

# **Selbstorganisation T-förmiger facialer Polyphile**

## **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. Alexander Scholte  
geboren am 03.01.1985 in Sondershausen

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Tschierske
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Torsten Hegmann
- Verteidigung: 28.11.2016

---

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Selbstorganisation und Leben</b> .....	<b>1</b>
1.1	Funktion durch Organisation .....	3
1.2	Flüssigkristalle als Schlüsselobjekte .....	5
1.3	Zielstellung .....	12
<b>2</b>	<b>Synthese</b> .....	<b>17</b>
2.1	Übersicht und Synthesen der dargestellten Verbindungen.....	17
2.2	Synthese der symmetrisch substituierten aromatischen Systeme.....	21
2.2.1	Synthese der terphenylischen Systeme - die 4,4''-Dialkyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ole <b>7.m</b> .....	22
2.2.2	Synthese des ( <i>E,E</i> )-2,5-Bis(4-butyloxystryl)phenols <b>10</b> .....	24
2.3	Synthese des unsymmetrisch substituierten aromatischen Systems.....	26
2.4	Synthese der polaren Strukturelemente.....	27
2.4.1	Synthese der tosylierten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycole <b>18.n</b> .....	27
2.4.2	Synthese von 11-( <i>p</i> -Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester <b>21</b> .....	28
2.4.3	Variation der polaren lateralen Gruppen .....	29
2.5	Synthese der Polyphile.....	32
2.5.1	Die Verbindungen <b>A.m-n</b> , <b>B.n</b> und <b>D.n-a</b> .....	32
2.5.2	Die Verbindungen <b>C.m-b</b> , <b>C.m-c</b> und <b>C.m-d</b> .....	33
2.5.3	2,5-Bis(phenylenethinyl)benzol-basierte Polyphile.....	34
2.5.4	Synthese von Polyphilen mit EO-substituierten Gallussäuren .....	35
<b>3</b>	<b>Methoden zur Mesophasencharakterisierung</b> .....	<b>37</b>
3.1	Kalorimetrie .....	37
3.2	Polarisationsmikroskopie .....	37
3.2.1	Grundprinzip der Polarisationsmikroskopie .....	38
3.2.2	Texturen.....	39
3.3	Röntgenbeugung.....	40
3.3.1	Grundlagen .....	40
3.4	Molekülgeometrie.....	45
<b>4</b>	<b>Eigenschaften der Polyphile - das Mesophasenverhalten</b> .....	<b>46</b>
4.1	Verbindungen <b>A.m-n</b> mit symmetrischer Alkylkettenverteilung.....	47
4.1.1	Die SmA-Phase - Schichten .....	49

4.1.2 Die <i>p2gg</i> -Phase - Trapezoide .....	50
4.1.3 Die <i>c2mm</i> -Phase - Trapezoide und Deltoide .....	53
4.1.4 Die 3D-tetragonale Phase .....	56
4.1.5 Die <i>p4gm</i> -Phase - Dreiecke und Quadrate .....	57
4.1.6 Die <i>p4mm</i> -Phase - Quadrate .....	59
4.1.7 Gesamtbetrachtung des thermotropen Mesophasenverhaltens.....	61
4.2 Verbindungen <b>B.n</b> mit unsymmetrischer Alkylkettenverteilung .....	67
4.2.1 Die SmA-Phase - Schichten .....	67
4.2.2 Die <i>p6mm</i> -Phase - gleichseitige Dreiecke.....	68
4.2.3 Die <i>p4gm</i> - und die <i>p4mm</i> -Phasen - Kolumnen mit quadratischem Querschnitt .....	70
4.2.4 Gesamtbetrachtung des thermotropen Mesophasenverhaltens.....	71
4.3 Kopfgruppenvariationen - die Verbindungen <b>C.m-X</b> .....	73
4.4 Verlängerte aromatische Systeme - <b>D.n-X</b> und <b>E.0-a</b> .....	78
4.5 Binäre Mischungen .....	81
4.5.1 Binäre Mischungen verschiedener Polyphile .....	81
4.5.2 Lyotropes Mesophasenverhalten .....	86
4.6 Zusammenfassung .....	95
<b>5 Experimenteller Teil - Synthese, Reinigung und Stoffcharakterisierung .....</b>	<b>103</b>
5.1 Übersicht der Arbeitsvorschriften .....	106
5.2 Synthese und Charakterisierung der T-förmigen facialen Polyphile.....	108
5.2.1 Faciale Polyphile <b>A.m-n</b> mit symmetrischer Alkylkettenverteilung .....	108
5.2.2 Faciale Polyphile <b>B.n</b> mit unsymmetrischer Alkylkettenverteilung.....	147
5.2.3 Carbonsäurederivate <b>C.m-X</b> .....	153
5.2.4 ( <i>E,E</i> )-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)benzol-Derivate <b>D.n-X</b> .....	162
5.2.5 Das 2,5-Bis(4-alkylyloxyphenylethynyl)benzol-Derivat <b>E.0</b> .....	165
5.3 Ausgewählte DSC-Kurven .....	167
5.4 Synthese und Charakterisierung der Intermediate .....	169
5.4.1 Unpolare Molekülsegmente und dazugehörige Intermediate.....	169
5.4.2 Polare Molekülsegmente und dazugehörige Intermediate .....	189
5.4.3 Direkte Vorstufen der Polyphile - Acetonide und Carbonsäureester .....	207
<b>6 Quellenverzeichnis .....</b>	<b>242</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

### Reagenzien und Lösungsmittel

9-BBN .....	9-Borabicyclononan	DMAP.....	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
18-cr-6 .....	18[Krone]-6	DMF .....	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
CDI .....	Carbonyldiimidazol	dppf .....	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DCC .....	Dicyclohexylcarbodiimid	EE .....	Essigester
DCM.....	Dichlormethan	PPh <sub>3</sub> .....	Triphenylphosphin
DCU.....	Dicyclohexylurea	PPTS .....	Pyridinium <i>p</i> -Toluensulfonat
DIC .....	Diisopropylcarbodiimid	THF .....	Tetrahydrofuran
DMAc .....	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid		

### Atomgruppen

Ac .....	Acetyl	EO .....	Ethylenoxid
Bn .....	Benzyl	Et.....	Ethyl
Bu .....	Butyl	Me .....	Methyl
<sup>t</sup> Bu .....	<i>tert</i> -Butyl	Tos .....	Tosyl

### Phasenbezeichnungen

3D-Hex .....	3D-hexagonal
3D-Tet .....	3D-tetragonal
Col <sub>recr</sub> , Col <sub>squ</sub> , Col <sub>hexr</sub> , Col <sub>obl</sub> .....	rechtwinkling, quadratisch, hexagonal bzw. schiefwinkling kolumnar
Cub .....	kubisch
Cr .....	kristallin
<i>frm</i> .....	<i>filled random mesh</i>
Iso .....	isotrop
LC .....	<i>Liquid Crystal</i> oder auch <i>liquid crystalline</i>
LQC .....	<i>Liquid Quasicrystal</i> oder auch <i>liquid quasicrystalline</i>
M .....	unbestimmte Mesophase
N .....	nematisch
SmA, SmC.....	smektisch (Typ A bzw. C)

---

## Formelzeichen

$a, b, c$ .....	Gitterparameter
$d$ .....	Schichtabstand
$L_{Mol}$ .....	Moleküllänge
$V_{Mol}$ bzw. $V_{EZ}$ .....	Volumen eines Moleküls bzw. einer Elementarzelle
$\delta$ .....	chemische Verschiebung
$\varphi_P, \varphi_R, \varphi_K$ .....	Volumenanteile (von polarem, Alkyl- und Kern-Segment)
$\Theta$ .....	BRAGG-Winkel

## Sonstiges

AAV .....	allgemeine Arbeitsvorschrift
CPK .....	Corey-Pauling-Koltun
DC .....	Dünnschichtchromatogramm
DSC .....	<i>Differential scanning calorimetry</i>
eq .....	Äquivalent
EZ .....	Elementarzelle
ges. ....	gesättigt
LM .....	Lösungsmittel
Lsg. ....	Lösung
Mol. ....	Molekül / Moleküle
MPLC .....	<i>Medium pressure liquid chromatography</i>
NMR.....	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
PG .....	polare Gruppe
SAXS .....	<i>Small-angle X-ray-scattering</i>
Sdp. ....	Siedepunkt
Smp. ....	Schmelzpunkt
TMV .....	Tabakmosaikvirus
WW .....	Weitwinkel
XRD .....	<i>X-ray diffraction</i>

# 1 Selbstorganisation und Leben

*„Auf solche Weise geschieht es, wenn in dem Flüssigen die Neigung zur Crystallisation (d. i. eine nach polarischer Gestaltung strebende Lebenswirkung) rege wird; wir müssen dann das Crystallisiren selbst, die aus innern Prinzipien entstehende Bewegung des Stoffes allerdings Leben nennen [...]“.*

CARL GUSTAV CARUS (1824)<sup>[1]</sup>

Bereits im frühen 19. Jahrhundert wurde postuliert, dass das Leben unabdingbar mit der Fähigkeit zur Selbstorganisation von kleinsten Einheiten verbunden sein muss und zudem die „Weichheit“ ein notwendiges Attribut allen Lebens darstellt<sup>[1]</sup>. Etwa 50 Jahre später wurden diese Gedanken durch ERNST HAECKEL dahingehend erweitert, dass nicht nur das Leben selbst, sondern auch die Entstehung des selbigen in Form von Zellen mit Selbstorganisation und Selektion verbunden sein muss<sup>[2]</sup>. Als erklärende Triebkraft wurde den Elementen (im Sinne kleiner Einheiten) eine Seele zugeschrieben. Die damalige Argumentation mag aus heutiger Sicht naiv und esoterisch anmuten, bedenkt man jedoch, dass zum Zeitpunkt dieser Debatte in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gerade der Darwinismus in Deutschland Einzug hielt und die Behandlung dieser grundsätzlichen Fragen weitgehend auf philosophischer Ebene ablief, so fällt die Einordnung sicher leichter und die intellektuelle Leistung ist umso höher zu bewerten. Als Begründer der naturwissenschaftlichen Erforschung der Entstehung des Lebens gilt heute jedoch ALEXANDER IWANOWITSCH OPARIN, der erst 1924, nach etwa 50-jährigem Stillstand auf diesem Gebiet, seine Gedanken formulierte. Auch hier ist neben der Evolution die Selbstorganisation immanenter Bestandteil des Lebens, es entsteht durch eine spontane Zunahme der molekularen Komplexität und Spezifität<sup>[3]</sup>.

Heute herrscht weitgehende Einigkeit über die einzelnen Evolutionsschritte von präbiotischen Molekülen hin zu heutigen Zellen (s. Abbildung 1.1)<sup>[4]</sup>. Ausgehend von einfachster Materie werden durch chemische Evolution die hier als „präbiotische Moleküle“ bezeichneten Verbindungen gebildet, welche anschliessend in der molekularen Evolution zum einen durch die Ausbildung neuer kovalenter Bindungen Makromoleküle (z.B. Peptide), aber auch nicht-kovalent gebundene, also selbstorganisierte supramolekulare Strukturen wie etwa Membranvesikel ausbilden. Aus verteilter wurde somit organisierte Materie, die als Triebkraft agierende Selbstorganisation wurde durch JEAN-MARIE LEHN auch als das fundamentalste aller Konzepte bezeichnet<sup>[5]</sup>.

