 7.79 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.21–7.17 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.06 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.04 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.89–1.77 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.50–1.42 (m, 4H, CH₂), 1.33 (s, 12H, CCH₃), 1.31–1.19 (br, 24H, CH₂), 0.88–0.82 (m, 6H, CH₃).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³² **4a**



Vorschrift AAV-1

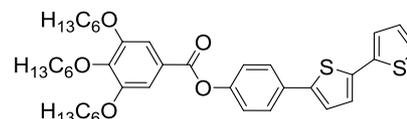
Ansatz	2	0.84 g (3.43 mmol)
	3a	2.72 g (3.43 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.20 g (0.17 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Pentan 1:1)

Ausbeute 1.87 g (2.25 mmol, 66% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₅₁H₇₄O₅S₂; *M* = 831.26 g/mol; Smp 58 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.23–7.19 (m, 5H, Ar-H + Th-H), 7.14 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.03 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.86–1.81 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.80–1.74 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.46 (m, 6H, CH₂), 1.41–1.22 (br, 36H, CH₂), 0.89 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H, CH₃).

5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **4b**



Vorschrift AAV-1

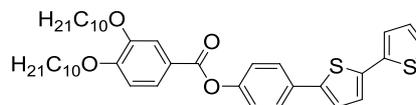
Ansatz	2	1.6 g (6.4 mmol)
	3b	4.0 g (6.4 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.4 g (0.32 mmol)
	Tetrahydrofuran	100 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	50 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1)

Ausbeute 3.8 g (5.7 mmol, 89% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₃₉H₅₀O₅S₂; *M* = 662.94 g/mol; Smp 51 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.64 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.25–7.19 (m, 5H, Ar-H + Th-H), 7.15 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.04 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.89–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.45 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.28 (br, 12H, CH₂), 0.91 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 9H, CH₃).

5-[4-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **4c**



Vorschrift AAV-1

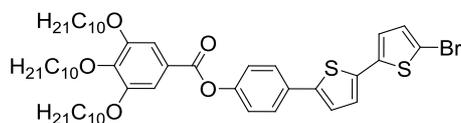
Ansatz	2	0.90 g (3.67 mmol)
	3c	2.26 g (3.55 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.21 g (0.18 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Pentan 1:1)

Ausbeute 1.64 g (2.43 mmol, 68% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₄₁H₅₄O₄S₂; *M* = 675.00 g/mol; Smp 117–118 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.59–7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.18–7.12 (m, 5H, Ar-H + Th-H), 7.08 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.97 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 6.87 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.02 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.01 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.83–1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.44–1.39 (m, 4H, CH₂), 1.34–1.15 (br, 24H, CH₂), 0.83–0.79 (m, 6H, CH₃).

5-Brom-5'-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen¹³² **5a**



Vorschrift AAV-4A

Ansatz	4a	1.87 g (2.25 mmol)
	NBS	0.50 g (2.81 mmol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	200 ml

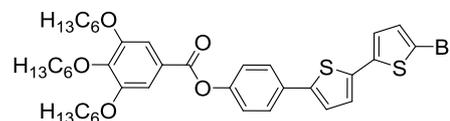
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Pentan 1:1)

Ausbeute 1.66 g (1.82 mmol, 81% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₅₁H₇₃BrO₅S₂; *M* = 910.16 g/mol; Smp 83 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.22 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.08 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.99 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 6.94 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 4.06 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.05 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H,

OCH₂CH₂), 1.88–1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.78–1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.51–1.45 (m, 6H, CH₂), 1.42–1.18 (br, 36H, CH₂), 0.93–0.84 (m, 9H, CH₃).

5-Brom-5'-[4-(3,4,5-tri-*n*-hexyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **5b**



Vorschrift AAV-4A

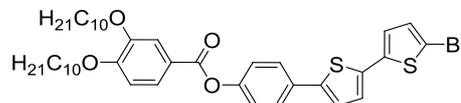
Ansatz **4b** 2.18 g (3.29 mmol)
 NBS 0.73 g (4.11 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 200 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1), UK aus *n*-Hexan

Ausbeute 1.03 g (1.39 mmol, 42% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₃₉H₄₉BrO₅S₂ ; *M* = 741.84 g/mol; Smp 94 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.22 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.09 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.99 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.94 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.06 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.89–1.80 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.80–1.71 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.30 (br, 12H), 0.91 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 9H, CH₃).

5-Brom-5'-[4-(3,4-di-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2,2'-bithiophen **5c**



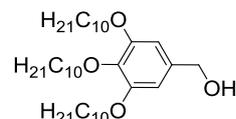
Vorschrift AAV-4A

Ansatz **4c** 1.64 g (2.43 mmol)
 NBS 0.54 g (3.04 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 200 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Pentan 3:1)

Ausbeute 1.71 g (2.32 mmol, 94% d. Th.), gelber Feststoff

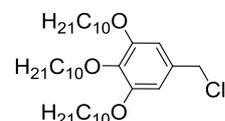
Analytik C₄₁H₅₃BrO₄S₂ ; *M* = 753.89 g/mol; Smp 128–130 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.01 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 6.89–6.83 (m, 2H, Ar-H + Th-H), 4.02 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.01 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.83–1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.44–1.37 (m, 4H, CH₂), 1.34–1.12 (br, 24H, CH₂), 0.83–0.79 (m, 6H, CH₃).

3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzylalkohol¹¹¹ **6**

Vorschrift Unter einer Argonschutzatmosphäre wird bei 0 °C 3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoesäureethylester (10.0 g, 16.2 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst und anschließend portionsweise Lithiumaluminiumhydrid (0.9 g, 23.7 mmol) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird zunächst auf 0 °C gekühlt, vorsichtig dest. Wasser zugegeben und mit 10%iger Salzsäure neutralisiert. Die Reaktionslösung wird mehrmals mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Ausbeute 9.2 g (15.9 mmol, 98% d. Th.), farbloser Feststoff

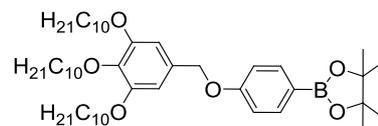
Analytik C₃₇H₆₈O₄; *M* = 576.93 g/mol; Smp 44 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.56 (s, 2H, Ar-H), 4.59 (s, 2H, PhCH₂OH), 3.97 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.85–1.68 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.52–1.40 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.19 (br, 36H, CH₂), 0.88 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 9H, CH₃).

3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzylchlorid¹¹¹ **7**

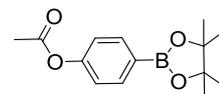
Vorschrift Unter einer Argonschutzatmosphäre wird Verbindung **6** (3.20 g, 5.55 mmol) bei 0 °C in absolutem Dichlormethan (50 ml) gelöst und tropfenweise mit Thionylchlorid (1.32 g, 11.09 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird dünnschichtchromatographisch überprüft, dass kein Edukt mehr vorhanden ist und die Lösung vorsichtig mit dest. Wasser versetzt. Die entstandenen Phasen werden getrennt und die wässrige Phase nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan 1:1) erhalten werden.

Ausbeute 2.2 g (3.7 mmol, 66% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₃₇H₆₇ClO₃; *M* = 595.38 g/mol; Smp 29 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.56 (s, 2H, Ar-H), 4.51 (s, 2H, PhCH₂Cl), 3.97 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.94 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.85–1.66 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.52–1.41 (m, 6H, CH₂), 1.41–1.17 (br, 36H, CH₂), 0.88 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 9H, CH₃).

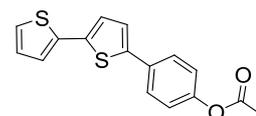
4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzyloxy)benzolboronsäurepinakolester **8**

Vorschrift	AAV-3; zusätzlich Zugabe des Katalysators Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid	
Ansatz	7	1.90 g (3.19 mmol)
	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	0.70 g (3.19 mmol)
	Kaliumcarbonat	2.20 g (15.95 mmol)
	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid	60 mg (0.16 mmol)
	2-Butanon (abs.)	75 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan 2:1)	
Ausbeute	1.3 g (1.7 mmol, 53% d. Th.), farbloses Öl	
Analytik	C ₄₉ H ₈₃ BO ₆ ; <i>M</i> = 778.99 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.75 (d, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.61 (s, 2H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, OCH ₂ Ph), 3.98–3.92 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.82–1.70 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.53–1.41 (m, 6H, CH ₂), 1.40–1.22 (br, 36H, CH ₂), 1.33 (s, 12H, CCH ₃), 0.89–0.86 (m, 9H, CH ₃).	

4-Acetyloxybenzolboronsäurepinakolester **9**

Vorschrift Unter einer Argonschutzatmosphäre wird 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester (3.0 g, 13.6 mmol) bei 0 °C in absolutem Dichlormethan (60 ml) gelöst und mit Triethylamin (2.1 g, 20.4 mmol) versetzt. Anschließend wird tropfenweise Acetylchlorid (1.6 g, 20.4 mmol) zugegeben und die Lösung nach beendeter Zugabe für eine Stunde gerührt. Nun wird mit dest. Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Dichlormethan) erhalten werden.

Ausbeute	2.3 g (8.8 mmol, 65% d. Th.), farbloses Öl	
Analytik	C ₁₄ H ₁₉ BO ₄ ; <i>M</i> = 262.11 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.83 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 2.29 (s, 3H, O(O)CCH ₃), 1.33 (s, 12H, CCH ₃).	

5-(4-Acetyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen **10**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	2	2.0 g (8.2 mmol)
	9	2.1 g (8.2 mmol)

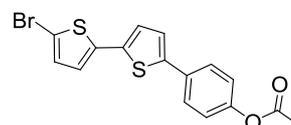
[Pd(PPh ₃) ₄]	0.5 g (0.41 mmol)
Tetrahydrofuran	100 ml
ges. NaHCO ₃ -Lsg.	50 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1)

Ausbeute 1.4 g (4.7 mmol, 57% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₁₆H₁₂O₂S₂; *M* = 300.40 g/mol; Smp 152 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.20 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ³*J* = 1.0 Hz, 1H, Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.14 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.12 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 2.32 (s, 3H, O(O)CH₃).

5-Brom-5'-(4-acetyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen **11**



Vorschrift AAV-4A; Reaktion unter leichtem Erwärmen durchgeführt

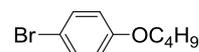
Ansatz 10	240 mg (0.80 mmol)
NBS	213 mg (1.20 mmol)
Tetrahydrofuran (abs.)	25 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1)

Ausbeute 280 mg (0.74 mmol, 92% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₁₆H₁₁BrO₂S₂; *M* = 379.29 g/mol; Smp 161 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.98 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.93 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 2.32 (s, 3H, O(O)CH₃).

4-*n*-Butyloxybrombenzol **12**



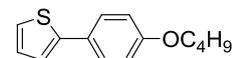
Vorschrift AAV-3

Ansatz 4-Bromphenol	6.68 g (38.61 mmol)
1-Brombutan	5.82 g (42.47 mmol)
Kaliumcarbonat	26.6 g (0.193 mol)
2-Butanon (abs.)	200 ml

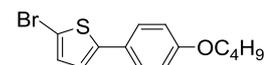
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan)

Ausbeute 5.3 g (3.79 mmol, 87% d. Th.), farbloses Öl

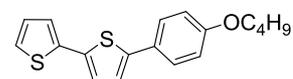
Analytik C₁₀H₁₃BrO; *M* = 229.11 g/mol; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.35 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.77 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 3.92 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.75 (tt, ³*J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 1.48 (tq, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 0.97 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃)

2-(4-*n*-Butyloxyphenyl)thiophen¹¹² **13**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	12	1.05 g (4.58 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	0.96 g (4.58 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.26 g (0.30 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan)	
Ausbeute	0.88 g (3.79 mmol, 87% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₁₄ H ₁₆ OS; <i>M</i> = 232.34 g/mol; Smp 62 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.50 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.21–7.15 (m, 2H, Th-H), 7.03 (dd, ³ <i>J</i> = 5.0 Hz, ³ <i>J</i> = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 6.88 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 3.97 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.76 (tt, ³ <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.49 (tq, 2H, ³ <i>J</i> = 7.4, 6.8 Hz, CH ₂), 0.97 (t, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃).	

2-Brom-5-(4-*n*-butyloxyphenyl)thiophen **14**

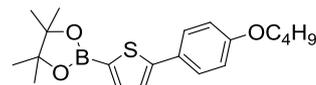
Vorschrift	AAV-4A	
Ansatz	13	202 mg (0.869 mmol)
	NBS	310 mg (1.742 mmol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan 1:1)	
Ausbeute	251 mg (0.806 mmol, 93% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₁₄ H ₁₅ BrOS; <i>M</i> = 311.24 g/mol; Smp 108 °C; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.45 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.95 (d, ³ <i>J</i> = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 6.92 (d, ³ <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.01 (t, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.81 (tt, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.52 (tq, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, ³ <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, CH ₂), 1.01 (t, ³ <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃).	

5-(4-*n*-Butyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen **15**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	14	0.77 g (2.47 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	0.52 g (2.47 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.14 g (0.12 mmol)
	Tetrahydrofuran	50 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/Chloroform 10:1)	
Ausbeute	0.62 g (1.97 mmol, 76% d. Th.), farbloser Feststoff	

Analytik $C_{18}H_{18}OS_2$; $M = 314.46$ g/mol; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.17 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.11 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.02 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.78 (tt, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.57–1.44 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.99 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

5-(4-*n*-Butyloxyphenyl)-2-thiophenboronsäurepinakolester **16**



Vorschrift AAV-5A

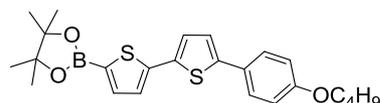
Ansatz **13** 0.45 g (1.94 mmol)
n-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) 1.46 ml (2.33 mmol)
 Triisopropylborat 0.36 g (1.94 mmol)
 Pinakol (wasserfrei) 0.23 g (1.94 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 20 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1)

Ausbeute 302 mg (0.843 mmol, 44% d. Th.), grauer Feststoff

Analytik $C_{20}H_{27}BO_3S$; $M = 358.30$ g/mol; Smp 92 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.56–7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.25 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, Th-H), 6.88 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 3.97 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.81–1.70 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (tq, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, CH_2), 1.33 (s, 12H, CCH_3), 0.96 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

5-(4-*n*-Butyloxyphenyl)-2,2'-bithiophen-5'-boronsäurepinakolester **17**



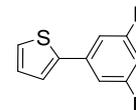
Vorschrift AAV-5A

Ansatz **15** 0.30 g (0.95 mmol)
n-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) 0.72 ml (1.14 mmol)
 Triisopropylborat 0.18 g (0.95 mmol)
 Pinakol (wasserfrei) 0.11 g (0.95 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 50 ml

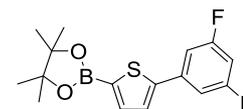
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1)

Ausbeute 0.16 g (0.36 mmol, 38% d. Th.), farbloser Feststoff

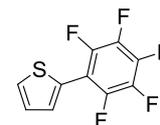
Analytik $C_{24}H_{29}BO_3S_2$; $M = 440.43$ g/mol; Smp 107 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 7.51 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H, Th-H), 7.17 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.10 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 6.91 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 3.99 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.78 (tt, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.55–1.43 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.35 (s, 12H, CCH_3), 0.99 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3).