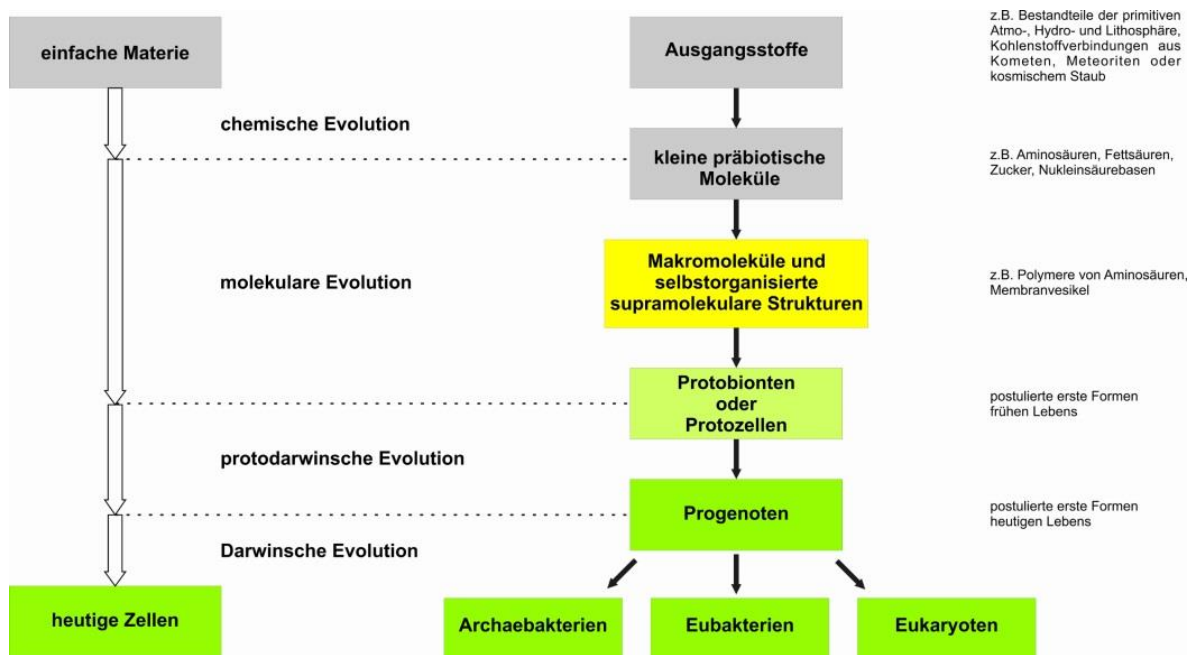


Abbildung 1.1: Entwicklung von präbiotischen Molekülen zu heutigen Zellen<sup>[4]</sup>.

Es folgt die Bildung von Protobionten oder auch Protozellen, postulierte erste Formen des Lebens, welche relativ simpel aufgebaut sind und deren künstlicher Nachbau auch Gegenstand aktueller Forschung ist<sup>[6]</sup>. Die weiteren Entwicklungsstufen werden durch die protodarwinsche Evolution hin zu Progenoten und schließlich der Darwinschen Evolution hin zu den heutigen Zellen vollzogen.

Auch wenn über die propagierten Schritte der Evolution ungeordneter Materie bis hin zu den heutigen Zellen Einigkeit besteht, so ist das „Wie?“ nach wie vor die größte aller Fragen (und zwar in nahezu jedem Teilschritt der Evolution). Da erst die präbiotische Evolution verstanden werden muss, ehe die biotische näher ergründet werden kann, steht ihre Erforschung mehr denn je im Fokus<sup>[5]</sup>.

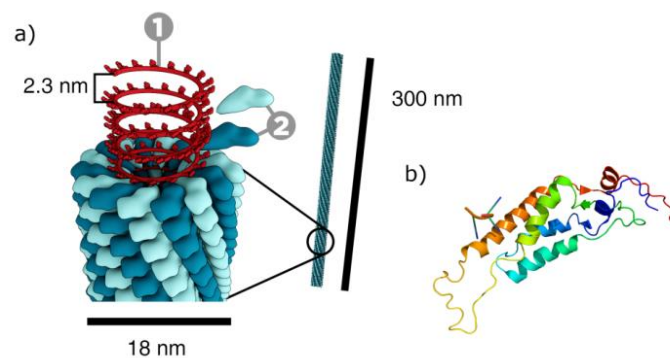
Die chemische Evolution zur Bildung präbiotischer Moleküle, bzw. die mit ihr verknüpfte und unter anderem auf OPARIN zurückgehende Hypothese, dass die Uratmosphäre den Ablauf chemischer Reaktionen zur Bildung eben jener Moleküle begünstigte, wurde mit dem sehr bekannten MILLER-UREY-Experiment näher untersucht. Der Ansatz bestand darin, die damaligen Bedingungen zu simulieren. Es lieferte wichtige Erkenntnisse - so konnte tatsächlich die Bildung präbiotischer Moleküle beobachtet werden, lässt aber auch einige Fragen, u.a. die Homochiralität natürlicher Aminosäuren und die Bildung komplexer Biomoleküle betreffend, offen. Daher existiert hier eine Vielzahl weiterer Hypothesen, auf die an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Sind neben der reinen Erkenntnis bei der Erforschung der chemischen Evolution wohl vor allem Fortschritte auf dem Gebiet der Katalyse zu erwarten, haben Forschungsthemen, die auf dem Gebiet der molekularen Evolution anzusiedeln sind, ein erheblich höheres Potential, zu einer Vielzahl praktischer Anwendungsmöglichkeiten zu führen. Daher steht insbesondere die Erforschung der molekularen Selbstorganisation im Interesse, da sie zwar in den Lebenswissenschaften beheimatet ist, aufgrund ihrer Natur aber auch ein enormes Anwendungsspektrum auf dem Gebiet der Materialwissenschaften offenbart<sup>[7]</sup>.



## 1.1 Funktion durch Organisation

Einen wichtigen Beitrag, der auch eng mit der Frage nach Entstehungsmöglichkeiten für Leben verknüpft ist, lieferte die Erforschung des Tabakmosaikvirus. Aufgrund der Tatsache, dass dieser Virus nicht imstande ist, bei Tieren (inklusive Menschen) schädlich zu wirken und zudem recht einfach in großen Mengen gewonnen werden kann, wurde er zum Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsarbeiten, insbesondere die Strukturaufklärung und die Untersuchung der Selbstassemblierung betreffend<sup>[8]</sup>. Großes Interesse rief hier, neben seiner Schädlichkeit für Nutzpflanzen, die Tatsache hervor, dass er imstande ist, bakterien-dichte Filter zu passieren. Es wurde erkannt, dass das Virion reversibel in kleinere Einheiten zerlegt werden, aber nur im assemblierten Zustand als Informationsträger agieren kann<sup>a</sup>. Der Tabakmosaikvirus ist daher ein klassisches Beispiel dafür, wie die organisierte Anordnung einer definierten Anzahl von Makromolekülen zu einem weit komplexeren Gebilde führt<sup>b</sup>, der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.2 dargestellt.



**Abbildung 1.2:** a) Darstellung des Tabakmosaikvirus, 1: RNA, 2: Hüllprotein(Kapsomer). b) Monomer des Hüllproteins <sup>[9]</sup>.

Beim Tabakmosaikvirus handelt es sich um ein stäbchenförmiges Virion, das aus einsträngiger RNA und 2130 identischen Hüllproteinen (Kapsomere) besteht, welche sich helikal um die RNA assemblieren. Neben den grundlegenden Erkenntnissen und dem biologisch inspirierten Übertrag auf andere Forschungsbereiche können die Eigenschaften des Tabakmosaikvirus auch direkt in den Materialwissenschaften genutzt werden. So wurde u.a. bereits die *Bottom-Up*-Konstruktion von Schaltkreisen (TMV-Nanowires)<sup>[10]</sup>, aber auch der Einsatz als Templat zur Erzeugung nanostrukturierter Zinkoxidstrukturen für den Einsatz als Halbleiterschicht in Feldeffekttransistoren beschrieben<sup>[11]</sup>.

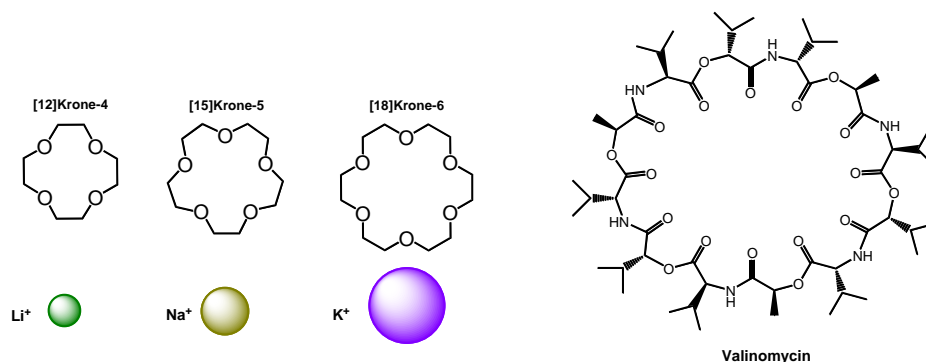
Maßgeblich für die Fähigkeit zur Selbstorganisation, also der Möglichkeit kleiner Bausteine miteinander assoziativ zu kooperieren und so selbstständig komplexere Strukturen mit qualitativ neuen Eigenschaften und Merkmalen auszubilden, ist die molekulare Erkennung<sup>[12]</sup>. Sie ist in der Regel das Ergebnis verschiedenster nicht-kovalenter intermolekularer Wechselwirkungen zwischen

<sup>a</sup> Die Konzepte „Selbstassemblierung“ (oder „Selbstgruppierung“) und „Selbstorganisation“ stehen sich sehr nahe, unterscheiden sich jedoch dahingehend, dass selbstassemblierte Systeme unter Gleichgewichtsbedingungen, selbstorganisierte unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen gebildet werden. Nach JEAN MARIE LEHN kann die Unterscheidung jedoch auch durch die Bezeichnung als *passive* (im Gleichgewicht) bzw. *aktive* (außerhalb des Gleichgewichtes) Selbstorganisation erfolgen. Hierbei wird dem Umstand deutlicher Rechnung getragen, dass auch die spontane Bildung eines Aufbaus in organisierter Form erfolgt<sup>[5]</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die Verwendung des Terms „Selbstorganisation“ in dieser Arbeit und ihrem Titel zu verstehen - bei den hier beschriebenen Systemen handelt es sich im Wesentlichen um passiv selbstorganisierte Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Bezeichnung „assembliert“ ist demnach als gleichwertige Alternative zu verstehen und wird vorwiegend dann verwendet, wenn dies auch in den zugrunde liegenden Publikationen in dieser Form erfolgte.

<sup>b</sup> Bei Viren handelt es sich jedoch noch nicht um Lebewesen, sie sind als reine Informationsträger stets auf ihre jeweiligen Wirtszellen angewiesen und können sich z.B. nur mit deren Hilfe vermehren.

mindestens zwei Molekülen und bildet den Forschungsgegenstand des Teilgebietes der supramolekularen Chemie.

Als relativ einfaches Beispiel für die molekulare Erkennung können die durch CHARLES PEDERSEN eher zufällig entdeckten Kronenether genannt werden (s. Abbildung 1.3) <sup>[13]</sup>.



**Abbildung 1.3:** Darstellung von Kronenethern und den jeweils optimal in den Inneren passenden Metallionen. Rechts: Valinomycin - ein natürlich vorkommendes Depsipeptid mit ähnlichen Eigenschaften.

Sie sind dazu imstande, abhängig von ihrer Größe bestimmte Kationen unter Bildung eines 1:1-Wirt-Gast-Komplexes zu binden und kamen auch bei der Synthese der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen zum Einsatz<sup>c</sup>. Sie wurden hier dazu verwendet, die Löslichkeit von Kaliumiodid und Natrium-Alkoholaten in organischen Lösungsmitteln und damit den Umsatz zu steigern.

Ähnliche Verbindungen werden auch in der Natur gefunden - so ist das ebenfalls in Abbildung 1.3 dargestellte Valinomycin in der Lage, selektiv Kaliumionen zu binden. Als Ionophor ist es in der Lage, Ionen ins Zellinnere zu transportieren, was letztlich zum Zusammenbruch des Membranpotentials und somit zum Zelltod führt.

Die molekulare Erkennung stellt jedoch nicht nur bei der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen, sondern auch in anderen wie etwa biologischen Systemen eine unabdingbare Grundvoraussetzung dar. So liegt dem bekannten *Schlüssel-Schloß-Prinzip* u.a. bei Enzym-Substrat- oder Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen nichts anderes als ein Erkennen und Ausbilden günstiger Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zugrunde. Die Funktion beruht also auf der supramolekularen Überstruktur, welche wiederum auf intermolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen,  $\pi$ -Stacking und weitere), aber auch auf mechanische Verschlingungen und Verhakungen zurückzuführen ist.

Neben der Klärung und Deutung von Organisationsformen und -vorgängen in der makromolekularen und molekularen Dimension, dienen die Erkenntnisse auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie natürlich auch dem Schaffen von Neuem. Dabei spielen sowohl der biomimetische Ansatz<sup>[14,15]</sup>, als auch das zugrundeliegende Prinzip der „nicht-kovalenten Synthese“<sup>[16]</sup> eine große Rolle beim Design neuer organischer Materialien<sup>[15,17]</sup>. So gelang im Bereich der Mikroelektronik die Herstellung nanoskaliger Ätzmasken mit Hilfe von Blockcopolymeren<sup>[18]</sup>, sowie die Darstellung organischer Halbleiter mit Graphit-ähnlichen Eigenschaften<sup>[19]</sup>. Weitere interessante Fortschritte konnten unter anderem auf dem Gebiet der selbstheilenden Materialien<sup>[20]</sup> und im Bereich der Hydrogele verzeichnet werden. Gerade letztere rücken auch aufgrund ihrer Biokompatibilität immer mehr in den Fokus, ihr Anwendungsbereich erstreckt sich hier von plastischen Implantaten (u.a. für Bandscheiben) bis hin zu smarten Hydrogelen mit Aktor-Sensor-Eigenschaften<sup>[21]</sup>.

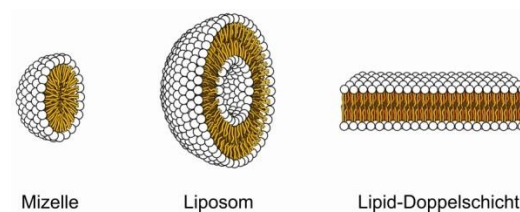
<sup>c</sup> Alle Kronenether sind jedoch alle K<sup>+</sup>-selektiv, die beste Bindung wird bei allen Kationen i.d.R. mit [18]Krone-6 erreicht.

## 1.2 Flüssigkristalle als Schlüsselobjekte

Auch Flüssigkristalle, deren Aggregationsform zwischen dem flüssigen und dem kristallinen Zustand einzuordnen ist, sind Funktionseinheiten, welche in Abhängigkeit von Temperatur (thermotrop) oder Lösungsmitteln (lyotrop) durch Selbstorganisation hochorientierte Systeme mit neuen Eigenschaften ausbilden können. Insbesondere die tragende Rolle lyotroper Flüssigkristalle wurde in den Lebenswissenschaften schon früh erkannt<sup>[22]</sup>, so ist die Entstehung des Lebens ohne die Selbstorganisation von Lipiden zu orientierten Doppelschichten, letztlich die Grundlage der Zellmembranen, nicht vorstellbar. Biologische Zellen können daher auch als hochkomplexe Systeme aus lyotropen Flüssigkristallen aufgefasst werden<sup>[23]</sup>. Auch auf diesem Gebiet konnte durch die Anwendung funktionsorientierter Konzepte eine Vielzahl neuer Materialien entwickelt werden<sup>[21,23-25]</sup>.

Flüssigkristalle sind als Forschungsobjekt zur Selbstorganisation besonders geeignet, da es sich bei ihnen in der Regel um wohl definierte und verhältnismäßig einfach aufgebaute Moleküle handelt. Dies eröffnet die Möglichkeit zu vielfältigen Strukturvariationen und somit die Untersuchung des Einflusses kleinster Änderungen auf das Gesamtsystem, in diesem Fall das Mesophasenverhalten. Betrachtet man Kristalle als von den kleinstmöglichen Molekülen selbstorganisierte Strukturen, so wird deutlich, dass die Untersuchung der flüssigkristallinen Systeme an der Basis für das Verständnis zur Bildung komplexerer Strukturen anzusiedeln ist.

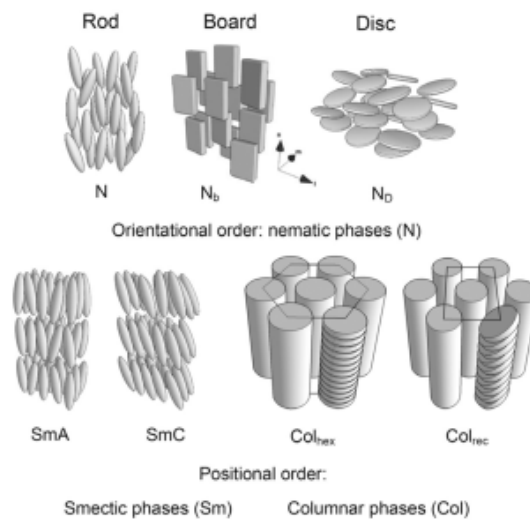
Grundlegend für die Fähigkeit eines Moleküls, im Verbund flüssigkristalline Phasen auszubilden, sind die Konzepte der *Amphiphilie* und der *Formanisotropie*. Bei Amphiphilen handelt es sich um Moleküle, welche chemisch inkompatible Bereiche aufweisen. Als klassische und auch natürlich vorkommende Vertreter können hier Phospholipide als Hauptbestandteil von Zellmembranen genannt werden. Sie verfügen über eine polare und somit hydrophile Kopfgruppe, sowie zwei unpolare und somit lipophile Kohlenwasserstoffketten. Sie können sich, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, im wässrigen Milieu zu Mizellen, Liposomen oder auch Lipid-Doppelschichten organisieren. Wesentliche Triebkraft ist hier das Bestreben der hydrophoben Ketten, sich in vom umgebenden Wasser abgetrennte Bereiche zu segregieren, während die hydrophilen Kopfgruppen gleichzeitig durch Solvatisierung attraktiv mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten und so die gebildeten Systeme stabilisieren.



**Abbildung 1.4:** Organisationsformen von Phospholipiden <sup>[9]</sup>.

Der Begriff *Formanisotropie* bezieht sich auf die Molekülgeometrie. So zeigen im einfachsten Fall stäbchenförmige ein vollständig anderes Packungsverhalten als etwa sphärische Moleküle. Während Stäbchen einer parallelen Orientierung entgegenstreben, ist dies bei kugelförmigen Molekülen ausgeschlossen. Moleküle, die imstande sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden, werden daher hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Ausdehnung in die verschiedenen Raumrichtungen auch als *anisometrische Mesogene* bezeichnet. Die Grundkörper flüssigkristalliner Verbindungen können

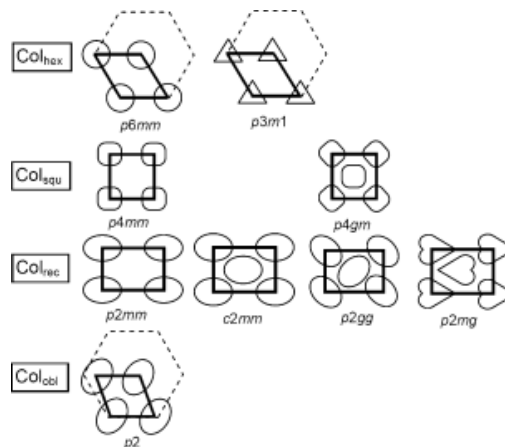
hierbei als rigide, meist aus aromatischen Systemen bestehende Segmente aufgefasst werden (Abbildung 1.5).



**Abbildung 1.5:** Mesophasen in Abhängigkeit von der Gestalt des Grundkörpers ohne (oben) und mit (unten) flexiblen Segmenten, aus Lit.<sup>[26]</sup>.

Betrachtet man nur die rigiden Systeme, so sind diese bestrebt, Hohlräume zu vermeiden. Sie organisieren sich daher bevorzugt in nematischen Phasen und stehen untereinander über eine durch parallele Anordnung der Moleküllängsachsen charakterisierte Orientierungsfernordnung in Beziehung. Verfügen die Moleküle zusätzlich über flexible Segmente, kann es aufgrund des Segregationsbestrebens der inkompatiblen Segmente zu einer zusätzlichen Ausbildung einer Positionsnah- oder Fernordnung kommen, was sich unter anderem in der Anordnung in Schichten (z.B. SmA-Phase) oder Säulen (z.B. Col<sub>hex</sub>) äußert.

Schichtstrukturen können hierbei erneut hinsichtlich der Orientierung der Moleküle innerhalb der Schichten unterschieden werden. So handelt es sich bei senkrecht zur Schichtebene angeordneten Molekülen um eine SmA-Phase, während die gleichmäßig geneigte Anordnung der Moleküle als SmC-Phase bezeichnet wird. Die Ausbildung einer zusätzlichen Positionsnah- oder Fernordnung in den Schichten kann auch zu höher geordneten hexatischen und kristallinen Sm-Phasen mit orthogonalen oder geneigten Anordnungen der Moleküle führen<sup>[27]</sup>. Kolumnare Phasen können bezüglich der Anordnung der gebildeten Säulen, aber auch (in Analogie zu den Schichtstrukturen) der Moleküle in den Säulen unterschieden werden (s. Abbildung 1.5 unten). In Abhängigkeit von der Säulenordnung ergeben sich die in Abbildung 1.6 dargestellten Grundtypen, die Kolumnen können sich dabei im hexagonalen, quadratischen, recht- oder schiefwinkligen Gitter anordnen.

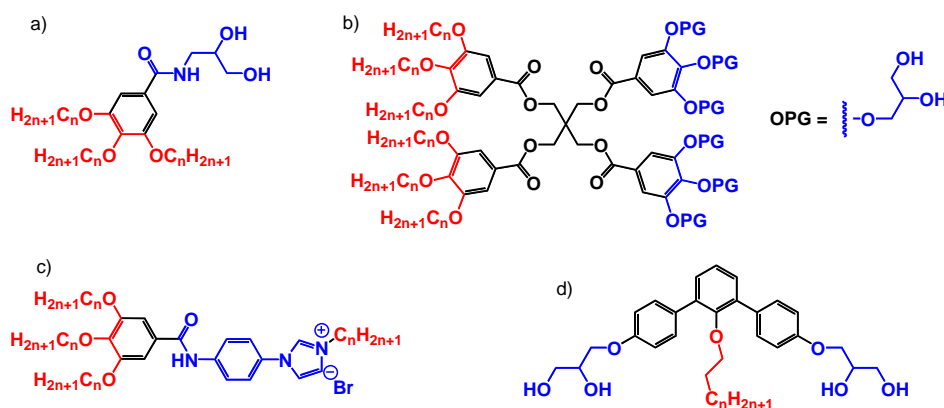


**Abbildung 1.6:** Grundlegende 2D-Gitter kolumnarer Mesophasen, aus Lit.<sup>[26]</sup>.

Die Vereinigung von chemisch und geometrisch inkompatiblen Strukturelementen beim Design flüssigkristalliner Materialien führt also zu dem Bestreben der Moleküle, sich entsprechend der Möglichkeiten zur Ausbildung günstiger und Vermeidung ungünstiger Wechselwirkungen untereinander anzuordnen. Die im Fall flüssigkristalliner Verbindungen auftretenden Mesophasen können somit als das Ergebnis des Zusammenspiels diverser *-philien* und *-phobien* angesehen werden. Dies entspricht auch dem Ansatz SHINODAS bei der Beschreibung des Konzepts von *ideal organisierten Lösungen*<sup>[28]</sup>.

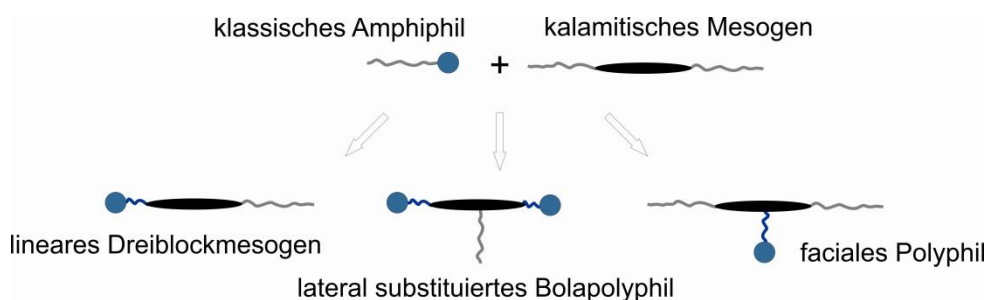
Die schier endlosen Variationsmöglichkeiten, sowohl bei der Form rigider (Stäbchen, Scheiben, Bent-core u.v.m.) und flexibler (lineare Längenvariation, Verzweigungen u.v.m.) Molekülbestandteile, als auch beim amphiphilen Charakter einzelner Strukturelemente (hydro-, lipo, fluorophile Segmente, Variation in ihrer Stärke, aber auch geringe aromatische Elektronendichteänderung durch Halogene) erlauben hier eine systematische Untersuchung. Dies führt dazu, dass die durch Selbstorganisation hervorgerufene Entwicklung struktureller Komplexität in flüssigkristallinen Systemen in der Vergangenheit sehr gut untersucht werden konnte<sup>[26,29]</sup>, Flüssigkristalle aber auch gleichzeitig ein enormes Potential für weitere Forschungen offenbaren.

Einen kleinen Eindruck über die mögliche strukturelle Vielfalt sollen die in Abbildung 1.7 dargestellten Mesogene liefern. Sie vereinen hydrophile und hydrophobe Strukturelemente, unterscheiden sich aber deutlich in ihrer Form und in ihren flüssigkristallinen Eigenschaften. So können amphiphile Benzamide (a) micellar kubische Mesophasen ausbilden<sup>[30]</sup>, während einige JANUS-Dendrimere (b) lyotrop zu Liposom-ähnlichen Dendrimersomen assemblieren<sup>[31]</sup>. Stäbchenförmige ionische Flüssigkristalle (c) können sich in lamellaren, kolumnaren, aber auch kubischen Mesophasen organisieren<sup>[32]</sup>. Durch das Einbringen hydrophiler Elemente kann bei Bent-Core-Mesogen (d), welche ohne diese Funktionen hauptsächlich zur Ausbildung verschiedener nematischer und lamellarer Mesophasen neigen, ebenfalls die Organisation in Säulenstrukturen nachgewiesen werden<sup>[33]</sup>.