2-(3,5-Difluorphenyl)thiophen¹¹³ **18**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3,5-Difluorbenzolboronsäure	1.03 g (6.32 mmol)
	2-Bromthiophen	1.00 g (6.32 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.37 g (0.32 mmol)
	Tetrahydrofuran	50 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	25 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan)	
Ausbeute	1.15 g (5.86 mmol, 93% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₁₀ H ₆ F ₂ S; <i>M</i> = 196.22 g/mol; Smp 29 °C; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.27 (dd, ³ J _{H,H} = 5.1 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.25 (dd, ³ J _{H,H} = 3.7 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.04 (dd, ³ J _{H,F} = 8.5 Hz, ⁴ J _{H,H} = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (dd, ³ J _{H,H} = 5.1 Hz, ³ J _{H,H} = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 6.65 (tt, ³ J _{H,F} = 8.9, ⁴ J _{H,H} = 2.3 Hz, 1H, Ar-H).	

5-(3,5-Difluorphenyl)-2-thiophenboronsäurepinakolester **19**

Vorschrift	AAV-5B, Lithiierung bei 0 °C durchgeführt	
Ansatz	18	0.40 g (2.04 mmol)
	Diisopropylamin	0.34 ml (2.45 mmol)
	<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	1.53 ml (2.45 mmol)
	Triisopropylborat	0.38 g (2.04 mmol)
	Pinakol (wasserfrei)	0.24 g (2.04 mmol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	20 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan 2:1)	
Ausbeute	0.10 g (0.31 mmol, 16% d. Th.), braunes Öl	
Analytik	C ₁₆ H ₁₇ BF ₂ O ₂ S ; <i>M</i> = 322.18 g/mol; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.59 (d, ³ J = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 7.38 (d, ³ J = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 7.14 (dd, ³ J _{H,F} = 8.5 Hz, ⁴ J = 2.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.74 (tt, ³ J _{H,F} = 8.8 Hz, ⁴ J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 1.36 (s, 12H, CCH ₃).	

2-Perfluorphenylthiophen¹¹⁵ **20**

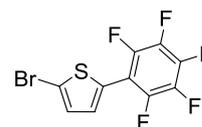
Vorschrift¹¹⁴ Unter einer Argonschutzatmosphäre wird Thiophen (0.636 g, 7.559 mmol) in absolutem Diethylether (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 5.2 ml ≡ 8.320 mmol) zugetropft und für 30 Minuten bei

dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von TMEDA (1.26 ml, 8.320 mmol) wird für eine weitere Stunde gerührt und anschließend Hexafluorbenzol (0.43 ml, 3.78 mmol), gelöst in absolutem Diethylether (5 ml), tropfenweise zugegeben. Die Reaktion wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach vorsichtig mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: *n*-Pentan) erhalten.

Ausbeute 372 mg (1.487 mmol, 20% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₁₀H₃F₅S; *M* = 250.19 g/mol; Smp 35–38 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.53 (dd, ³*J* = 3.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.19 (dd, ³*J* = 5.1, 3.9 Hz, 1H, Th-H).

2-Brom-5-perfluorphenylthiophen¹¹⁵ **21**



Vorschrift AAV-4A

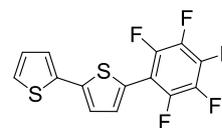
Ansatz	20	330 mg (1.319 mmol)
	NBS	352 mg (2.638 mmol)
	DMF (abs.)	20 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Pentan)

Ausbeute 423 mg (1.285 mmol, 97% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₁₀H₂BrF₅S; *M* = 329.08 g/mol; Smp 75 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H), 7.14 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H).

5-Perfluorphenyl-2,2'-bithiophen¹¹⁶ **22**



Vorschrift AAV-1

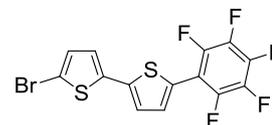
Ansatz	21	300 mg (0.912 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	192 mg (0.912 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	30 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	15 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Pentan)

Ausbeute 220 mg (0.662 mmol, 73% d. Th.), blassgelber Feststoff

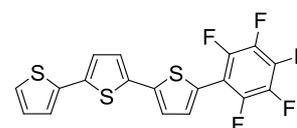
Analytik $C_{14}H_5F_5S_2$; $M = 332.31$ g/mol; Smp 145 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.46 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.29 (d, $^3J = 5.1$ Hz, 1H, Th-H), 7.23 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.06 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Th-H), *1 Th-H unter $CHCl_3$ -Signal.

5-Brom-5'-perfluorphenyl-2,2'-bithiophen **23**



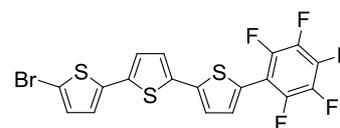
Vorschrift AAV-4A
Ansatz **22** 220 mg (0.662 mmol)
 NBS 177 mg (0.993 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 30 ml
Reinigung Säulenchromatographie (*n*-Pentan)
Ausbeute 271 mg (0.659 mmol, 100% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $C_{14}H_4BrF_5S_2$; $M = 411.21$ g/mol; Smp 99–101 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.44 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.16 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.02–6.99 (m, 2H, Th-H).

5-Perfluorphenyl-2,2':5',2''-terthiophen **24**



Vorschrift AAV-1
Ansatz **23** 271 mg (0.659 mmol)
 2-Thiophenboronsäurepinakolester 138 mg (0.659 mmol)
 $[Pd(PPh_3)_4]$ kat. Menge
 Tetrahydrofuran 30 ml
 ges. $NaHCO_3$ -Lsg. 15 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Pentan)
Ausbeute 126 mg (0.379 mmol, 58% d. Th.), gelber Feststoff
Analytik $C_{14}H_5F_5S_2$; $M = 332.31$ g/mol; Smp 180 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.47 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.25 (dd, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.22 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.20 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.17 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.12 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.04 (dd, $^3J = 5.0$, 3.6 Hz, 1H, Th-H).

5-Brom-5''-perfluorphenyl-2,2':5',2''-terthiophen **25**



Vorschrift AAV-4A
Ansatz **24** 150 mg (0.451 mmol)

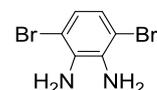
NBS 121 mg (0.677 mmol)
Tetrahydrofuran (abs.) 25 ml

Reinigung Säulenchromatographie (*n*-Pentan)

Ausbeute 44 mg (0.089 mmol, 20% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₁₈H₆BrF₅S₃; *M* = 493.33 g/mol; Smp 158–161 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.50 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.25 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.18 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.08 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.02 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 6.97 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H).

2,5-Dibrom-1,2-phenylendiamin¹²⁰ **26**

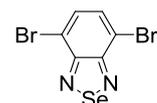


Vorschrift 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (3.52 g, 11.974 mmol) wird in absolutem Ethanol (400 ml) gelöst. Es wird portionsweise Natriumborhydrid (9.06 g, 239.492 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt und vorsichtig mit dest. Wasser (100 ml) versetzt. Die Lösung wird mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: *n*-Hexan/EA 4:1) erhalten.

Ausbeute 1.22 g (4.553 mmol, 38% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₆H₆Br₂N₂; *M* = 265.93 g/mol; Smp 88 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.83 (s, 2H, Ar-H), 3.87 (br s, 4H, NH₂).

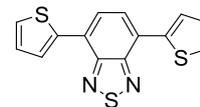
4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol¹²⁰ **27**



Vorschrift Verbindung **26** (1.15 g, 4.324 mmol) wird in siedendem Ethanol (50 ml) vorgelegt und anschließend Selendioxid (0.480 g, 4.324 mmol), gelöst in 20 ml heißem Wasser, zugegeben. Danach wird für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird die Lösung über Nacht im Kühlschrank gekühlt, wobei die Produktfällung vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt und mit Wasser und kaltem Ethylacetat gewaschen.

Ausbeute 1.34 g (3.931 mmol, 91% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆H₂Br₂N₂Se; *M* = 340.86 g/mol; Smp > 250 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.62 (s, 2H, Ar-H).

4,7-Bis(2-thienyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol¹¹⁹ **28**

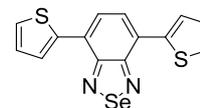
Vorschrift AAV-1; in Anlehnung an die Literatur¹¹⁸ abgewandelt

Ansatz	4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol	1.50 g (5.102 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	2.14 g (10.204 mmol)
	Natriumcarbonat	3.60 g (33.965 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.59 g (0.510 mmol)
	1,2-Dimethoxyethan	75 ml
	Ethanol	25 ml
	dest. Wasser	15 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan/Chloroform 2:1)

Ausbeute 1.05 g (4.394 mmol, 84% d. Th.), oranger Feststoff

Analytik C₁₄H₈N₂S₃; *M* = 300.42 g/mol; Smp 113 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.13 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 2H, Th-H), 7.89 (s, 2H, Ar-H), 7.46 (dd, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 2H, Th-H), 7.22 (dd, ³*J* = 5.0 Hz, ³*J* = 3.8 Hz, 2H, Th-H).

4,7-Bis(2-thienyl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol¹²¹ **29**

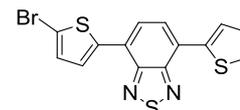
Vorschrift AAV-1

Ansatz	27	1.23 g (3.609 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	1.52 g (7.218 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.42 g (0.361 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1)

Ausbeute 0.76 g (2.188 mmol, 61% d. Th.), roter Feststoff

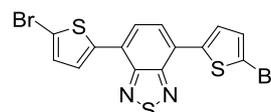
Analytik C₁₄H₈N₂S₂Se; *M* = 347.32 g/mol; Smp 129 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.00 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 7.78 (s, 2H, Ar-H), 7.44 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 7.18 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 2H, Th-H).

4-(5-Brom-2-thienyl)-7-(2-thienyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol^{123,§} **30**

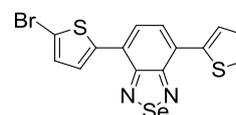
Vorschrift AAV-4A

Ansatz	28	1.10 g (3.66 mmol)
	NBS	0.52 g (2.93 mmol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	200 ml

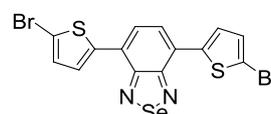
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan/Chloroform 2:1)
Ausbeute 0.77 g (2.03 mmol, 55% d. Th.), orange-roter Feststoff
Analytik C₁₄H₇BrN₂S₃; *M* = 379.32 g/mol; Smp 120–121 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.13 (dd, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, Th-H), 7.88 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.82–7.79 (m, 2H, Ar-H + Th-H), 7.47 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, Th-H), 7.22 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 1H, Th-H), 7.16 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H); §enthält <5% des zweifach-bromierten Nebenproduktes **31**.

4,7-Bis(5-brom-2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol¹²² **31**

Vorschrift AAV-4B
Ansatz **28** 50 mg (0.167 mmol)
 Brom 1 Tropfen
 Chloroform 5 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan/Chloroform 1:1), UK (Chloroform)
Ausbeute 51 mg (0.111 mmol, 66% d. Th.), oranger Feststoff
Analytik C₁₄H₆Br₂N₂S₃ ; *M* = 458.21 g/mol; Smp > 250 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, Th-H), 7.78 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, Th-H).

4-(5-Brom-2-thienyl)-7-(2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol[§] **32**

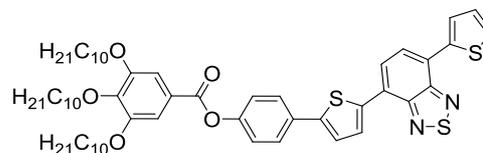
Vorschrift AAV-4A
Ansatz **29** 0.76 g (2.188 mmol)
 NBS 0.49 g (2.753 mmol)
 Tetrahydrofuran (abs.) 50 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1)
Ausbeute 587 mg (1.377 mmol, 63% d. Th.), roter Feststoff
Analytik C₁₄H₇BrN₂S₂Se; *M* = 426.21 g/mol; Smp 144–146 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.77 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H), 7.45 (dd, ³*J* = 5.1, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.18 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 7.12 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H); §enthält < 5% des zweifach-bromierten Nebenproduktes **33**.

4,7-Bis(5-brom-2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol¹²¹ **33**

Vorschrift AAV-4B

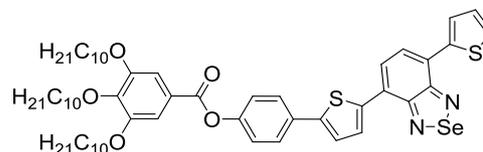
Ansatz	29	50 mg (0.144 mmol)
	Brom	1 Tropfen
	Chloroform	5 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan 2:1), UK (Chloroform)	
Ausbeute	44 mg (0.087 mmol, 60% d. Th.), roter Feststoff	
Analytik	C ₁₄ H ₆ Br ₂ N ₂ S ₂ Se; <i>M</i> = 505.11 g/mol; Smp > 250 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.73 (s, 2H, Ar-H), 7.71 (d, ³ <i>J</i> = 4.0 Hz, 2H, Th-H), 7.14 (d, ³ <i>J</i> = 4.0 Hz, 2H, Th-H).	