**Abbildung 1.7:** Beispiele für den Variationsreichtum amphiphiler Mesogene (blau: hydrophile, rot: hydrophobe Segmente).  
a) amphiphile Benzamide. b) Janus-Dendrimere. c) Stäbchenförmige ionische Flüssigkristalle. d) Bent-Core-Amphiphil.

Kombiniert man das Wesen eines klassischen Amphiphils, bestehend aus polarer Kopfgruppe und unpolarem Schwanz, mit dem eines kalamitischen Mesogens, so gelangt man zu den in Abbildung 1.8 dargestellten Dreiblockmesogenen. Diese werden im Folgenden als „Polyphile“ bezeichnet. Sie verfügen über einen stäbchenförmigen rigiden Grundkörper und können in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster klassifiziert werden.

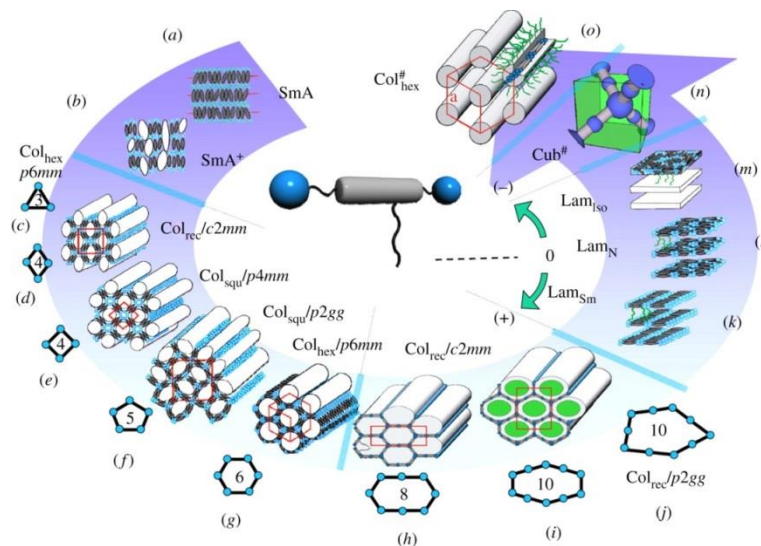


**Abbildung 1.8:** Drei Kombinationsmöglichkeiten für Dreiblockmesogene.

Man unterscheidet die linearen Dreiblockmesogene von den T-förmigen Bolapolyphilen und den facialen Polyphilen<sup>d</sup>. In letzteren sind die unverträglichen Gruppen kompetitiv verknüpft, so dass sich deren Selbstorganisationstendenzen gegenseitig stören. Daher wird hier die Ausbildung neuer Mesophasen erwartet. Insbesondere bei lateral substituierten Bolapolyphilen<sup>[35]</sup> und facialen Polyphilen<sup>[36–39]</sup> konnte durch umfangreiche Untersuchungen tatsächlich ein äußerst komplexes Mesophasenverhalten festgestellt werden. Im Bereich der lateral substituierten Bolapolyphile konnte hierbei das in Abbildung 1.9 dargestellte allgemeine Mesophasenverhalten dokumentiert werden. Als zentrale rigide Einheiten kamen hier Biphenyl-, *p*-Terphenyl-, aber auch Oligo(phenylenethinyl)-basierte Grundkörper zum Einsatz, als polare Gruppe wurden in der Regel in terminaler Position Diolfunktionen verwendet. Das Schema der allgemeinen Phasensequenz ist in Abhängigkeit von der Länge einer lateral angebrachten Alkylkette formuliert. Bei kurzen Alkylkettenlängen werden hierbei

<sup>d</sup> T-förmige faciale Polyphile wurden in früheren Arbeiten in der Regel als „faciale Amphiphile“ bezeichnet. Die Klassifizierung als Amphiphil („beides liebend“) ist der Tatsache geschuldet, dass derartige Verbindungen ausgiebig hinsichtlich ihres Verhaltens an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht wurden<sup>[34]</sup>, wobei der Fokus auf hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen lag. Da für das thermotrope Verhalten jedoch drei inkompatible Molekülsegmente betrachtet werden (rigider aromatischer Kern, unpolare Alkylketten und polare Gruppen), wird in dieser Arbeit die Bezeichnung „Polyphil“ vorgezogen. In weiterer Konsequenz davon wird auch die Bezeichnung „Bolapolyphil“ anstelle des Begriffs „Bolaamphiphil“ verwendet.

SmA-Phasen beobachtet - lamellare Strukturen, bei denen sich Schichten aus polaren Gruppen mit solchen aus senkrecht zur Schichtebene orientierten Grundkörpern abwechseln (a). Die Alkylketten liegen in diesem Fall nicht segregiert vor. Ihre Segregation kann durch eine Kettenverlängerung provoziert werden, wobei sich zunächst unregelmäßige Domänen innerhalb der Schichtstruktur bilden (b), gefolgt von einer Vielzahl kolumnarer Phasen (c - j). Kolumnare Phasen von lateral substituierten Bolapolyphilen zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Alkylketten in Säulen segregieren, welche von den aromatischen Systemen umgeben sind. Die aromatischen Kerne selbst werden dabei durch die polaren Gruppen zusammengehalten, welche sich ebenfalls in Säulen segregieren und ein Netzwerk kooperierender Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. In Abhängigkeit vom unpolaren Volumenanteil werden hier Säulen mit unterschiedlichsten Säulenquerschnitten gebildet. Es kann sich dabei um einfache gleichseitige Polygone mit bis zu sechs Ecken (c - g), aber auch um aufgeweitete Hexagone handeln (h - j). Diese werden auch als *giant cylinder phases* bezeichnet und können bis zu drei aromatische Grundkörper pro Seite beinhalten.



**Abbildung 1.9.:** Allgemeine Mesophasensequenz von lateral substituierten Bolapolyphilen.<sup>[40]</sup>

Eine weitere Verlängerung der Alkylketten bewirkt schließlich eine Umkehr der Grenzflächenkrümmung. Dies äußert sich zunächst in der Ausbildung lamellarer Phasen (nicht-gekrümmte Grenzfläche), bei denen die Aromaten nun parallel zur Schichtebene orientiert sind (k - m). Es folgt die Ausbildung kubischer und letztlich invertierter kolumnarer Phasen, bei den sich nun nicht mehr die Alkylketten, sondern die rigiden Grundkörper in Netzwerken (kubisch) b.z.w. Säulen segregieren (kolumnar). Eine noch höhere Komplexität wird bei ähnlich aufgebauten tetraphilen Molekülen verzeichnet. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass in einer der Alkylkette entgegengesetzten Position am rigiden Kern eine zusätzliche semiperfluorierte Kette eingebracht wird. Dieses neue und zu den anderen Molekülteilen chemisch inkompatible Segment hat ebenfalls ein Segregationsbestreben, welches sich u.a. in Form von Säulen unterschiedlichen Inhalts („Mehrfarbparkettierung“) äußert<sup>[41-43]</sup>.

Bei T-förmigen facialen Polyphilen, der Verbindungsklasse, der auch die in Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen angehören, handelt es sich um Moleküle, bei denen das Substitutionsmuster der soeben vorgestellten Bolapolyphile invertiert wurde. Sie verfügen ebenfalls über einen rigiden Grundkörper, die terminalen Positionen werden hier aber von unpolaren

Gruppen besetzt, während sich die polare Funktion in lateraler Position befindet. Als unpolare Gruppen werden in der Regel Alkylketten verschiedener Länge verwendet, welche über eine Etherfunktion mit dem aromatischen System verbunden sind. Als polare Gruppen werden verschiedenste Funktionen, beginnend bei freien OH-Gruppen bis hin zu Zuckern verwendet. In der Regel wird die, die freien OH-Gruppen tragende, Funktion durch einen Ethylenoxid-Spacer vom aromatischen Grundgerüst entkoppelt. Dies bewirkt einerseits eine weitere Erhöhung des polaren Volumens, andererseits gewinnt die polare Gruppe dadurch an Flexibilität, was sich unter anderem in einer teilweise drastischen Schmelzpunktniedrigung äußert.

Umfangreiche bisherige Arbeiten führten zu der in Abbildung 1.10 dargestellten allgemeinen Mesophasensequenz<sup>[36–39]</sup>. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen lateral substituierten Bolapolyphilen werden hier polare und unpolare Molekülsegmente gleichermaßen systematisch variiert. Die jeweils erzielbaren Effekte sind hierbei gegenläufig, es werden daher in der Regel die jeweiligen Volumenanteile oder auch die Volumenverhältnisse der variierten Molekülsegmente betrachtet.

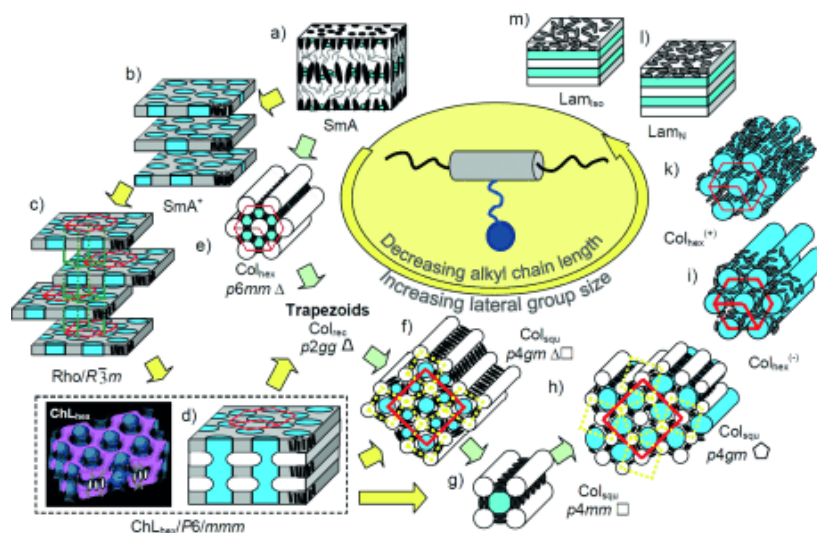


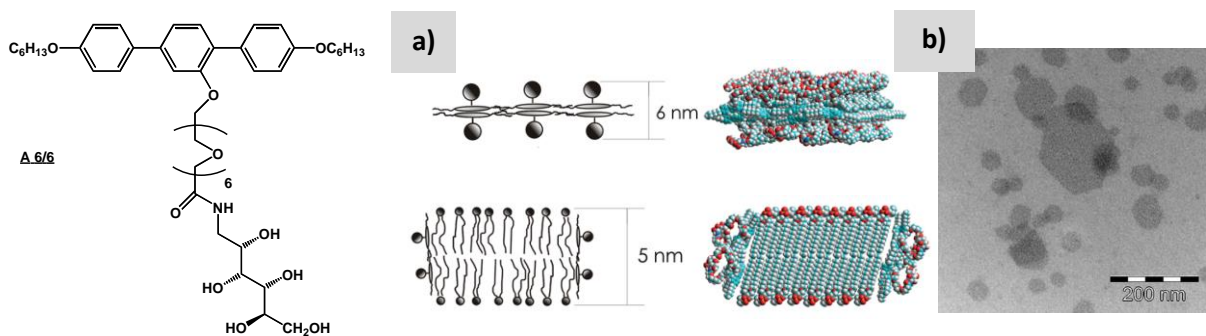
Abbildung 1.10: Allgemeine Mesophasensequenz von T-förmigen facialen Polyphilen, aus Lit.<sup>[26]</sup>.

Dominieren die Alkylketten und damit das Segregationsbestreben der unpolaren flexiblen Molekülsegmente, so werden auch hier SmA-Phasen beobachtet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sich aus Alkylketten gebildete Schichten mit solchen aus aromatischen Grundkörpern und polaren Gruppen abwechseln (a). Die Grundkörper stehen hierbei senkrecht zur Schichtebene, die polaren Gruppen verteilen sich dazwischen und sind unorganisiert. Mit Erhöhung des polaren Volumenanteils (d.h. durch Abnahme der Alkylkettenlängen und/oder Zunahme des polaren Volumens) steigt das Segregationsbestreben der polaren Gruppen. Dies kann zur Ausbildung höher organisierter Schichtstrukturen (b - d), aber auch zu kolumnaren Phasen führen (e - h). Die kolumnaren Phasen facialer Polyphile sind dabei dadurch charakterisiert, dass sich hier die polaren Gruppen in Säulen organisieren, welche von den aromatischen Grundkörpern umgeben sind. An den Schnittpunkten der Grundkörperlängsachsen werden schließlich Säulen aus den flexiblen Alkylsegmenten gebildet. Wie bei den Bolapolyphilen sind auch hier die polaren Gruppen imstande, ein Netzwerk aus kooperierenden Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, da die Moleküle allerdings nur über ein polares Segment verfügen, dienen diese Netzwerke hier nicht dazu, die Aromaten zu fixieren. Es können daher auch keine aufgeweiteten *giant cylinder phases* gebildet



werden, wie dies bei den Bolapolyphilen dokumentiert wurde. Eine Erhöhung des polaren Volumenanteils äußert sich hier darin, dass sich die polaren Segmente in Säulen in einem hexagonalen Gitter segregieren, während das Segregationsbestreben der unpolaren Segmente soweit abgeschwächt wird, dass die Aromatenfixierung minimiert wird und diese sich schließlich parallel zu den Säulenlängsachsen orientieren (k). Eine weitere Erhöhung des polaren Volumens durch Zugabe von protischen Lösungsmitteln führt zur Ausbildung von Schichtstrukturen, bei denen die rigiden Grundkörper parallel zur Schichtebene orientiert sind. Die polaren Gruppen bilden ihrerseits die dazwischenliegenden Schichten (l - m).

T-förmige faciale Polyphile wurden zudem intensiv hinsichtlich ihrer Organisation an der Grenzfläche Luft-Wasser<sup>[34,44-47]</sup>, aber auch ihrer Wechselwirkung mit Wasser und Phospholipiden untersucht<sup>[48,49]</sup>. Dabei konnte unter anderem die Selbstassemblierung zu Fragmenten von Lipid-Doppelschichten mit hexagonaler Geometrie dokumentiert werden (s. Abbildung 1.11). Die faciale Polyphile dienen in diesem Fall dazu, die Doppelschicht zum Lösungsmittel Wasser hin abzuschirmen und zu stabilisieren.

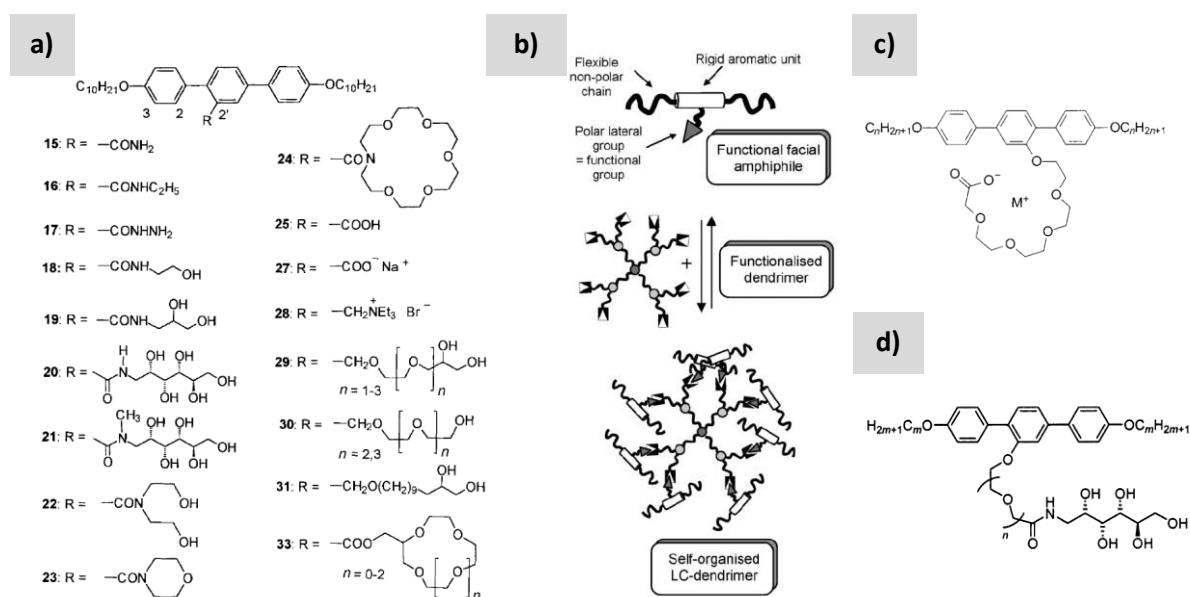


**Abbildung 1.11:** Selbstassemblierung eines T-förmigen Polyphils in Wasser. b) Wechselwirkung mit einer Modellmembran. Aus Lit.<sup>[49]</sup>.

Diese Vorarbeiten belegen das Potential facialer Polyphile auch auf dem Gebiet membranmodifizierender Materialien. Anstelle der peripheren Anordnung bei den gebildeten hexagonalen Membranfragmenten sind so auch invertierte Anordnungen zum Beispiel als Kanalbildner vorstellbar.

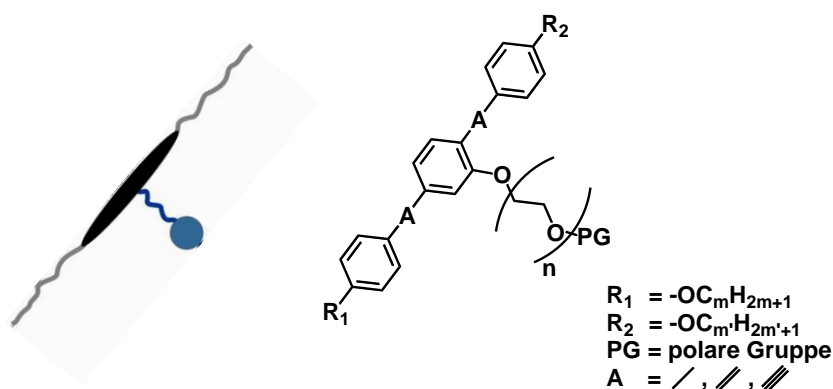
### 1.3 Zielstellung

Um den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und Selbstorganisation weiter aufklären zu können, sollten die bisherigen Untersuchungen auf dem Gebiet der T-förmigen facialem Polyphile durch systematische Strukturvariationen ergänzt werden. In Abbildung 1.12 ist eine Auswahl von bereits untersuchten Strukturen veranschaulicht, welche die große Bandbreite der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet gut repräsentieren. Exemplarisch seien hier Kronenether<sup>[46,50,51]</sup> und supramolekulare Dendrimere<sup>[52]</sup>, aber auch über einen EO-Spacer gebundene Carbonsäuren<sup>[53,54]</sup>, Carboxylate<sup>[39,54]</sup> und Kohlenhydrate<sup>[37,55,55,56]</sup> genannt.



**Abbildung 1.12:** Auswahl bisher untersuchter Strukturen T-förmiger facialem Polyphile. a) Variationen der lateralen polaren Gruppen bei konstanter Länge der terminalen Alkylketten, aus Lit.<sup>[50]</sup>. b) Supramolekulare Dendrimere, aus Lit.<sup>[52]</sup>. c) Variation der Alkylkettenlängen und über einen EO-Spacer gebundene Carboxylate mit verschiedenen Metallkationen, aus Lit.<sup>[39]</sup>. d) Variation der Alkylkettenlängen und über einen EO-Spacer verschiedener Länge gebundene Kohlenhydrate, aus Lit.<sup>[56]</sup>.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und diskutierten Verbindungen lassen sich auf die in Abbildung 1.13 dargestellte allgemeine Struktur reduzieren.

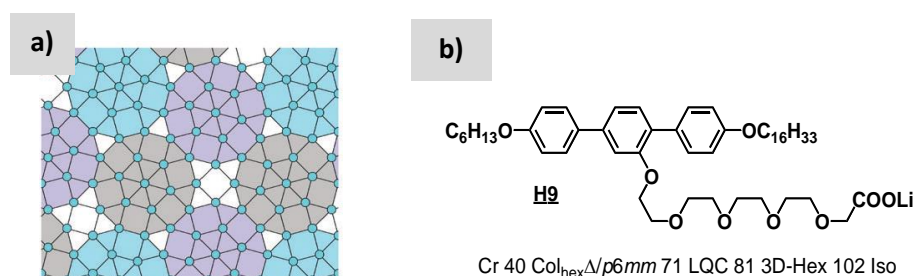


**Abbildung 1.13:** Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen.

Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung des thermo- und lyotropen Mesophasenverhaltens der dargestellten Polyphile.

### Variation von Alkylketten- und Spacerlänge

Durch systematische Variation der Längen der flexiblen Elemente sollte dabei die Abhängigkeit der Mesophasen von den jeweiligen Volumenverhältnissen näher erforscht werden. Dabei sollten insbesondere die in früheren Arbeiten ermittelte Mesophasensequenzen in den Bereichen der Phasenübergänge näher untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hierbei der Übergang von kolumnaren Mesophasen mit dreieckiger (oder auch trapezoider) hin zu quadratischen Querschnitten. In diesem Bereich werden unter anderem flüssige Quasikristalle (LQC) vermutet (Abbildung 1.14a). LQC-Phasen konnten erstmals bei dendritischen Molekülen beobachtet werden. Hier wurden quasikristalline Packungen kugelförmiger Aggregate dodekagonaler Symmetrie gefunden. Die einzelnen Schichten dieser Packungen können als Parkettierungen oder Netze bestehend aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken beschrieben werden, wobei die Aggregate auf den Verknüpfungspunkten dieser Netze liegen<sup>[57]</sup>. Es besteht daher die Hoffnung, dass es nur des richtigen Mischungsverhältnisses aus Dreiecken und Quadraten bedarf, um eine solche Struktur auch in vergleichsweise simpel aufgebauten Zylindermesophasen zu induzieren. Eine erste quasikristalline Zylindermesophase konnte bereits durch BENJAMIN GLETTNER für ein faciales Polyphil beschrieben werden<sup>[58]</sup> (Abbildung 1.14b). Diese wurde jedoch nur bei einer einzigen Verbindung gefunden, die genaue Struktur der Mesophase konnte bisher noch nicht abschliessend aufgeklärt werden. Es kann somit noch keine allgemeine Struktur- Eigenschafts-Beziehung formuliert werden.

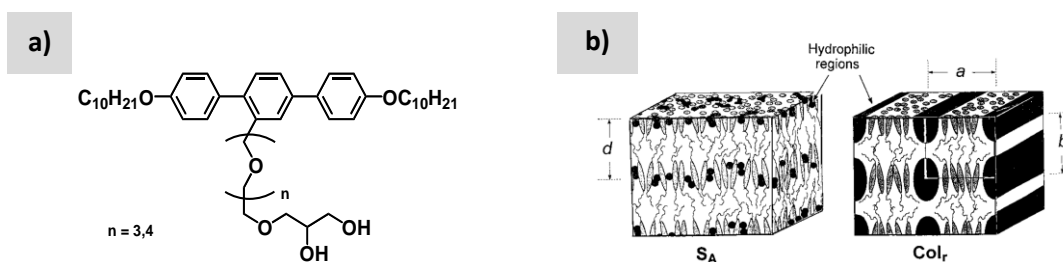


**Abbildung 1.14:** a) Mögliche 2D-Struktur einer quasikristallinen kolumnaren Mesophase, aus Lit.<sup>[59]</sup>. b) Das erste faciales Polyphil mit kolumnarer LQC-Phase<sup>[58]</sup>.

Im Fokus stand daher der Aufbau einer Matrix facialer Polyphile. Hierbei sollten rigide *p*-Terphenyle<sup>e</sup> und polare Glycerol-Kopfgruppen als konstante Elemente verwendet werden, wobei die Anzahl der verwendeten Ethylenoxid-Einheiten (EO-Einheiten) in den lateralen polaren Gruppen und die der Kohlenstoffatome in den terminalen Alkylketten systematisch vergrößert werden sollte. Bereits in früheren Arbeiten wurden über EO-Ketten angebundene Glycerole untersucht, welche die ersten Vertreter dieser Substanzklasse waren<sup>[45,60,61]</sup>. Die Anbindung der lateralen Gruppen erfolgte in diesen jedoch als Benzylether (es wurde u.a. auch der Einfluß der Position am aromatischen System untersucht<sup>[44]</sup>), jedoch lag der Fokus weniger auf der Variation der Alkylkettenlänge, es wurden vorwiegend die Decyloxy-substituierten *p*-Terphenyle studiert. Insbesondere die Verbindungen mit über drei bzw. vier EO-Einheiten angebondenen Glycerolen wurden mit den damals verfügbaren

<sup>e</sup> Bei allen in dieser Arbeit erwähnten *p*-Terphenylen (oder nur *Terphenylen*) handelt es sich um lineare 1,1':4',1''-Terphenyle.