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-(2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol **34**



Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3a	1.61 g (2.03 mmol)
	30	0.77 g (2.03 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.12 g (0.10 mmol)
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Hexan/Ethylacetat 10:1)	
Ausbeute	1.10 g (1.14 mmol, 56% d. Th.), oranger Feststoff	
Analytik	C ₅₇ H ₇₆ N ₂ O ₅ S ₃ ; <i>M</i> = 965.42 g/mol; Smp 111 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 8.12 (dd, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 8.10 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.89 (s, 2H, Ar-H), 7.74 (d, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (dd, ³ <i>J</i> = 5.1 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, ³ <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (dd, ³ <i>J</i> = 5.1 Hz, ³ <i>J</i> = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂), 1.91–1.78 (m, 4H, OCH ₂ CH ₂), 1.79–1.68 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.49–1.42 (m, 6H, CH ₂), 1.39–1.20 (m, 36H, CH ₂), 0.96–0.80 (m, 9H, CH ₃).	

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-(2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]-selenadiazol **35**



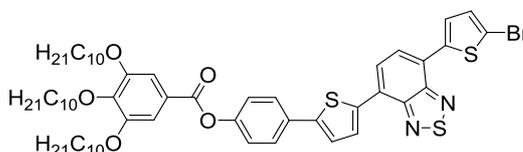
Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3a	1.08 g (1.36 mmol)
	32	0.58 g (1.36 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 1:1)

Ausbeute 0.97 mg (0.96 mmol, 70% d. Th.), violetter Feststoff

Analytik C₅₇H₇₆N₂O₅S₂Se; *M* = 1012.31 g/mol; Smp 130 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ³*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 8.00 (d, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, Th-H), 7.80 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H, Th-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 1H, Th-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.88–1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.69 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.39–1.18 (br, 36H, CH₂), 0.89–0.85 (m, 9H, CH₃).

4-(5-Brom-2-thienyl)-7-{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol **36**



Vorschrift AAV-4A

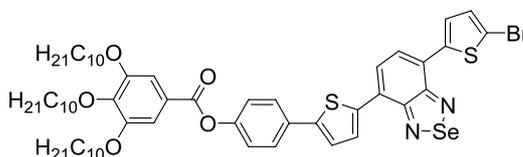
Ansatz **34** 470 mg (0.487 mmol)
NBS 130 mg (0.730 mmol)
Tetrahydrofuran (abs.) 100 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1)

Ausbeute 390 mg (0.373 mmol, 77% d. Th.), oranger Feststoff

Analytik C₅₇H₇₅BrN₂O₅S₃; *M* = 1044.31 g/mol; Smp 138 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.11 (d, ³*J* = 3.8, 1H, Th-H), 7.88 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.83–7.78 (m, 2H, Ar-H + Th-H), 7.74 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, Th-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.87–1.78 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.79–1.71 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50–1.44 (m, 6H, CH₂), 1.36–1.22 (m, 36H, CH₂), 0.92–0.84 (m, 9H, CH₃).

4-(5-Brom-2-thienyl)-7-{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol **37**



Vorschrift AAV-4A

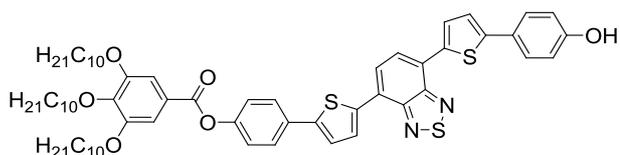
Ansatz **35** 870 mg (0.859 mmol)
NBS 229 mg (1.289 mmol)
Tetrahydrofuran (abs.) 100 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan 2:1)

Ausbeute 844 mg (0.773 mmol, 90% d. Th.), violetter Feststoff

Analytik $C_{57}H_{75}BrN_2O_5S_2Se$; $M = 1091.21$ g/mol; Smp 149 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.80 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.77–7.71 (m, 3H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, Th-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, Th-H), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.87–1.77 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.40–1.16 (br, 36H, CH_2), 0.91–0.81 (m, 9H, CH_3).

4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-[5-(4-hydroxyphenyl)-2-thienyl]benzo[c][1,2,5]thiadiazol **38**



Vorschrift AAV-1

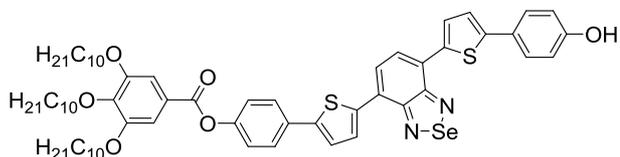
Ansatz 36	350 mg (0.335 mmol)
4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	74 mg (0.335 mmol)
[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
Tetrahydrofuran	60 ml
ges. NaHCO ₃ -Lsg.	30 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan)

Ausbeute 121 mg (0.114 mmol, 34% d. Th.), violetter Feststoff

Analytik $C_{63}H_{80}N_2O_6S_3$; $M = 1057.51$ g/mol; Smp 190 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.09 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 8.05 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.73 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.27 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H-Ar-H), 6.84 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.95 (s, 1H, OH), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.88–1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.37–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.90–0.83 (m, 9H, CH_3).

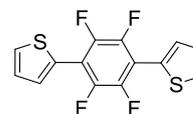
4-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-7-[5-(4-hydroxyphenyl)-2-thienyl]benzo[c][1,2,5]selenadiazol **39**



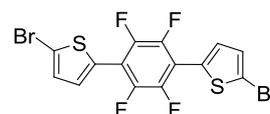
Vorschrift AAV-1

Ansatz 37	790 mg (0.724 mmol)
4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	159 mg (0.724 mmol)
[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
Tetrahydrofuran	60 ml
ges. NaHCO ₃ -Lsg.	30 ml

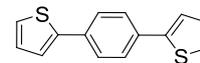
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan)
Ausbeute 563 mg (0.510 mmol, 70% d. Th.), violetter Feststoff
Analytik $C_{63}H_{80}N_2O_6S_2Se$; $M = 1104.41$ g/mol; Smp 185 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.97 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.78 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.26 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, Th-H), 7.24 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 6.85 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 4.86 (s, 1H, OH), 4.07–4.03 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.88–1.78 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.78–1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.49–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.40–1.19 (br, 36H, CH_2), 0.91–0.83 (m, 9H, CH_3).

1,4-Bis(2-thienyl)tetrafluorbenzol^{114,124} **40**

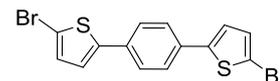
Vorschrift AAV-1
Ansatz 1,4-Dibromtetrafluorbenzol 0.53 g (1.721 mmol)
 2-Thiophenboronsäurepinakolester 0.72 g (3.443 mmol)
 $[Pd(PPh_3)_4]$ 0.20 g (0.172 mmol)
 Tetrahydrofuran 120 ml
 ges. $NaHCO_3$ -Lsg. 60 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan)
Ausbeute 153 mg (0.487 mmol, 28% d. Th.), farbloser Feststoff
Analytik $C_{14}H_6F_4S_2$; $M = 314.32$ g/mol; Smp 152 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H, Th-H), 7.57 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, Th-H), 7.23–7.18 (m, 2H, Th-H).

1,4-Bis(5-brom-2-thienyl)tetrafluorbenzol¹¹⁴ **41**

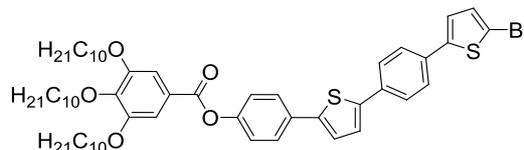
Vorschrift AAV-4B
Ansatz **40** 38 mg (0.121 mmol)
 Brom 1 Tropfen
 Chloroform 5 ml
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan) und UK aus Chloroform
Ausbeute 51 mg (0.108 mmol, 89% d. Th.), farbloser Feststoff
Analytik $C_{14}H_4Br_2F_4S_2$; $M = 472.11$ g/mol; Smp 188 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, Th-H), 7.14 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, Th-H).

1,4-Bis(2-thienyl)benzol¹²⁵ **42**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	1,4-Dibrombenzol	0.25 g (1.060 mmol)
	2-Thiophenboronsäurepinakolester	0.45 g (2.120 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.12 g (0.106 mmol)
	Tetrahydrofuran	60 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	30 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: <i>n</i> -Pentan)	
Ausbeute	159 mg (0.656 mmol, 62% d. Th.), blassgelber Feststoff	
Analytik	C ₁₄ H ₁₀ S ₂ ; <i>M</i> = 242.36 g/mol; Smp 211 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.62 (s, 4H, Ar-H), 7.34 (dd, ³ <i>J</i> = 3.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 7.29 (dd, ³ <i>J</i> = 5.1 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.1 Hz, 2H, Th-H), 7.09 (dd, ³ <i>J</i> = 5.1 Hz, ³ <i>J</i> = 3.6 Hz, 2H, Th-H).	

1,4-Bis(5-brom-2-thienyl)benzol¹²⁵ **43**

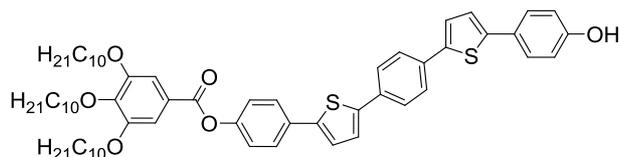
Vorschrift	AAV-4A	
Ansatz	42	0.70 g (2.888 mmol)
	NBS	1.29 g (7.220 mmol)
	Tetrahydrofuran (abs.)	200 ml
Reinigung	Suspensionieren in heißem Chloroform	
Ausbeute	0.63 g (1.574 mmol, 55% d. Th.), farbloser Feststoff	
Analytik	C ₁₄ H ₈ Br ₂ S ₂ ; <i>M</i> = 400.15 g/mol; Smp 252 °C; ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ 7.54 (s, 4H, Ar-H), 7.10 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 2H, Th-H), 7.07 (d, ³ <i>J</i> = 3.9 Hz, 2H, Th-H).	

1-(5-Brom-2-thienyl)-4-{5-[4-(3,4,5-tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-benzol **44**

Vorschrift	AAV-1	
Ansatz	3a	317 mg (0.400 mmol)
	43	200 mg (0.500 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	300 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	150 ml
Reinigung	Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/ <i>n</i> -Hexan 2:1)	
Ausbeute	159 mg (0.161 mmol, 40% d. Th.), gelber Feststoff	
Analytik	C ₅₇ H ₇₇ BrO ₅ S ₂ ; <i>M</i> = 986.25 g/mol; Smp 95 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ 7.68 (d, ³ <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, ³ <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H,	

Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.32 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.29 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.04 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 4.07 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 4.05 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 1.88–1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.79–1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.52–1.44 (m, 6H, CH_2), 1.43–1.18 (br, 36H, CH_2), 0.91–0.85 (m, 9H, CH_3).

1-{5-[4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)phenyl]-2-thienyl}-4-[5-(4-hydroxyphenyl)-2-thienyl]benzol **45**



Vorschrift AAV-1

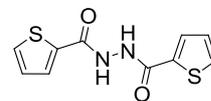
Ansatz	44	300 mg (0.304 mmol)
	4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester	67 mg (0.304 mmol)
	[Pd(PPh ₃) ₄]	kat. Menge
	Tetrahydrofuran	120 ml
	ges. NaHCO ₃ -Lsg.	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform)

Ausbeute 50 mg (0.050 mmol, 16% d. Th.), gelber Feststoff

Analytik C₆₃H₈₂O₆S₂; *M* = 999.45 g/mol; Smp 180 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (s, 4H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 7.30 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Th-H), 7.29 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Th-H), 7.23 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.18 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, Th-H), 6.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.85 (s, 1H, OH), 4.08–4.04 (m, 6H, OCH_2CH_2), 1.90–1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.80–1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.51–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.39–1.24 (br, 36H, CH_2), 0.94–0.81 (m, 9H, CH_3).

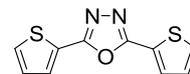
N,N-bis(thienoylhydrazin)¹²⁶ **46**



Vorschrift Zu einer Lösung aus 2-Thiophenoylchlorid (10.0 g, 68.2 mmol) in Diethylether (150 ml) wird unter Rühren tropfenweise Hydrazinlösung (50%ig, 4.2 ml) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 12.4 g (49.1 mmol, 72% d. Th.), farbloser Feststoff

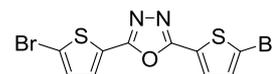
Analytik C₁₀H₈N₂O₂S₂; *M* = 252.31 g/mol; Smp > 250 °C; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆) δ 10.49 (s, 2H, NH), 7.86–7.84 (m, 4H, Th-H), 7.21–7.18 (m, 2H, Th-H).

2,5-Bis(2-thienyl)-[1,3,4]oxadiazol¹²⁶ **47**

Vorschrift Zunächst wird Verbindung **46** (0.53 g, 2.10 mmol) in Thionylchlorid (5 ml) für 4 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Thionylchlorid im Vakuum in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Chloroform und 10%iger Natronlauge aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird das so erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/Ethylacetat 2:1) gereinigt.

Ausbeute 0.23 g (0.982 mmol, 47% d. Th.)

Analytik C₁₀H₆N₂OS₂; *M* = 234.30 g/mol; Smp 116 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 2H, Th-H), 7.57 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H, Th-H), 7.19 (dd, ³*J* = 4.8 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 2H, Th-H).

1,4-Bis(5-brom-2-thienyl)-[1,3,4]oxadiazol¹²⁷ **48**

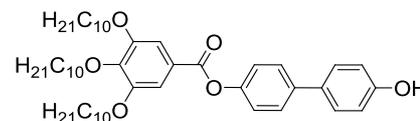
Vorschrift AAV-4B

Ansatz **47** 220 mg (0.939 mmol)
 Brom 1 Tropfen
 Chloroform 5 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform)

Ausbeute 167 mg (0.426 mmol, 45% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₁₀H₄Br₂N₂OS₂; *M* = 392.09 g/mol; Smp 189 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, Th-H), 7.15 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, Th-H).