Methoden detailliert untersucht. Die damals entwickelten Modelle für kolumnare Phasen beruhen auf der Annahme von polaren Säulen, welche parallel zu den Schichten zwischen den Aromaten angeordnet sind und ein 2D-Gitter bilden (Abbildung 1.15)<sup>[60,61]</sup>.



**Abbildung 1.15:** a) Symmetrisch Decyloxy-substituierte *p*-Terphenyle mit über drei bzw. vier EO-Einheiten angeordneten Diol-Funktionen. b) Modell einer kolumnaren Phase dieser Verbindungen aus früheren Arbeiten, aus Lit.<sup>[60]</sup>.

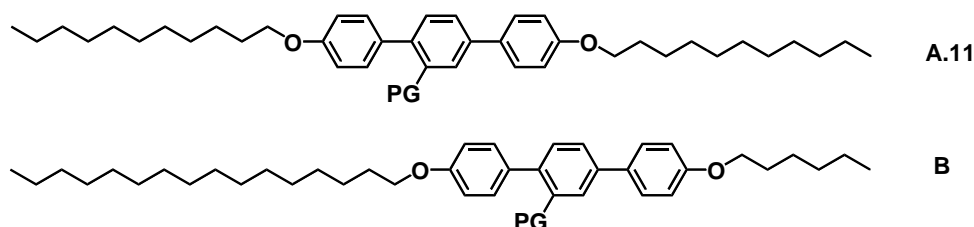
Spätere Arbeiten mit T-förmigen Polyphilen, bei denen die polaren Gruppen aus über EO-Einheiten angeordneten Carboxylaten oder Kohlenhydraten bestanden, lieferten in Verbindung mit verbesserten Untersuchungsmethoden (Synchrotron-XRD) Belege für die Existenz von Zylinderstrukturen und anderen komplexen LC-Phasen (z.B. 3D-Hex und rhomboedrische Phasen), die nicht mehr mit den etablierten Modellen im Einklang standen<sup>[39,53,55,56]</sup>. Es ergab sich somit die Notwendigkeit, insbesondere die Stoffklasse der Diol-basierten facialen Polyphile nochmals zu untersuchen und die damals gefundenen Phasensequenzen gegebenenfalls zu korrigieren. Dazu wurden entsprechende Verbindungen synthetisiert, die sowohl bezüglich der Alkylkettenlänge als auch der Größe der polaren Gruppen variiert wurden und in denen gegenüber den bereits bekannten Verbindungen die lateralen Gruppen nicht als Benzyl-, sondern als Phenylether angeordnet sind. Die Anzahl der EO-Einheiten und die Länge der Alkylketten wurden dabei so gewählt, dass der Bereich des Übergangs von der lamellaren Struktur zu den quadratischen Zylinderphasen abgedeckt wird.

Zur Klärung der allgemeinen Phasensequenz dieser neuen Verbindungsreihe sollten hier zuerst Alkylketten mit einer geradzahigen Kohlenstoffanzahl verwendet werden. Die Bereiche der Phasenübergänge (d.h. Übergänge zwischen verschiedenen Mesophasen bei ähnlichen Molekülen) sollten anschließend durch die Verwendung von Alkylketten mit ungeradzahiger Kohlenstoffanzahl und der damit verbundenen feineren Volumenvariation näher untersucht werden.

Die konkrete Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens vom Volumenverhältnis der flexiblen polaren und unpolaren Molekülsegmente wurde bisher in dieser ausführlichen Systematik noch nicht untersucht, es wurden daher neue Erkenntnisse bezüglich des allgemeinen Mesophasenverhaltens der T-förmigen facialen Polyphile erwartet.

### Variation der Symmetrie

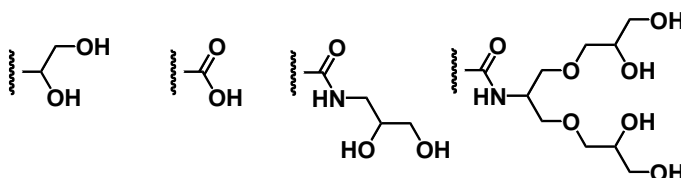
Die systematischen Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens von den jeweiligen Volumenanteilen sollten zudem um eine Symmetrieänderung ergänzt werden. Neben Verbindungen mit identischen Alkyloxygruppen, sollten auch solche untersucht werden, bei denen verschieden lange Alkylketten verwendet wurden (Abbildung 1.16).



**Abbildung 1.16:** Vergleich von symmetrisch (A.11) und unsymmetrisch substituierten *p*-Terphenylen (B). Die Summe der Kohlenstoffatome der terminalen Alkylketten beträgt in beiden Fällen 22.

### Kopfgruppenvariation

Neben den bisher verwendeten Glycerolen sollte der Einfluß der Kopfgruppenarchitektur näher beleuchtet werden. Nachdem in bisherigen Arbeiten, wie bereits einleitend vorgestellt, Verbindungen u.a. mit Diol-, Kohlenhydrat-, aber auch mit Carbonsäure- und verschiedenen Metallcarboxylat-Kopfgruppen untersucht wurden, lag der Fokus hier auf solchen mit dendritischer Architektur. Im Mittelpunkt stand dabei zunächst die Synthese dendritischer Strukturen mit freien OH-Gruppen, sowie die Untersuchung der Verknüpfungsmöglichkeiten mit dem Ethylenoxid-Spacer. Abbildung 1.17 zeigt eine Auswahl angestrebter polarer Kopfgruppen.



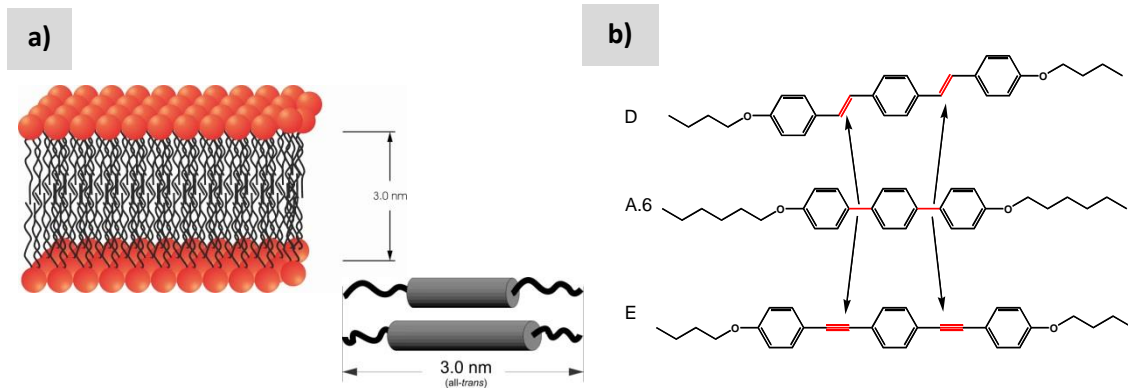
**Abbildung 1.17:** Auswahl polarer Kopfgruppen.

### Variation des Grundkörpers

Nachdem das bisher bekannte Mesophasenverhalten weitgehend auf den Ergebnissen der Untersuchungen *p*-Terphenyl-basierter Grundkörper beruht, sollten hier auch längere Grundkörper verwendet werden. Der Fokus lag dabei auf der Darstellung und Untersuchung von Verbindungen mit linearem (*E,E*)-1,4-Bis(4-alkyloxystyryl)benzol-, aber auch 1,4-Bis(4-alkyloxyphenylethynyl)benzol-basierten Grundkörpern. Insbesondere Stilben-basierte Materialien stehen auch auf dem Gebiet der Flüssigkristalle im Interesse der Forschung<sup>[62,63]</sup>.

Da symmetrisch Hexyloxy-substituierte *p*-Terphenyle mit einer Moleküllänge von 3.0 nm (*all-trans*) in der Lage sind, im hydrophoben Bereich von Modellmembranen zu assemblieren (s. Abbildung 1.11), lag der Fokus auf einer Kernvariation bei gleichbleibender Moleküllänge. Wie in Abbildung 1.18

dargestellt, sollte dabei das terphenylische System um Doppel- bzw. Dreifachbindungen erweitert und die terminalen Alkylketten um jeweils zwei Kohlenstoffatome verkürzt werden.



**Abbildung 1.18:** a) Ausschnitt einer Modellmembran, deren hydrophober Bereich 3.0 nm dick ist und Gegenüberstellung der hydrophoben Systeme der Verbindung **A.6** (oben) und einem verlängerten aromatischen System. b) Aufweitung des *p*-terphenylischen Grundkörpers **A.6** zu den Grundkörpern **D** (oben) bzw. **E** (unten).

## 2 Synthese

### 2.1 Übersicht und Synthesen der dargestellten Verbindungen

Die synthetisierten und in dieser Arbeit diskutierten Polyphile weisen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ein rigides aromatisches Grundgerüst auf, an dem in terminaler Position flexible Alkyloxygruppen und in lateraler Position verschiedene polare Gruppen angefügt sind.

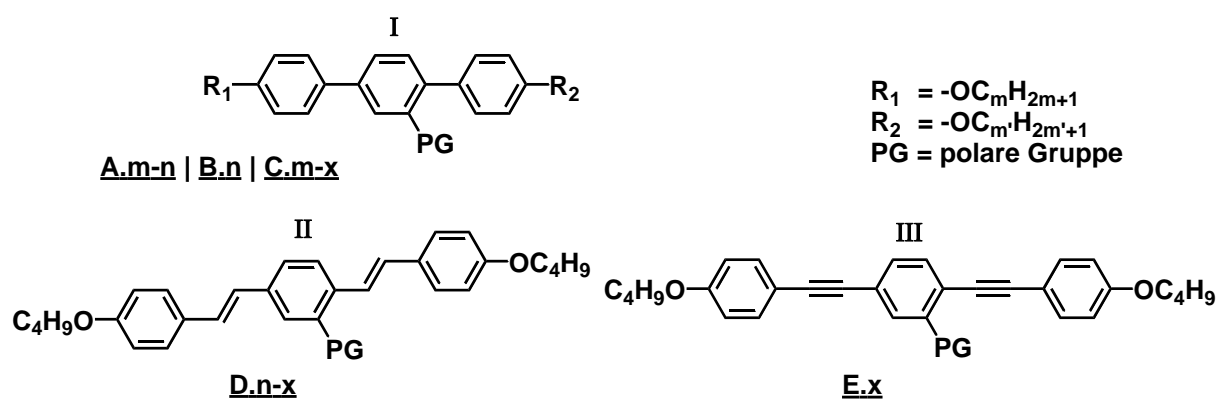


Abbildung 2.1: Übersicht über die rigiden Einheiten der dargestellten Polyphile.

Die Verbindungsreihen **A**, **B** und **C** zeichnen sich dabei durch einen *p*-Terphenyl-Grundkörper (**I**) aus, während den Verbindungen **D** ein (*E,E*)-1,4-Bis(phenylvinyl)- und **E** ein 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol zugrunde liegt (**II** und **III**). Hierbei wurde das aromatische System des *p*-Terphenyls symmetrisch durch Doppel- bzw. Dreifachbindungen verlängert (Abbildung 1.16b), wobei die Grundarchitektur des hydrophoben Systems aufrechterhalten wurde. Die Variation der auf *n*-Alkanen basierenden Alkyloxygruppen erfolgt hierbei, mit Ausnahme der Verbindungsreihe **B**, symmetrisch. Bei den Verbindungsreihen **D** und **E** lag der Fokus auf der Kernvariation und es wurden daher nur die *n*-Butyloxy-Derivate synthetisiert und untersucht. Vergleicht man ein *p*-Terphenyl mit zwei terminalen *n*-Hexyloxy-Funktionen und einen analog *n*-Butyloxy-funktionalisierten Grundkörper **D** bzw. **E** so wird deutlich, dass bei gleichbleibender Moleküllänge lediglich der rigide aromatische Anteil am Gesamtsystem erhöht wurde (Abbildung 1.16).

Als polare Gruppen, welche sich in allen Fällen in zentraler Position des rigiden Kerns befinden, kommen über einen Ethylenoxidspacer verknüpfte Diole **a**, Carbonsäuren **b** oder auch die Amide **c** und **d** zum Einsatz (Abbildung 2.2).