4-(3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoyloxy)biphenyl-4-ol¹²⁸ **49**

Vorschrift AAV-2B

Ansatz 3,4,5-Tri-*n*-decyloxybenzoesäure 2.8 g (4.7 mmol)
 4,4'-Dihydroxybiphenyl 1.8 g (9.4 mmol)
 Pyridin (abs.) 20 ml

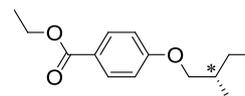
Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan), UK aus THF/EtOH

Ausbeute 2.4 g (3.2 mmol, 68% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik C₄₉H₇₄O₆; *M* = 759.11 g/mol; Smp 81 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Ar-H), 7.25 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.83 (s, 1H, OH), 4.08 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂), 4.07 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.85 (tt, ³*J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 1.78

(tt, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.55–1.46 (m, 6H, CH_2), 1.42–1.22 (br, 36H, CH_2), 0.90 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.4 (C=O), 155.3, 153.0, 150.0, 143.1, 138.6, 133.0, 128.3, 127.7, 123.8, 122.0, 115.7, 108.6 (Ar-C), 73.6, 69.3 (OCH_2), 31.9, 31.9, 30.3, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 29.3, 26.1, 26.0, 22.7, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3); EA: ber.: C 77.53%, H 9.83%; gef.: C 77.68%, H 9.94%.

4-(2-(*S*)-Methylbutyloxy)benzoesäureethylester[§] 50



Vorschrift AAV-3

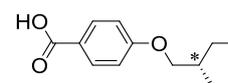
Ansatz	4-Hydroxybenzoesäureethylester	2.5 g (0.015 mol)
	(<i>S</i>)-2-Methyl-1-brombutan (verunreinigt mit ~ 10% 3-Methyl-1-brombutan)	4.6 g (0.030 mol)
	Kaliumcarbonat	8.4 g (0.060 mol)
	2-Butanon (abs.)	60 ml

Reinigung Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan, anschließend CHCl_3)

Ausbeute 2.6 mg (0.011 mol, 73% d. Th.), farbloses Öl

Analytik $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$; $M = 236.31$ g/mol; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.34 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, (O)COCH₂CH₃), 3.87 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 3.78 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 1.94–1.79 (m, 1H, CHCH₃), 1.67–1.51 (m, 1H, CHCH_aH_bCH₃), 1.38 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, (O)COCH₂CH₃), 1.33–1.22 (m, 1H, CHCH_aH_bCH₃), 1.02 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CHCH₃), 0.96 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, CH_aH_bCH₃), [§]enthält ~ 10% der isomeren Verbindung 4-(3-Methylbutyloxy)benzoesäureethylester.

4-(2-(*S*)-Methylbutyloxy)benzoesäure[§] 51



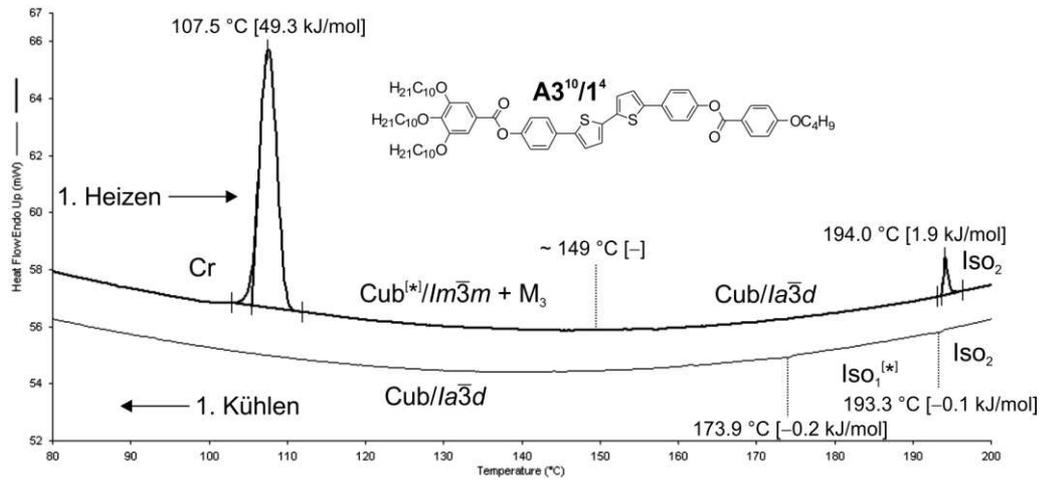
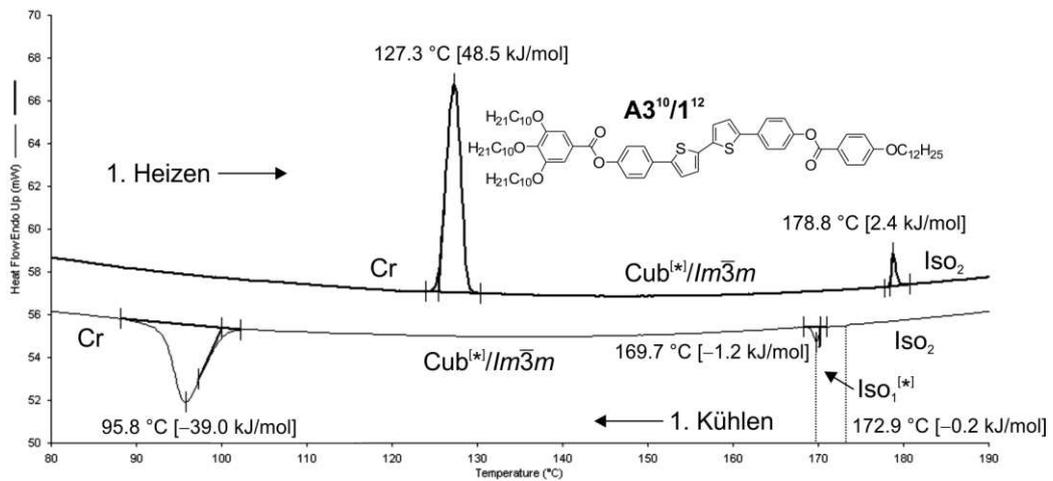
Vorschrift AAV-7

Ansatz	50	2.6 g (0.011 mol)
	Kaliumhydroxid	6.2 g (0.110 mol)
	Ethanol	50 ml
	dest. Wasser	25 ml

Ausbeute 2.2 g (0.010 mol, 96% d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$; $M = 208.25$ g/mol; Smp 112 °C; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 3.89 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 3.80 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, OCH_aH_bCH), 1.98–1.78 (m, 1H, CHCH₃), 1.64–1.49 (m, 1H, CHCH_aH_bCH₃), 1.36–1.18 (m, 1H, CHCH_aH_bCH₃), 1.03 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CHCH₃), 0.96 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, CH_aH_bCH₃), [§]enthält ~ 10% der isomeren Verbindung 4-(3-Methylbutyloxy)benzoesäure.

A.2 DSC-Kurven

Abbildung A1 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung A3¹⁰/1⁴ (10 K/min) im Bereich von 80 bis 200 °C.Abbildung A2 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung A3¹⁰/1¹² (10 K/min) im Bereich von 80 bis 190 °C.

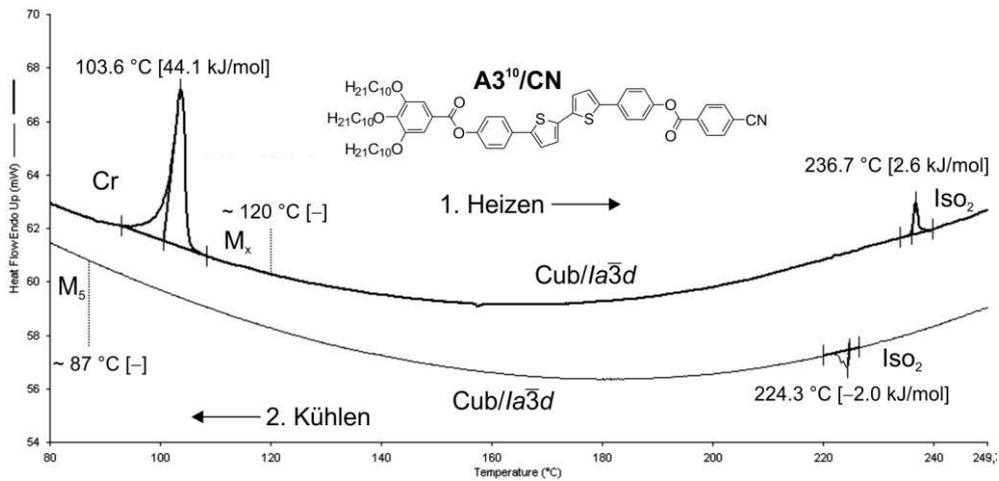


Abbildung A3 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung A3¹⁰/CN (10 K/min) im Bereich von 80 bis 250 °C.

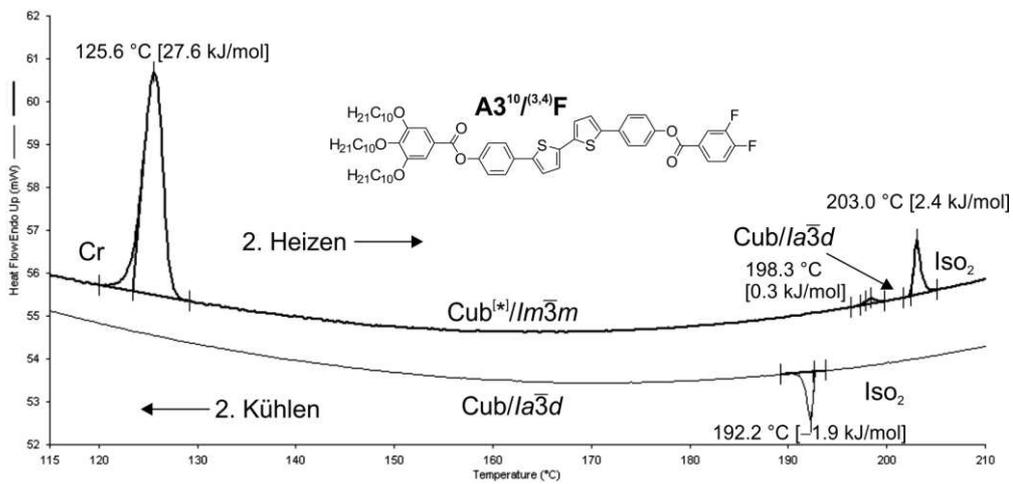


Abbildung A4 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verb. A3¹⁰/(3,4)F (10 K/min) im Bereich von 115 bis 210 °C.

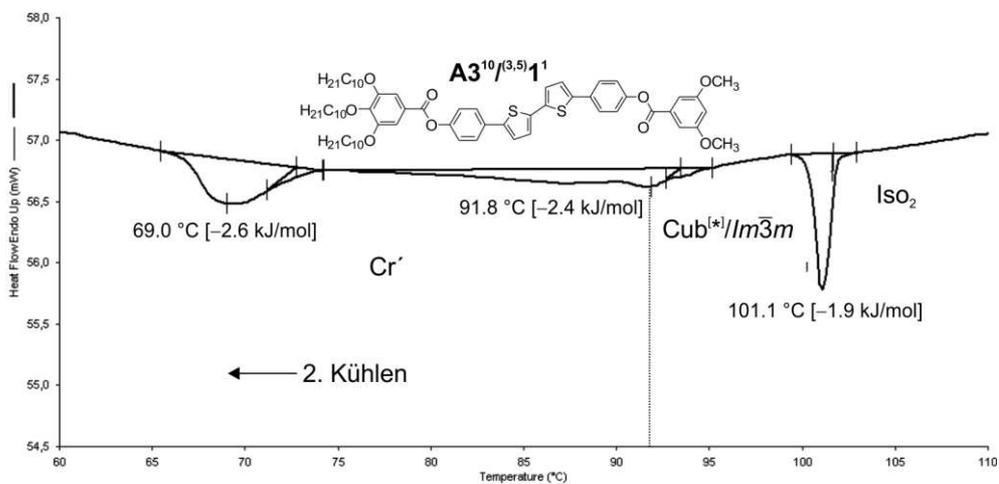


Abbildung A5 DSC-Kühlkurve der Verbindung A3¹⁰/(3,5)1¹ (10 K/min) im Bereich von 60 bis 110 °C.

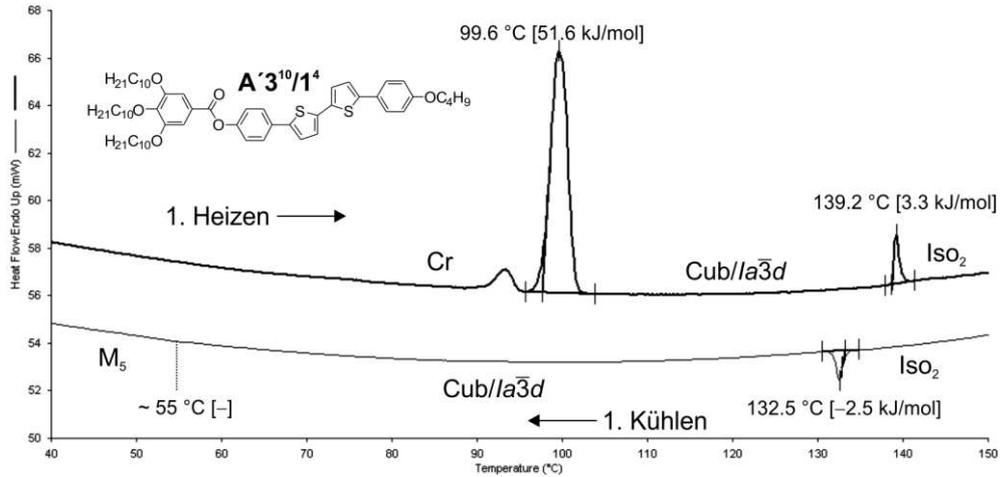


Abbildung A6 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung A'3¹⁰/1⁴ (10 K/min) im Bereich von 40 bis 150 °C.

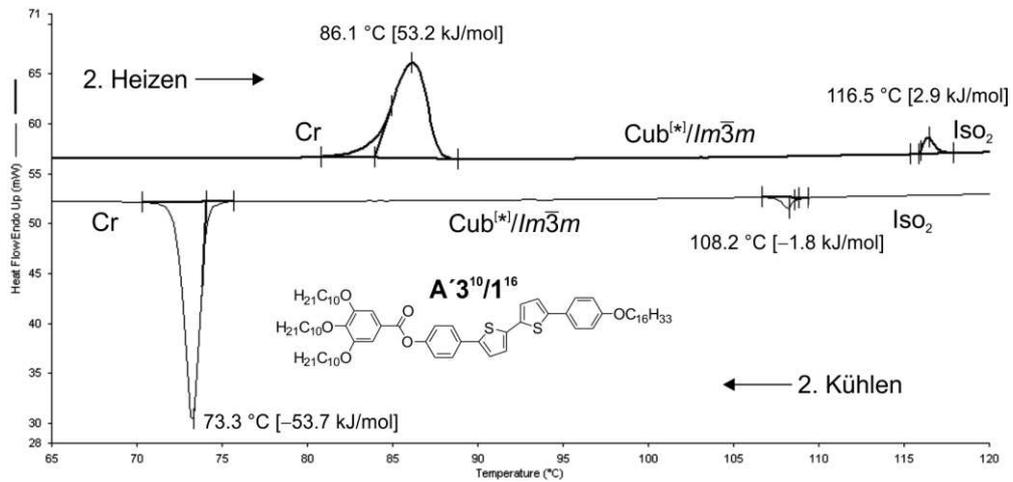


Abbildung A7 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung A'3¹⁰/1¹⁶ (10 K/min) im Bereich von 65 bis 120 °C.

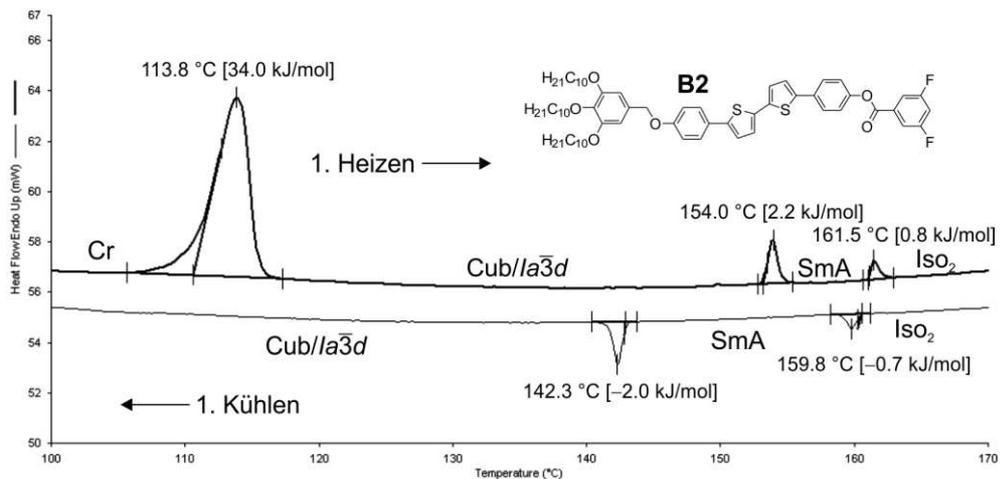


Abbildung A8 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung B2 (10 K/min) im Bereich von 100 bis 170 °C.

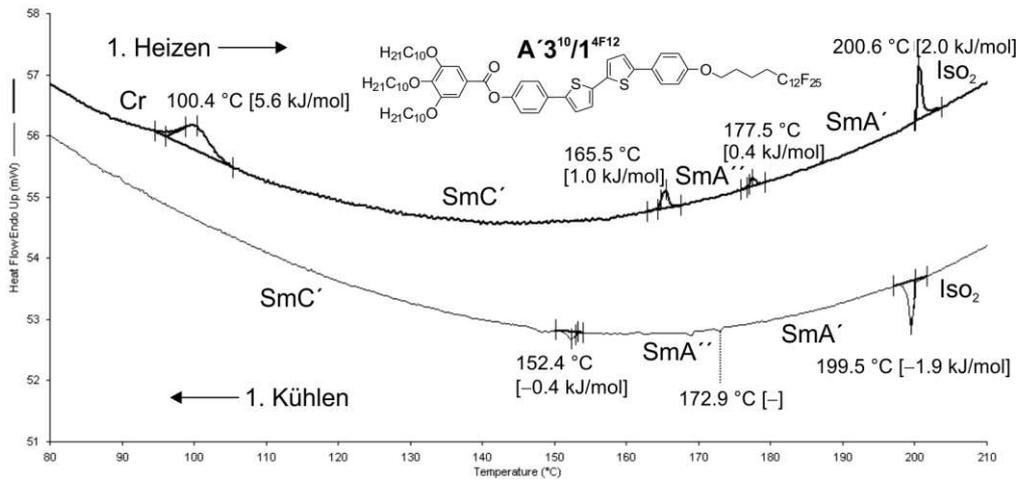


Abbildung A9 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verb. $A'3^{10}/1^{4F12}$ (10 K/min) im Bereich von 80 bis 210 °C.

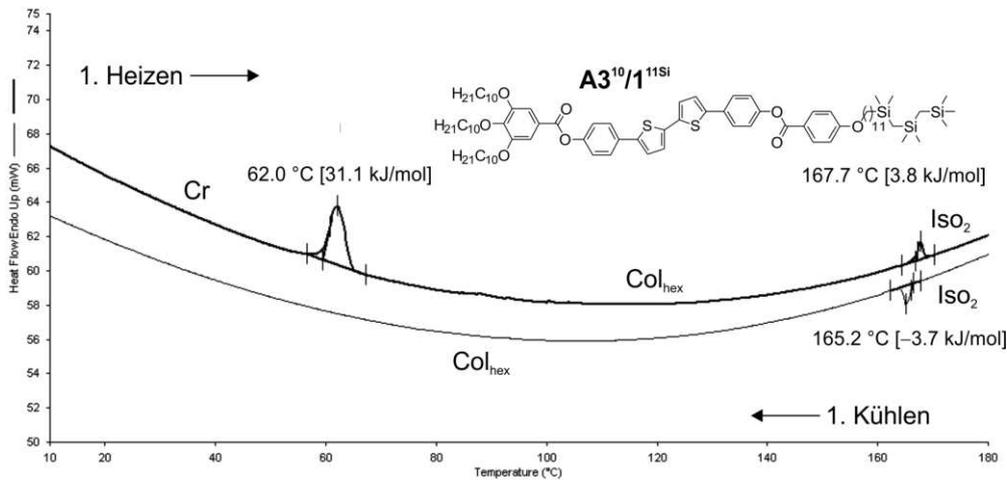


Abbildung A10 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verb. $A3^{10}/1^{11Si}$ (10 K/min) im Bereich von 10 bis 180 °C.

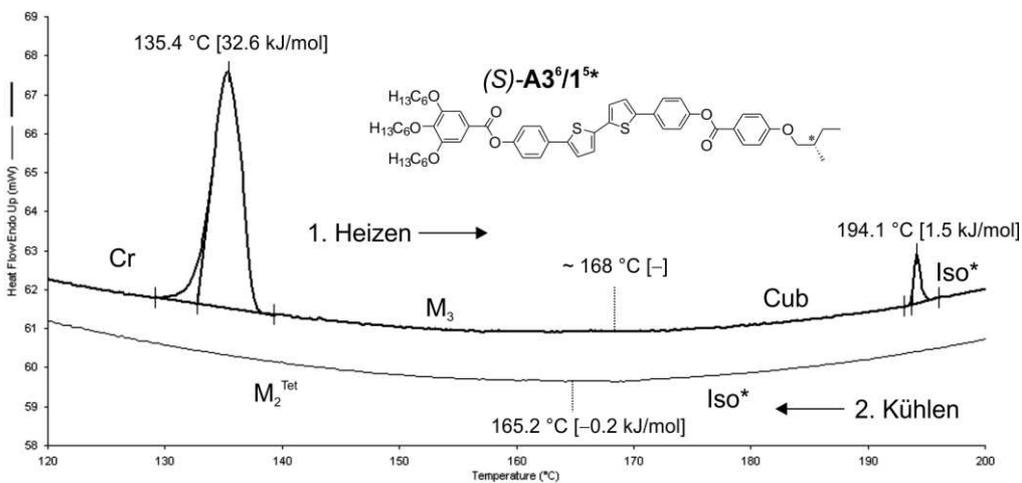


Abbildung A11 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verb. $(S)-A3^6/1^{5*}$ (10 K/min) im Bereich von 120 bis 200 °C.

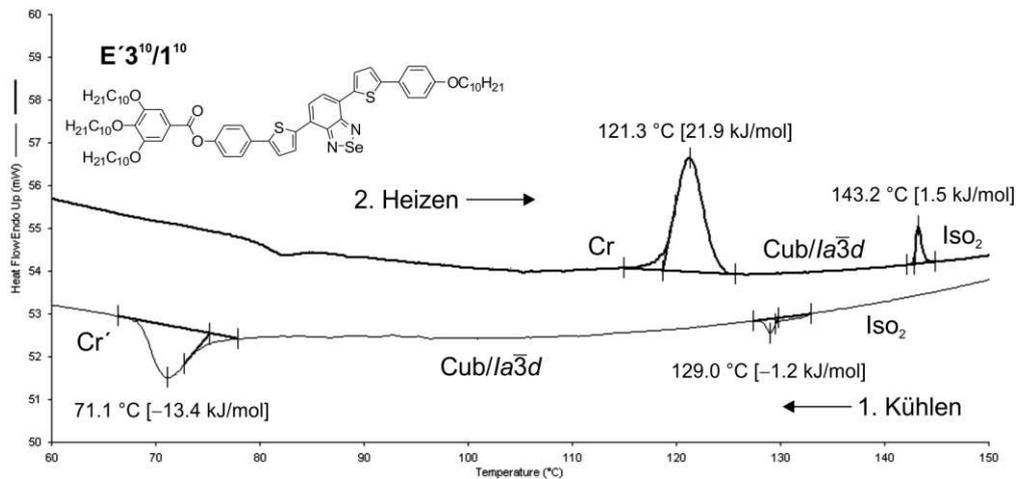


Abbildung A12 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung E'3¹⁰/1⁴ (10 K/min) im Bereich von 60 bis 150 °C.

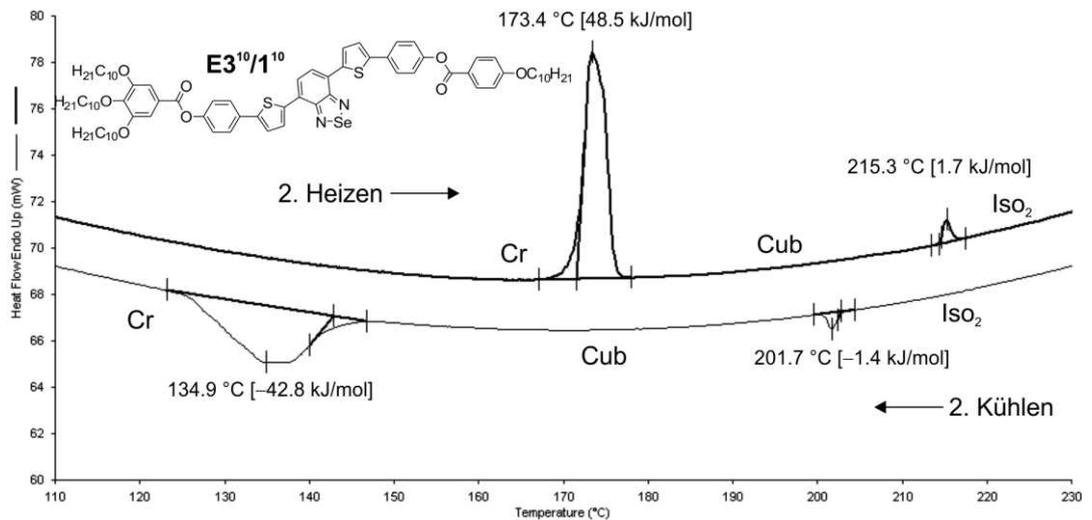


Abbildung A13 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung E3¹⁰/1¹⁰ (10 K/min) im Bereich von 110 bis 230 °C.

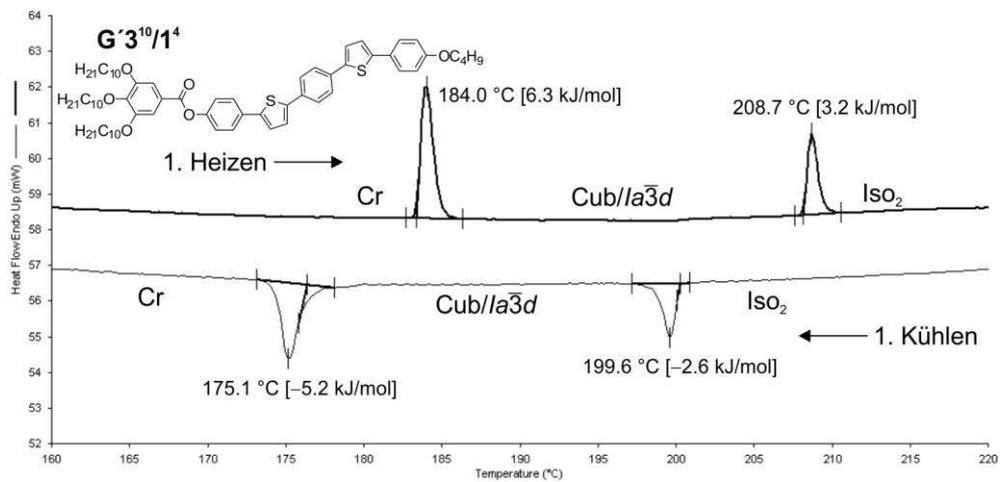


Abbildung A14 DSC-Heiz- und Kühlkurve der Verbindung G'3¹⁰/1⁴ (10 K/min) im Bereich von 160 bis 220 °C.

A.3 Röntgenographische Daten der kubischen Mesophasen

Tabelle A1 Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung $A3^5/2^{10}$ bei $T = 150\text{ °C}$.

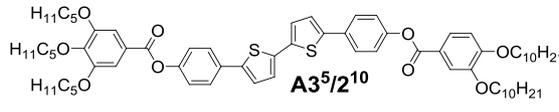
				
d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{gem}-d_{ber}$
3.73	211	$\sqrt{6}$	3.73	0.00
3.23	220	$\sqrt{8}$	3.23	0.00
2.44	321	$\sqrt{14}$	2.44	0.00
2.28	400	$\sqrt{16}$	2.28	0.00
1.95	332	$\sqrt{22}$	1.95	0.00
1.86	422	$\sqrt{24}$	1.86	0.00
$T = 150\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{cub} = 9.13\text{ nm}$				

Tabelle A2 Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/1^2$ bei $T = 130\text{ °C}$.