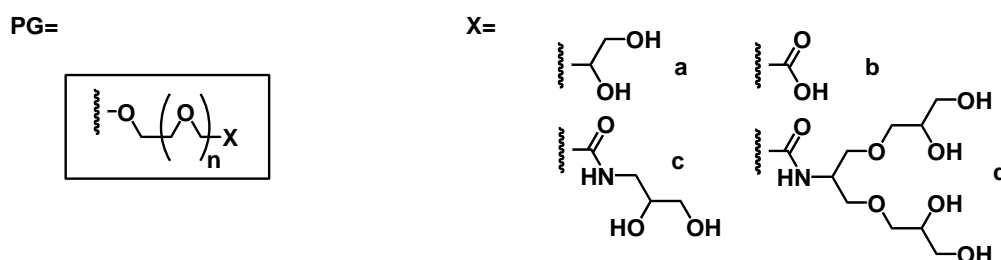


Abbildung 2.2: Übersicht über die polaren Segmente der dargestellten Polyphile.

Die Variation von Grundkörper, Länge der terminalen Alkylketten, der Länge des Ethylenoxidspacers und der Natur der polaren Gruppe führt nun zu den in Tabelle 2.1 aufgeführten Verbindungsklassen.

**Tabelle 2.1.** Variationen der Verbindungsklassen A – E. Symbole analog der Abbildungen 2.1 und 2.2: I - *p*-Terphenyl, II -(*E,E*)-1,4-Bis(phenylvinyl)-benzol, III - 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol, *m/m'* – Anzahl der Kohlenstoffatome der terminalen Alkylketten, *n* – Anzahl der Ethylenoxideinheiten des Spacers, X – Natur der polaren Endgruppe (s. Abbildung 2.2).

Verbindung	Grundkörper	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	PG	
		<i>m</i>	<i>m'</i>	<i>n</i>	X
A. <i>m-n</i>	I	4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 16	= <i>m</i>	0 - 8	a
B. <i>n</i>	I	6	16	0 - 7	a
C. <i>m-X</i>	I	11, 12, 13	= <i>m</i>	3	b, c, d
D. <i>n-X</i>	II	4	= <i>m</i>	0, 3, 4	a, b
E.O	III	4	= <i>m</i>	0	a

In allen Fällen bestand die Synthesestrategie darin, zuerst das hydrophobe System, bestehend aus aromatischem Gerüst und terminalen Alkylketten, aufzubauen, um dieses anschließend über Veretherungsreaktionen in die entsprechenden Zielverbindungen zu überführen. Der Hintergrund ist, dass die Synthese- und vor allem Reinigungsschritte mit Ethylenoxideinheiten-tragenden Zwischenstufen minimiert werden sollten. Der amphiphile Charakter, aber auch die niedrigen Schmelzpunkte der dargestellten Moleküle führen in vielen Fällen zu teils erheblichen Problemen bei der Reinigung.

Ziel war es also, die Vereinigung der hydrophoben und hydrophilen Segmente zu den entsprechenden Amphiphilen möglichst spät zu vollziehen und somit die durch den amphiphilen Charakter resultierenden Probleme weitgehend zu minimieren. Schlüsselschritt beim Aufbau aller aromatischen Systeme ist eine palladiumkatalysierte Reaktion - eine SUZUKI-Kreuzkupplung bei den *p*-Terphenylen<sup>[64]</sup>, die HECK-Reaktion<sup>[65]</sup> bei den (*E,E*)-1,4-Bis(phenylvinyl)- und eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung<sup>[66]</sup> bei den 1,4-Bis(phenylethynyl)benzolen.

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, werden die *p*-Terphenyl-basierten Grundkörper für die Verbindungen **A** und **C** aus acetylgeschütztem 2,5-Dibromphenol und 2 Äquivalenten 4-Alkyloxyphenylboronsäurepinakolester aufgebaut. Nach Entschützung wird hier eine freie



phenolische OH-Funktion erhalten, welche mit den entsprechenden, die polare Gruppe tragenden, Tosylaten verethert werden kann.

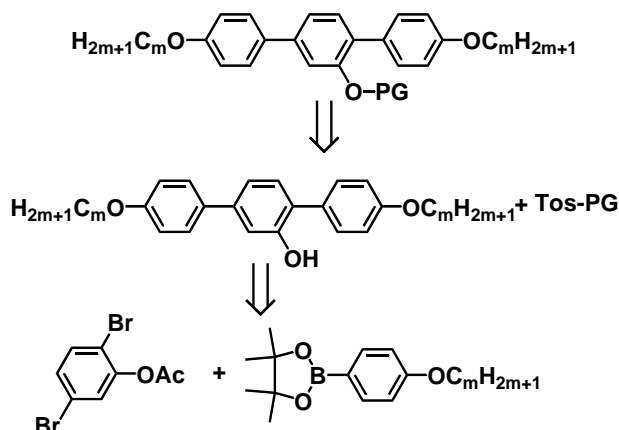


Abbildung 2.3: Retrosynthese der symmetrisch alkylsubstituierten Verbindungen A und C.

Während die symmetrischen Grundkörper<sup>f</sup> in einer einzigen C-C-Knüpfungsreaktion dargestellt werden können, so sind zum Aufbau des unsymmetrischen Grundkörpers als Basis für die Verbindungsreihe B zwei SUZUKI-Reaktionen mit jeweils unterschiedlichen Boronsäurekomponenten nötig<sup>[67]</sup>.

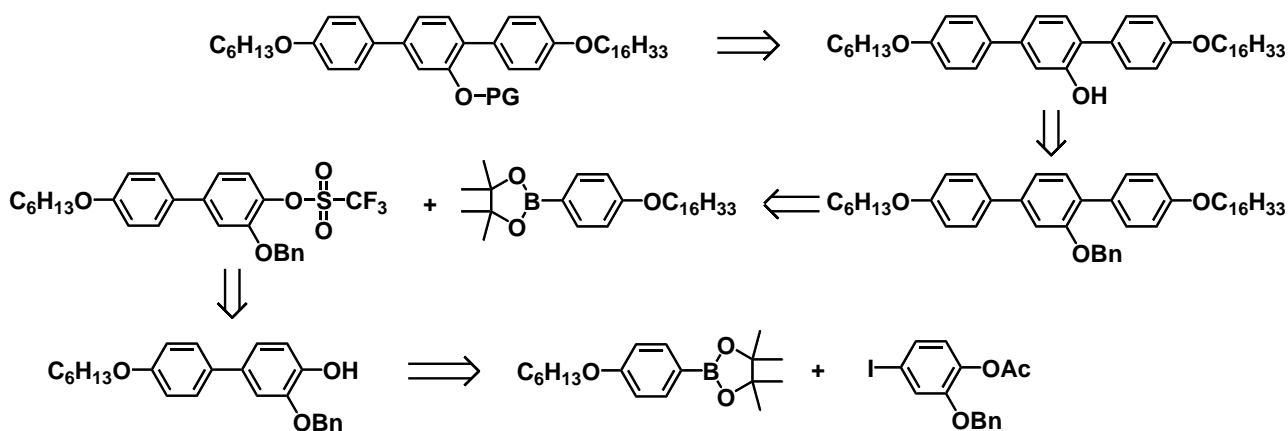


Abbildung 2.4: Retrosynthese der unsymmetrisch alkylsubstituierten Verbindungen B.

Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, erfolgt in einer ersten SUZUKI-Kupplung der Aufbau eines Biphenyls mit freier OH-Funktion. Diese wird anschließend in das entsprechende Triflat überführt und kann dann einer erneuten SUZUKI-Kupplung unterworfen werden. Im Unterschied zu den eingangs besprochenen symmetrischen Verbindungen, erfolgt das Schützen der für den Aufbau von homologen Reihen nötigen Phenolfunktion in lateraler Position mit einer Benzylschutzgruppe. Die nach Hydrierung erhaltene freie Funktionalität kann anschließend für die Derivatisierung mit den entsprechenden polaren Segmenten genutzt werden.

<sup>f</sup> Im Sinne von identischen Alkylketten an den beiden terminalen Positionen.

Ähnlich zur Synthese der eingangs besprochenen symmetrischen *p*-Terphenyle verläuft auch die Darstellung der 1,4-Bis[*E*-2-phenylvinyl]-basierten Verbindungen **D**, deren Retrosynthese in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Zur Darstellung des Grundkörpers wird ein durch eine WITTIG-Reaktion<sup>[68]</sup> erhaltenes *p*-Butyloxystyrol mit acetylgeschütztem 2,5-Dibromphenol in einer HECK-Reaktion umgesetzt, das Reaktionsprodukt entschützt und anschließend, analog der bisher vorgestellten Verbindungen, mit den polaren Gruppen derivatisiert.

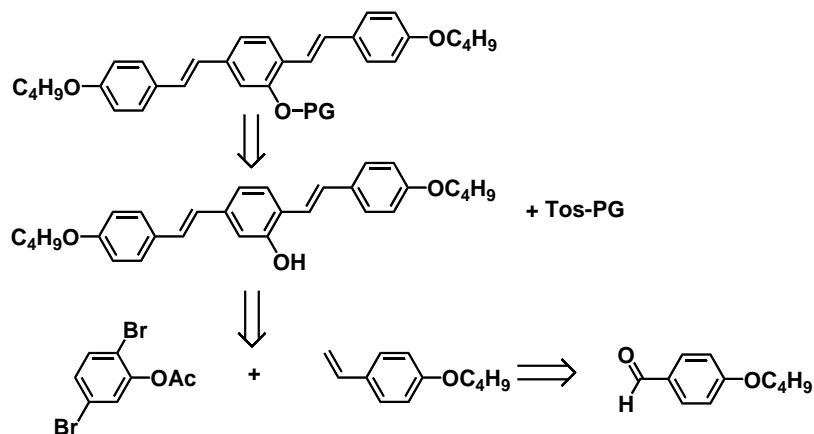


Abbildung 2.5: Retrosynthese der Verbindungen **D**.

Den bisher vorgestellten Strategien zur Synthese der Amphiphile war gemein, dass Grundkörper und polare Gruppe erst in einem möglichst späten Syntheseschritt kombiniert wurden. Dies ist jedoch bei den 1,4-Bis[2-phenylethynyl]benzolen **E** nicht möglich. Hier musste bei vergleichbaren Syntheserversuchen im Bereich der Bolaamphiphile festgestellt werden, dass die phenolische OH-Gruppe unter den zur Veretherung nötigen Bedingungen zum intramolekularen Ringschluss mit einer benachbarten Dreifachbindung neigt<sup>[58,69]</sup> (s. Abbildung 2.6).

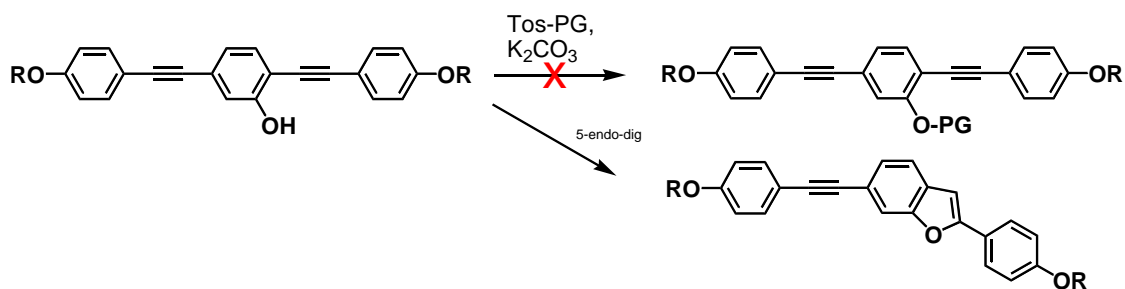


Abbildung 2.6: Desaktivierung von Oligo(phenylenethynylene)-basierten Molekülen durch intramolekularen Ringschluss unter basischen Bedingungen.

Wie der retrosynthetischen Betrachtung in Abbildung 2.7 entnommen werden kann, besteht eine Möglichkeit zur Darstellung von derartigen Verbindungen darin, dass das zentrale Dihalogenuid bereits mit der polaren Gruppe versehen ist und anschließend mit den beiden terminalen Bausteinen einer C-C-Knüpfungsreaktion unterworfen wird.

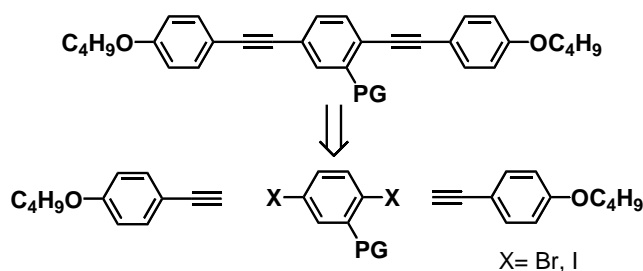


Abbildung 2.7: Retrosynthese von 2,5-Bis(4-Butyloxyphenylethynyl)benzol-basierten Polyphilen.