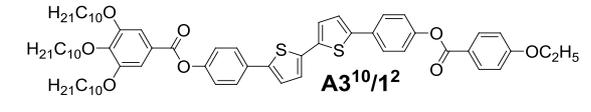
						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{gem}-d_{ber}$
1.875	0.938	4.712	211	$\sqrt{6}$	4.711	0.01
2.155	1.078	4.099	220	$\sqrt{8}$	4.080	0.02
$T = 130\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{cub} = 11.54\text{ nm}$						

Tabelle A3 Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase und der $Cub^{l*}/Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/1^6$ bei $T = 130\text{ °C}$ bzw. $T = 165\text{ °C}$.

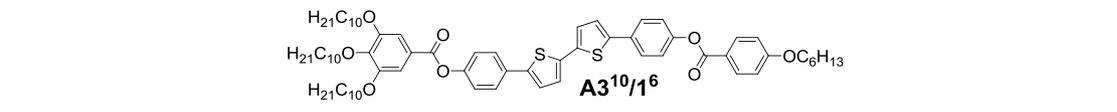
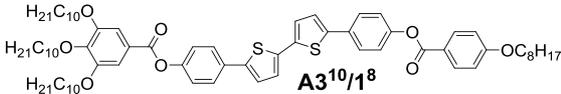
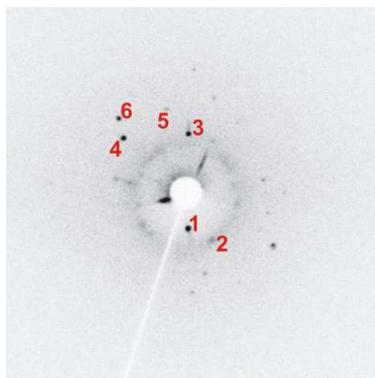
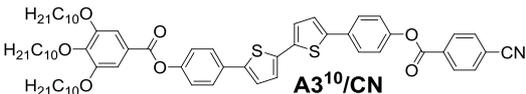
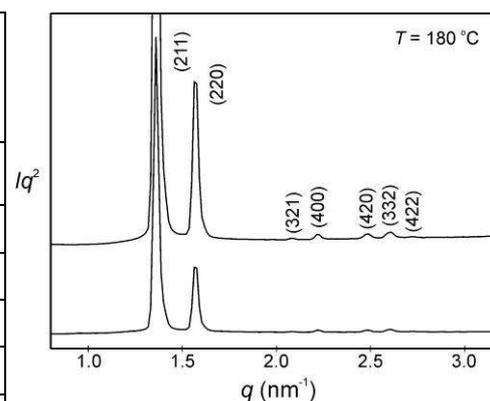
													
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}	$d_{gem}-d_{ber}$	$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}	$d_{gem}-d_{ber}$
1.681	0.841	5.255	211	$\sqrt{6}$	5.254	0.001	1.925	0.963	4.589	321	$\sqrt{14}$	4.589	0.000
1.971	0.986	4.482	220	$\sqrt{8}$	4.550	0.068	2.274	1.137	3.885	420	$\sqrt{20}$	3.839	0.046
							2.610	1.305	3.385	510	$\sqrt{26}$	3.367	0.018
$T = 130\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{cub} = 12.87\text{ nm}$							$T = 165\text{ °C}$; $Cub/Im\bar{3}m$; $a_{cub} = 17.17\text{ nm}$						

Tabelle A4 Röntgenographische Daten der $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/1^8$ bei $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$.

						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{gem}-d_{ber}$
1.210	0.605	7.301	211	$\sqrt{6}$	7.226	0.07
1.893	0.947	4.667	321	$\sqrt{14}$	4.731	-0.06
2.253	1.127	3.921	420	$\sqrt{20}$	3.958	-0.04
3.069	1.535	2.879	611	$\sqrt{38}$	2.871	0.01
3.238	1.619	2.729	541	$\sqrt{42}$	2.731	-0.00
3.709	1.855	2.382	642	$\sqrt{56}$	2.365	0.02
$T = 140\text{ }^\circ\text{C}$; $Cub/Im\bar{3}m$; $a_{cub} = 17.70\text{ nm}$						

**Tabelle A5** Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung $A3^{10}/CN$ bei $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$.

						
d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{gem}-d_{ber}$	Intensität	Phase
4.61	211	$\sqrt{6}$	4.61	0.00	100.0	π
4.00	220	$\sqrt{8}$	4.00	0.00	75.2	π
3.01	321	$\sqrt{14}$	3.02	0.00	0.5	0
2.82	400	$\sqrt{16}$	2.83	0.00	4.7	0
2.52	420	$\sqrt{20}$	2.53	0.00	1.9	0
2.41	332	$\sqrt{22}$	2.41	0.00	2.5	π
2.31	422	$\sqrt{24}$	2.31	0.00	0.4	π
$T = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{cub} = 11.30\text{ nm}$						

**Tabelle A6** Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung $A'3^{10}/Th$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

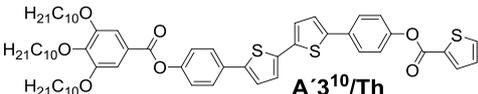
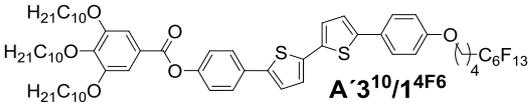
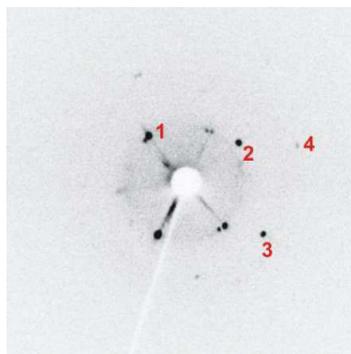
						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{gem}-d_{ber}$
1.994	0.997	4.430	211	$\sqrt{6}$	4.429	0.00
2.294	1.147	3.851	220	$\sqrt{8}$	3.836	0.02
$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{cub} = 10.85\text{ nm}$						

Tabelle A7 Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung **A'3¹⁰/1^{4F6}** bei $T = 125\text{ °C}$.

 A'3¹⁰/1^{4F6}						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{\text{gem}}-d_{\text{ber}}$
2.261	1.131	3.907	211	$\sqrt{6}$	3.907	0.00
2.641	1.321	3.345	220	$\sqrt{8}$	3.384	-0.04
3.649	1.825	2.421	400	$\sqrt{16}$	2.393	0.04
4.631	2.316	1.908	422	$\sqrt{24}$	1.953	-0.05
$T = 125\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{\text{cub}} = 9.57\text{ nm}$						

**Tabelle A8** Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung **B2** bei $T = 130\text{ °C}$.

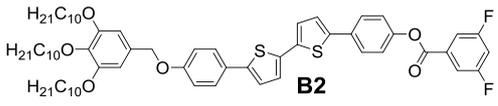
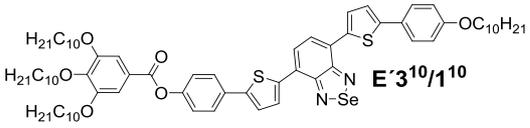
 B2						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{\text{gem}}-d_{\text{ber}}$
2.040	1.020	4.331	211	$\sqrt{6}$	4.332	0.00
2.348	1.174	3.763	220	$\sqrt{8}$	3.751	0.01
$T = 130\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{\text{cub}} = 10.61\text{ nm}$						

Tabelle A9 Röntgenographische Daten der $Cub/Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung **E'3¹⁰/1¹⁰** bei $T = 130\text{ °C}$.

 E'3¹⁰/1¹⁰						
$2\theta/^\circ$	$\theta/^\circ$	d_{gem}/nm	hkl	a/d_{gem}	d_{ber}/nm	$d_{\text{gem}}-d_{\text{ber}}$
2.036	1.018	4.339	211	$\sqrt{6}$	4.352	-0.01
2.333	1.167	3.787	220	$\sqrt{8}$	3.769	0.02
$T = 130\text{ °C}$; $Cub/Ia\bar{3}d$; $a_{\text{cub}} = 10.63\text{ nm}$						

A.4 Berechnung der Kenngrößen kubischer und kolumnarer Phasen

a) kubische Mesophasen

Die Anzahl der Moleküle (n_{Zelle}) in einer kubischen Elementarzelle (V_{Zelle}) kann mit Hilfe des Gitterparameters (a_{cub}), der molaren Masse (M) sowie einer angenommenen Dichte (D) von 1 g/cm^3 berechnet werden. Aus den Beziehungen $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3$, $n = m/M$, $m_{\text{Zelle}} = V_{\text{Zelle}} \cdot D$ und $n_{\text{Zelle}} = n \cdot N_A$ ergibt sich die Molekülanzahl.

$$n_{\text{Zelle}} = a_{\text{cub}}^3 \cdot 602.2/M$$

Die Verdrehungswinkel zwischen zwei Molekülen ergeben sich aus den ermittelten Gitterparametern (a_{cub}) und der Länge bzw. dem Gesamtwist der Einzelsegmente der Netzwerke. In einer $Im\bar{3}m$ -Phase beträgt die Länge eines blauen Segmentes $0.152a_{\text{cub}}$, die der grünen und roten Segmente $0.203a_{\text{cub}}$. Der Twist eines blauen Segmentes beträgt 180° , während die grünen und roten einen Gesamtwinkel von 240° besitzen (Abb. A23a). Mit einem mittleren Molekülabstand von $d \sim 0.45 \text{ nm}$ lässt sich somit der intermolekulare Twist berechnen.

$$\Phi(Im\bar{3}m) = 180^\circ/[0.152a_{\text{cub}}/0.45\text{nm}] = 240^\circ/[0.203a_{\text{cub}}/0.45\text{nm}]$$

Die Netzwerke einer Elementarzelle der $Ia\bar{3}d$ -Phase setzen sich aus 24 Segmenten zusammen, die jeweils einen Gesamtwist von 70.5° besitzen (Abb. A23b). Mit der Länge eines Segmentes $1/\sqrt{8}a_{\text{cub}}$ ergibt sich so der intermolekulare Twist in einer $Ia\bar{3}d$ -Phase.

$$\Phi(Ia\bar{3}d) = 70.5^\circ/[0.354a_{\text{cub}}/0.45\text{nm}]$$

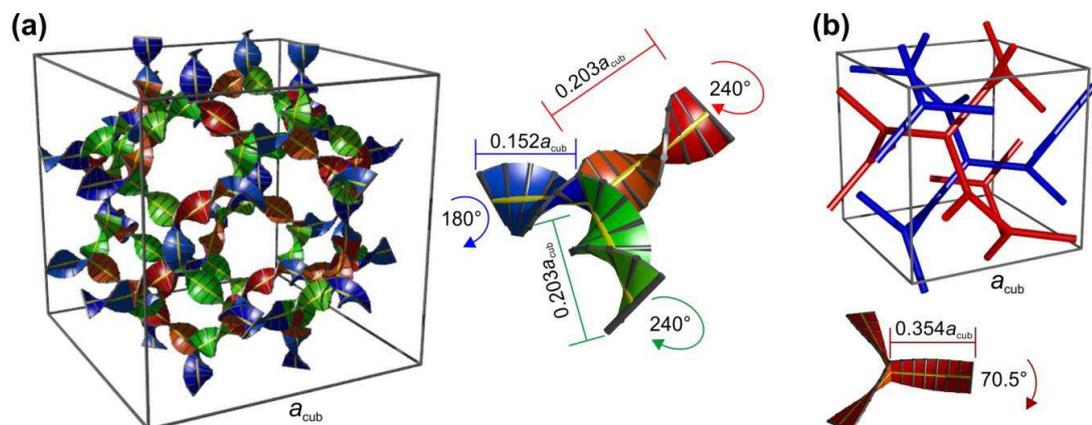


Abbildung A23 Modelle der $Im\bar{3}m$ - und $Ia\bar{3}d$ -Phase. (a) Die Elementarzelle einer $Im\bar{3}m$ -Phase setzt sich aus 24 blauen, 24 grünen und 24 roten Segmenten zusammen, die in den Knotenpunkten zusammenlaufen. (b) Die Elementarzelle einer $Ia\bar{3}d$ -Phase, bestehend aus 24 Einzelsegmenten.

Tabelle A10 Gitterparameter (a_{cub}), Anzahl der Moleküle je Elementarzelle (n_{zelle}) sowie der Twist zwischen zwei Molekülen (Φ) in $Ia\bar{3}d$ - und $Im\bar{3}m$ -Phasen polykatenarer Moleküle dieser Arbeit.

Verbindung	Phasentyp	a_{cub}/nm	$V_{\text{zelle}}/\text{nm}^3$	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	n_{zelle}	$\Phi/^\circ$
A3¹⁰/H	Cub/ $Ia\bar{3}d$	11.0	1331	1027	780	8.2
A3¹⁰/2¹	Cub/ $Ia\bar{3}d$	11.14	1382	1088	766	8.1
A3⁵/2¹⁰	Cub/ $Ia\bar{3}d$	9.13	761	1130	406	9.8
A3¹⁰/1¹	Cub/ $Ia\bar{3}d$	11.40	1482	1057	844	7.9
A3¹⁰/1²	Cub/ $Ia\bar{3}d$	11.54	1537	1072	864	7.8
A3¹⁰/1⁶	Cub/ $Ia\bar{3}d$	12.87	2132	1128	1138	7.0
	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	17.17	5062		2703	31.0
A3¹⁰/1⁸	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	17.70	5545	1156	2890	30.1
A3¹⁰/1¹⁰	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	17.87	5707	1184	2903	29.8
A3⁶/1⁶	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.34	1105	958	695	8.7
A3¹⁰/CN	Cub/ $Ia\bar{3}d$	11.30	1443	1052	826	7.9
A3¹⁰/(3)F	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.7	1225	1045	706	8.4
A3¹⁰/(3)1¹	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.8	1260	1057	717	8.3
	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	16.0	4096		2333	33.3
A3¹⁰/(3,5)F	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.7	3870	1063	2191	33.9
A3¹⁰/(3,5)Br	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.5	3724	1185	1892	34.4
A3¹⁰/3¹	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.36	3624	1118	1953	34.7
A3¹⁰/(3)1²	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.66	3840	1072	2158	34.0
A'3¹⁰/1¹⁰	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	16.49	4484	1064	2539	32.3
B2	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.61	1194	1049	685	8.5
A'3¹⁰/Th	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.85	1277	1033	744	8.3
A'3¹⁰/1^{4F6}	Cub/ $Ia\bar{3}d$	9.57	876	1297	407	9.4
(S)-A'3¹⁰/1^{5*}	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.5	3724	993	2257	34.4
E'3¹⁰/1¹⁰	Cub/ $Ia\bar{3}d$	10.63	1201	1245	581	8.4
I3	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	16.30	4331	1096	2380	32.7
I4	Cub ^[*] / $Im\bar{3}m$	15.73	3892	1140	2057	33.9

(b) Kolumnare LC-Phasen

Die Anzahl der Moleküle in kolumnaren LC-Phasen lässt sich in Analogie zu den kubischen Mesophasen in (a) ermitteln. Das Volumen einer hexagonal kolumnaren Elementarzelle ergibt sich aus $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{hex}}^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot h$, wobei h dem mittleren Molekülabstand $d = 0.47$ nm entspricht.

$$n_{\text{Zelle}}(\text{Col}_{\text{hex}}) = a_{\text{hex}}^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot 0.47 \cdot 602.2/M$$

In gleicher Weise ergibt sich die Anzahl der Moleküle in der schiefwinklig kolumnaren Phase der Verbindung **B8** ($d = 0.45$ nm; $\gamma = 90^\circ$).

$$n_{\text{Zelle}}(\text{Col}_{\text{obl}}) = a \cdot b \cdot \sin 90^\circ \cdot 0.45 \cdot 602.2/M$$

Tabelle A11 Anzahl der Moleküle je Elementarzelle (n_{Zelle}) in Col-Phasen polykatenarer Moleküle.

Verbindung	Phasentyp	a_{hex}/nm	a/nm	b/nm	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	n_{Zelle}
A3¹⁰/2¹⁰	Col _{hex}	4.52			8.32	1340	3.7
A3⁵/2¹⁰	Col _{hex}	4.16			7.04	1130	3.8
A3¹⁰/1^{11Si}	Col _{hex}	4.87			9.65	1414	4.1
B8	Col _{obl}		3.83	8.58	14.79	951	9.3
E3¹⁰/3¹⁰	Col _{hex}	4.54			8.39	1677	3.0

A.5 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

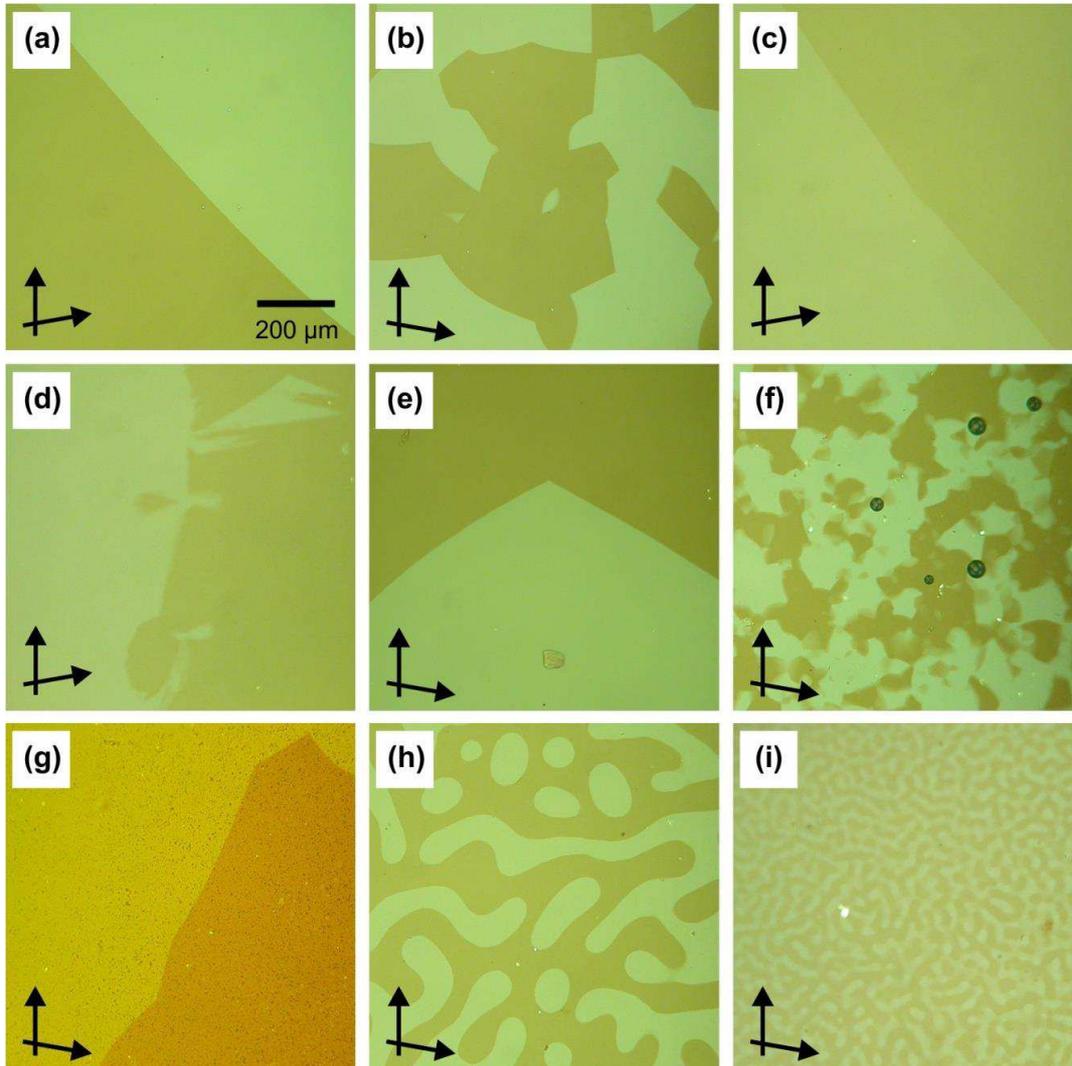


Abbildung A15 Identifizierung der chiralen $Im\bar{3}m$ -Phasen nach dem Abkühlen aus der (a–g) Iso_2 -Phase und (h,i) aus der $Iso_1^{[*]}$ -Phase. (a) $A3^{10/(3,4,5)}F$ bei $T = 190$ °C. (b) $A'3^{10}/Cy$ bei $T = 150$ °C. (c) $A3^6/1^{4F6}$ bei $T = 230$ °C. (d) $A'3^{10}/1^{6F4}$ bei $T = 100$ °C. (e) $B1$ bei $T = 164$ °C. (f) $A3^{10/(3,5)}1^1$ bei $T = 100$ °C. (g) $C5$ bei $T = 85$ °C. (h) $A3^{10}/1^{12}$ bei $T = 160$ °C. (i) $A3^{10}/1^{14}$ bei $T = 160$ °C. Die Längenskala aus (a) gilt für alle Aufnahmen.

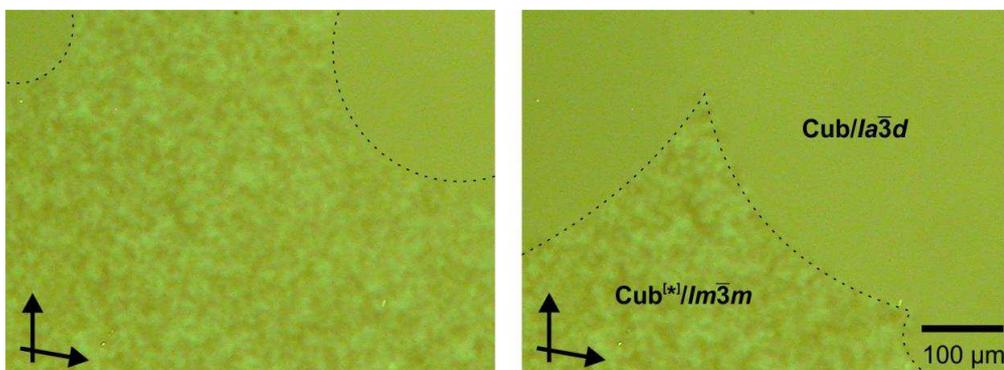


Abbildung A16 $Cub^{[*]}/Im\bar{3}m$ – $Cub/Ia\bar{3}d$ -Übergang der Verbindung $A3^{10/(3,4)}F$ im Heizen bei $T = 198$ °C.

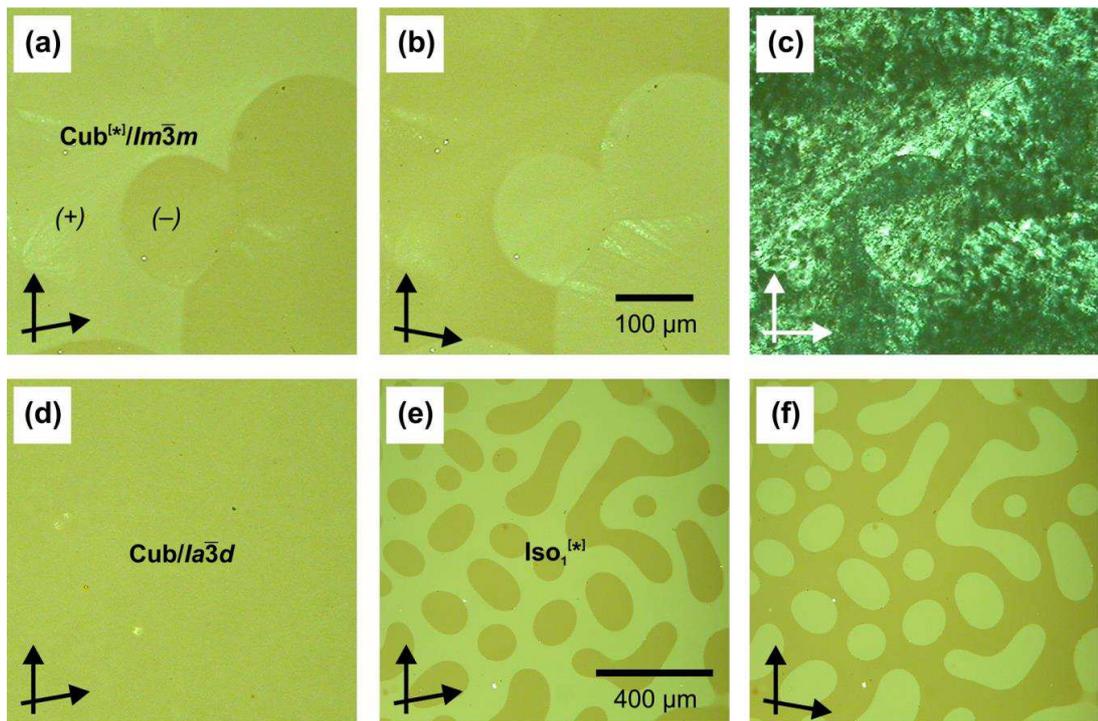


Abbildung A17 Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Verbindung $A3^{10}/14$. (a,b) Chirale $Im\bar{3}m$ -Phase im zweiten Heizen aus dem Kristallinen bei $T = 130$ °C. (c) Unspezifische Textur am Cub-Cub-Übergang bei $T = 150$ °C. (d) Optisch inaktive $Ia\bar{3}d$ -Phase bei $T = 180$ °C. (e,f) $Iso_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 195$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso_2 -Phase.

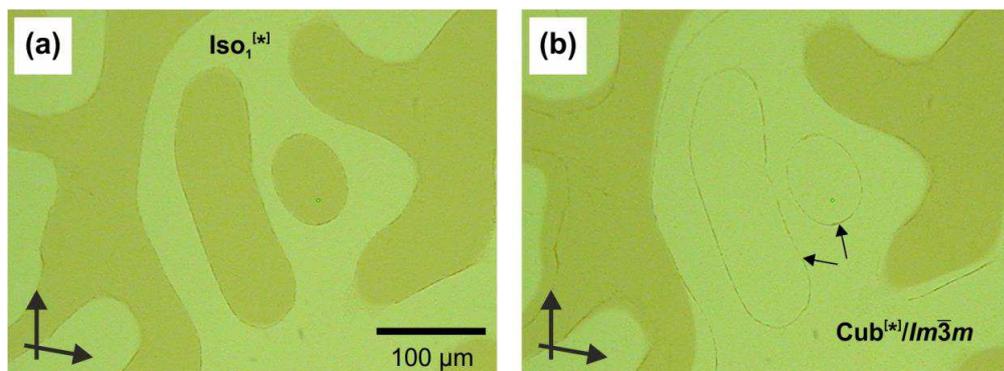


Abbildung A18 Anreicherung von Verunreinigung (durch Pfeile angezeigt) an den racemischen Domänen-grenzen der $Iso_1^{[*]}$ -Phase von Verbindung $A3^{10}/10$. (a) $Iso_1^{[*]}$ -Phase bei $T = 177$ °C nach dem Abkühlen aus der Iso_2 -Phase. (b) $Im\bar{3}m$ -Phase bei $T = 175$ °C.

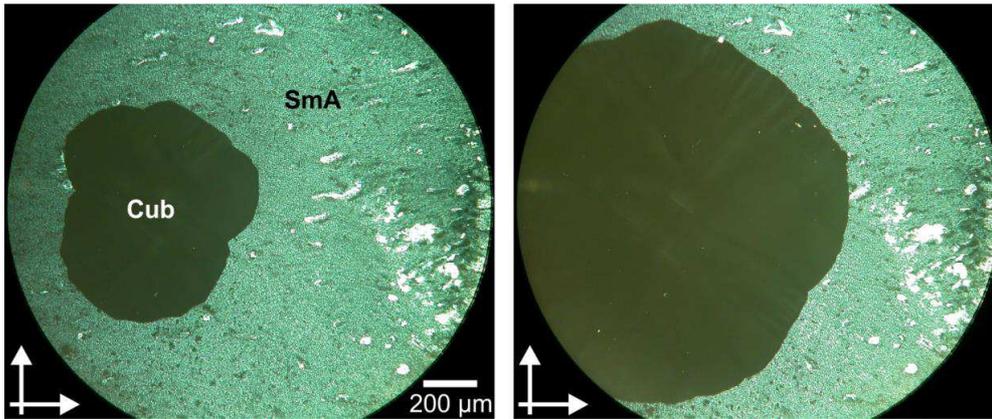


Abbildung A19 Charakteristisches Wachstum einer Cub-Phase beim Abkühlen der Verbindung **B6** bei $T = 105\text{ °C}$.

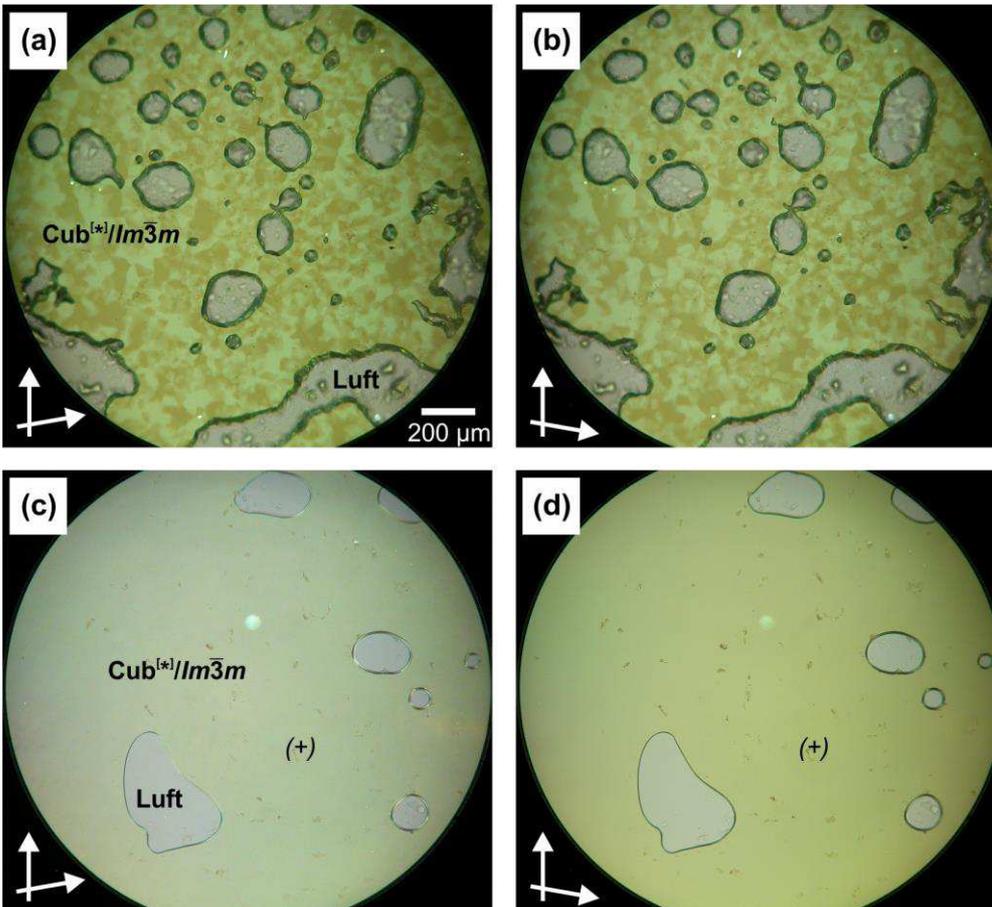


Abbildung A20 Aufnahmen der kubischen Mesophase Schwalbenschwanzverbindung **1.12** ($n = 8$) unter Verwendung leicht entkreuzter Polarisatoren. (a,b) Erstes Heizen bei $T = 235\text{ °C}$. (c,d) Großflächige Domänen nach dem Abkühlen aus der $\text{Iso}_1^{(*)}$ -Phase bei $T = 226\text{ °C}$. Die Bildung makroskopisch chiraler Domänen legt die Bildung einer $\text{Cub}^{(*)}/\text{Im}\bar{3}m$ -Phase nahe.

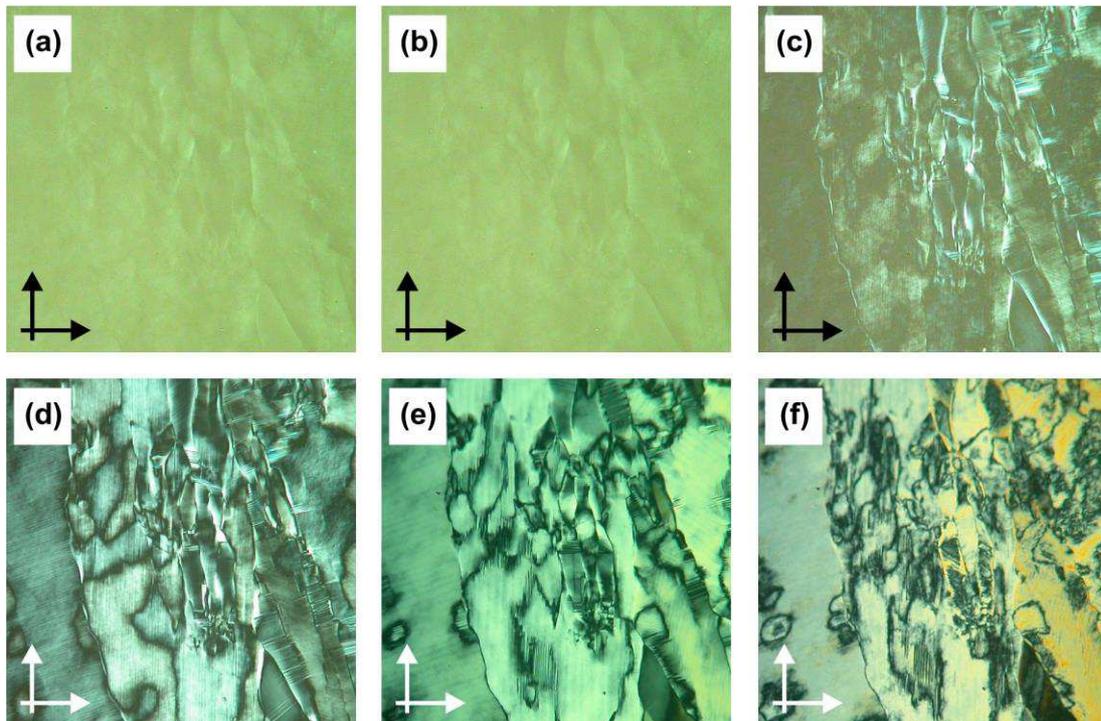


Abbildung A23 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Verbindung $A3^{10}/1^{18}$. Die beobachtete kontinuierliche Entwicklung der M_4 -Phase im Kühlen ist (a,b) zeitunabhängig und lediglich (c-f) von der Temperatur abhängig. (a,b) $T = 162$ °C, aufgenommen im Zeitabstand von 10 min. (c) $T = 156$ °C. (d) $T = 140$ °C. (e) $T = 100$ °C. (f) $T = 70$ °C.

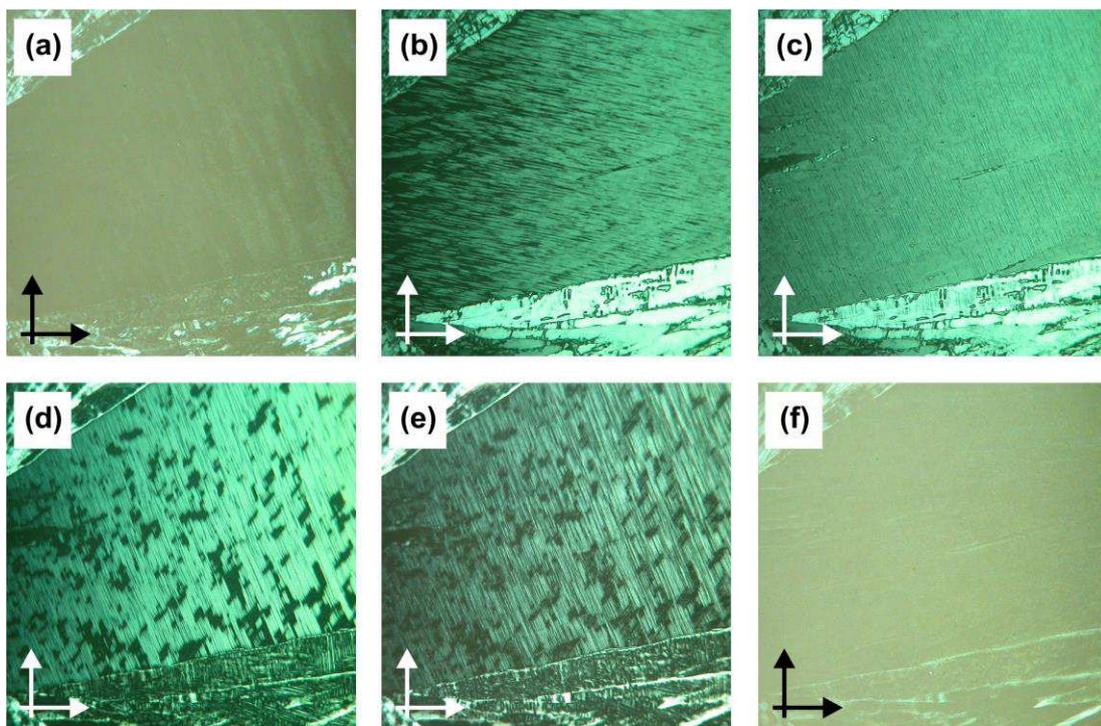


Abbildung A24 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Verbindung **B4**. Gezeigt ist hier die reversible, kontinuierliche M_4 -Cub-Entwicklung; aufgenommen im zweiten Heizen. (a) $T = 80$ °C. (b) $T = 88$ °C. (c) $T = 100$ °C. (d) $T = 119$ °C. (e) $T = 132$ °C. (f) $T = 162$ °C.

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. C. TSCHERSKE, der mir mit der Überlassung dieser Arbeit die Möglichkeit gewährte, in die unterschiedlichsten Gebiete der Flüssigkristallforschung einzutauchen. Sein stets offenes Ohr, eine damit verbundene Diskussionsbereitschaft sowie zahlreiche Anregungen waren mir dabei eine ständige Unterstützung.

Bei Herrn Prof. G. UNGAR und Herrn Dr. X. ZENG, *University of Sheffield*, sowie Herrn Prof. F. LIU von der *Xi'an Jiaotong University* möchte ich mich für die an zahlreichen Verbindungen durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen und eine angenehme Zusammenarbeit bedanken. Weiterhin waren mir die unter Anleitung von Herrn Dr. X. ZENG durchgeführten CD-Messungen am *Diamond Light Source* eine große Hilfe.

Mit der Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeiten durch Herrn Dr. F. ARAOKA und Herrn J. KOUGO, *Tokyo Institute of Technology*, konnte ein übergeordnetes Ziel dieser Arbeit erreicht werden.

Eine detaillierte Charakterisierung meiner Verbindungen ermöglichten die Röntgenmessungen am Institut für Physikalische Chemie der MLU Halle-Wittenberg. Danke an Herrn Dr. M. PREHM und Frau Dr. U. BAUMEISTER.

Für die Durchführung unzähliger differentialkalorimetrischer Messungen möchte ich mich bei Frau E. NEUBAUER bedanken. Dem NMR-Team danke ich für die Aufnahme einer Vielzahl an Spektren; Herrn Dr. D. STRÖHL darüber hinaus für seine Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. R. KLUGE möchte ich für die Anfertigung zahlreicher ESI-MS-Spektren danken.

Herrn M. Sc. M. BRAUTZSCH danke ich für die quantenchemischen Berechnungen.

Meine ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenmitglieder ermöglichten ein angenehmes Arbeiten; auf eure Hilfsbereitschaft war zudem stets Verlass.

Mein Dank gebührt nicht minder denjenigen, die Chemie als ein „Buch mit sieben Siegeln“ ansehen: meinen Freunde, meiner Familie und besonders Franzl.

Ohne euren Rückhalt und eure Unterstützung wäre mir die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Danke hierfür.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Christian Dressel
Geburtsdatum	20.04.1985
Geburtsort	Merseburg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

08/1995 – 06/2004	Georg-Cantor-Gymnasium Halle (Saale) Abitur „sehr gut“
-------------------	---

Wehrdienst

07/2004 – 03/2005	Wehrdienst
-------------------	------------

Studium

10/2005 – 09/2008	Basisstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
-------------------	--

10/2008 – 08/2010	Hauptstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. R. Csuk mit dem Thema „Synthese von Tormentillsäurederivaten und Evaluierung ihrer biologischen Wirksamkeit“
-------------------	---

seit 10/2010	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie, AK Prof. C. Tschierske
--------------	---

Halle (Saale), den 17.02.2015

Christian Dressel

Publikationen

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

„Chiral self-sorting and amplification in isotropic liquids of achiral molecules“, C. Dressel, T. Reppe, M. Prehm, M. Brautzsch, C. Tschierske, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 971–977.

„Dynamic Mirror-Symmetry Breaking in Bicontinuous Cubic Phases“, C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13115–13120.

Sonstige Publikationen

„Tormentric acid derivatives: Synthesis and apoptotic activity“, R. Csuk, B. Siewert, C. Dressel, R. Schäfer, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *56*, 237–245.

Konferenzbeiträge

„Design of polycatenar pi-conjugated bithiophenes“, C. Dressel, M. Prehm, C. Tschierske; *Poster PII-028, 24th International Liquid Crystal Conference, Mainz, 2012*, 19.–24. August.

„Cubic mesophases of tetracatenar pi-conjugated bithiophenes“, C. Dressel, C. Tschierske, M. Prehm, G. Ungar, X. Zeng; *Poster P2.013, 25th International Liquid Crystal Conference, Dublin (Irland), 2014*, 29. Juni – 4. Juli.

„Spontaneous Mirror-Symmetry Breaking and Chiral Amplification in Isotropic Liquids of Achiral Molecules“, C. Dressel, C. Tschierske, M. Prehm, T. Reppe, M. Brautzsch; *Vortrag SC-38, Chirality 2014 (26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26), Prag (Tschechien), 2014*, 27.–20. Juli.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale), den 17.02.2015

Christian Dressel