## 2.2 Synthese der symmetrisch substituierten aromatischen Systeme

Den zentralen und somit den, die für die weitere Umsetzung zu den amphiphilen Derivaten nötige phenolische OH-Funktion tragenden Baustein stellt das 2,5-Dibromphenylacetat **2** dar. Abbildung 2.8 veranschaulicht die Darstellung beginnend beim kommerziell erhältlichen 2,5-Dibromanilin.

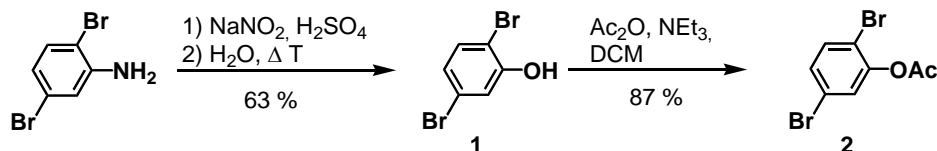


Abbildung 2.8: Synthese des zentralen Bausteins 2,5-Dibromphenylacetat **2**.

Durch Diazotierung mit Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure und anschließendes Verkochen wurde das 2,5-Dibromphenol **1** erhalten<sup>[58,70]</sup>. Da die anschließenden Kreuzkupplungen in der Regel im basischen Milieu durchgeführt werden und das resultierende Phenolation die verwendeten Katalysatoren deaktivieren kann und zudem die Löslichkeit im Reaktionsgemisch aufgrund des ionischen Charakters stark herabgesetzt wird, ist es nötig, die OH-Funktion zu schützen. Als Schutzgruppe wurde hier die Acetylgruppe gewählt<sup>[58]</sup>, da Säure- und Hydrogenolyseempfindliche Schutzgruppen vor allem mit Blick auf die angestrebten Verlängerungen des Grundkörpers unter Verwendung von Doppel- und Dreifachbindungen nicht in Frage kommen. Die Stabilität der basenlabilen Acetyl-Schutzgruppe erwies sich unter den gewählten Bedingungen als gut.

Wie in den Abbildungen 2.3 bis 2.7 zu sehen, stellen die C-C-Knüpfungsreaktionen den Schlüsselschritt in der Darstellung der hydrophoben Grundgerüste dar. Im Fall der Heck-Reaktion entspricht dieser auch dem Flaschenhals<sup>§</sup> und es wurde daher versucht, das dem 2,5-Dibromphenylacetat **2** analoge 2,5-Diodphenylacetat darzustellen. Die in Abbildung 2.9 dargestellte Syntheseroute nach M. P. BRENANS<sup>[71]</sup> beginnt bei 2-Nitroanilin, welches mithilfe der Interhalogenverbindung Iodchlorid in 4-Iod-2-Nitroanilin überführt wird. Zum Austausch der Aminofunktion gegen ein Iod-Atom wird dieses einer SANDMEYER-Reaktion<sup>[70,72]</sup> unterworfen und die Nitrogruppe im Anschluß reduziert, so dass das, dem in Abbildung 2.8 dargestellten 2,5-Dibromanilins analoge, 2,5-Diodanilin erhalten wurde.

<sup>§</sup> Abhängig vom verwendeten Reaktionssystem (Katalysator/Base/Lösungsmittel) mussten oft Ausbeuten <10% registriert werden, (s. Seite 8)

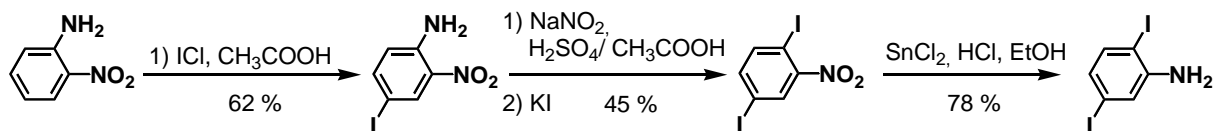


Abbildung 2.9: Darstellung von 2,5-Diiodanilin.

Die anschließenden Versuche der Diazotierung, gefolgt von der Verkochung zum Phenol analog Abbildung 2.8 und des beschriebenen Vorgehens von M. P. BRENANS führten hierbei nicht zum gewünschten Produkt. Ebenso war die Verwendung einer anderen Nitrosylspezies, sei es durch Variation des Säuresystems oder durch Verwendung von Nitrosyltetrafluorborat<sup>[73]h</sup>, nicht von Erfolg gekrönt. Während einerseits der Umsatz recht gering war – es wurden stets größere Mengen nicht umgesetztes Anilin zurückgewonnen, wurde andererseits beobachtet, dass es bei Temperaturen größer 60°C zur Ausbildung von Ioddämpfen kam<sup>i</sup>. Dies legte den Verdacht nahe, dass eventuell gebildetes 2,5-Diiodphenol unter den gegebenen Bedingungen zu instabil ist und daher nicht isoliert werden konnte. Abhilfe könnte hier die Verwendung einer anderen Nitrosylquelle schaffen – der effektive Umsatz scheint ein weitgehend homogenes System zu erfordern, während die resultierende Diazoniumspezies so instabil sein muss, dass sie vor der Abspaltung von Iod hydrolysiert werden kann. Aufgrund der beobachteten Empfindlichkeit und der Tatsache, dass HECK-Reaktionen, im Gegensatz zu SUZUKI- oder SONOGASHIRA-Reaktionen, auch bei Verwendung von Iodiden zumindest zur Darstellung der hier interessanten Verbindungen noch relativ drastische Bedingungen erfordern und nur in relativ wenigen dokumentierten Fällen unter 50 °C durchführbar sind<sup>[74]</sup>, wurden die Untersuchungen in diesem Bereich zurückgestellt bzw. der Fokus von der Verbesserung des Substrats auf die des Reaktionssystems (Katalysator/Base/Lösungsmittel) gerichtet.

### 2.2.1 Synthese der terphenylischen Systeme - die 4,4'-Dialkyloxy-*p*-terphenyl-2'-ole 7.m

Da zum Aufbau des aromatischen Grundgerüsts eine SUZUKI-Reaktion angewendet wird, ist neben der halogenierten Komponente **2** ein Boronsäurederivat nötig, welches bereits die später terminalen Alkyloxyketten trägt. In Abbildung 2.10 sind drei Varianten zur Darstellung geeigneter Verbindungen aufgezeigt, sowohl zu den *p*-Alkyloxy-substituierten Phenylboronsäuren **4.m**, als auch zu ihren entsprechenden Pinakolestern **6.m**. Variante A zeichnet sich dadurch aus, dass im ersten Schritt die Derivatisierung zu den Verbindungen **3.m** durch eine WILLIAMSON-Veretherung<sup>[75]</sup> vollzogen wird. Hierzu wird *p*-Bromphenol mit dem entsprechenden *n*-Alkylbromid und Kaliumcarbonat als Base in Acetonitril umgesetzt<sup>[58,67,76,77]</sup>. Die Boronsäure wird danach durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium und anschließende Transmetallierung gebildet<sup>[78]</sup>. Bei Variante B wird im ersten Schritt kommerziell erhältliche *p*-Hydroxyphenylboronsäure mit Pinakol umgesetzt und der entsprechende Pinakolboronsäureester **5** erhalten<sup>[79]</sup>. Die Derivatisierung zu den Verbindungen **6.m** erfolgt erneut durch eine WILLIAMSON-Veretherung. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Verbindungen **6.m** stellt der Umsatz der *p*-Alkyloxybrombenzole **3.m** in einer MIYAUURA-Borylierung nach Variante C dar<sup>[80]</sup>.

<sup>h</sup> Hauptgrund war hier die Verbesserung der Löslichkeit. Während bei allen Natriumnitrit-Systemen mit Suspensionen umgegangen werden muss, kann diese Reaktion in Acetonitril in homogener Lösung durchgeführt werden<sup>[73]</sup>.

<sup>i</sup> Was allerdings im Widerspruch zur Literatur<sup>[71]</sup> steht. Hier wurde das 2,5-Diiodphenol per Wasserdampfdestillation isoliert.

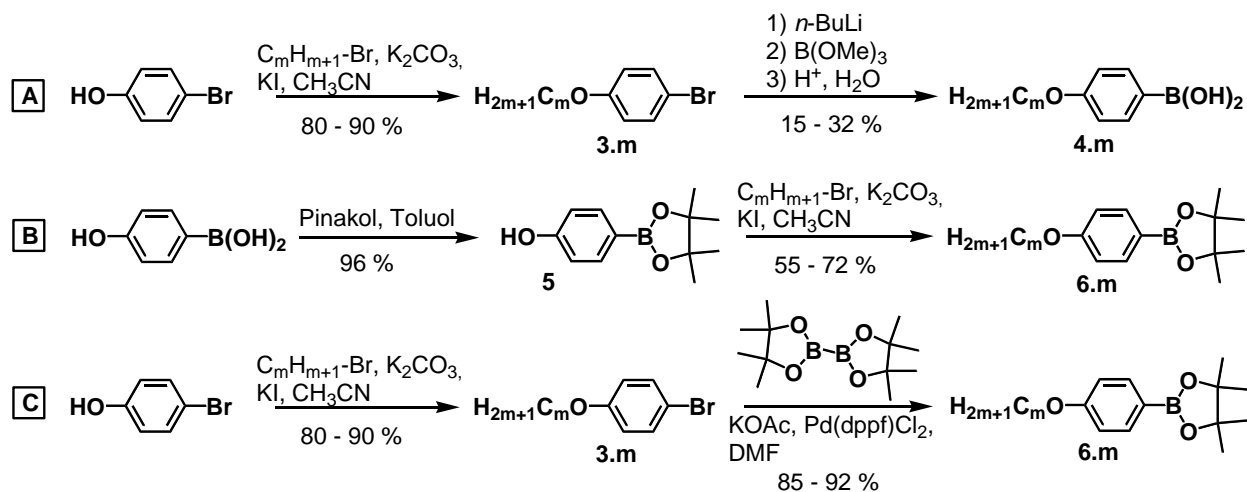


Abbildung 2.10: Varianten zur Synthese der Boronsäurederivate **4.m** bzw. **6.m**.

Obwohl keine wesentlichen Unterschiede bezüglich des Umsatzes in der anschließenden Kupplungsreaktion festgestellt wurden, so wurden die *p*-Alkoxy-Phenylboronsäurepinakolester **6.m** zur Darstellung der Zielverbindungen favorisiert. Dies liegt zum einen daran, dass die Ester aufgrund besserer Löslichkeit chromatografierbar und damit besser zu reinigen sind (freie Boronsäuren liegen zudem im Gleichgewicht mit den cyclischen Trimeren vor), andererseits wurden höhere Ausbeuten in der gesamten Reaktionsfolge verzeichnet und die Effektivität bzgl. des Gesamtumsatzes in der Sequenz kann als  $C > B \gg A$  geordnet werden. Der Großteil der Boronsäurekomponenten wurde somit nach Variante C dargestellt. Die Kupplung erfolgte anschließend, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, durch eine SUZUKI-Reaktion zu den verschiedenen symmetrisch substituierten *p*-Terphenyl-2'-olen **7.m**.

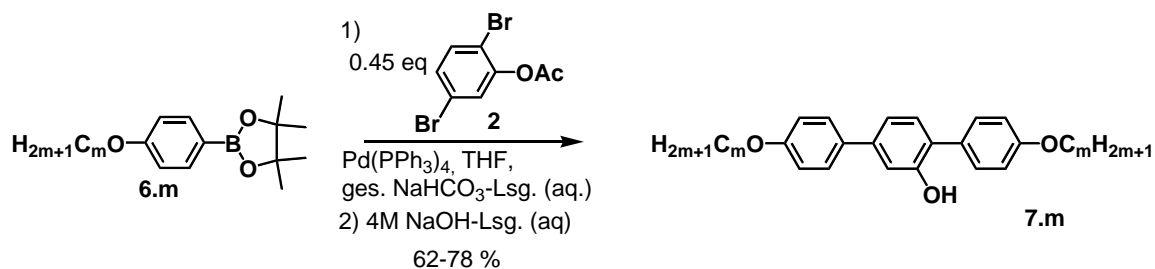


Abbildung 2.11: Synthese der symmetrisch substituierten *p*-Terphenyl-2'-ole **7.m**.

Der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung folgt im zweiten Schritt die Deacetylierung der phenolischen OH-Funktion. Die Verbindungen **7.m** können somit im Anschluss entsprechend derivatisiert werden.

### 2.2.2 Synthese des (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenols **10**

Das zum Aufbau des (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenols **10** nötige 4-Butyloxystyrol **9** wurde nach dem in Abbildung 2.12 dargestellten Syntheschema hergestellt.

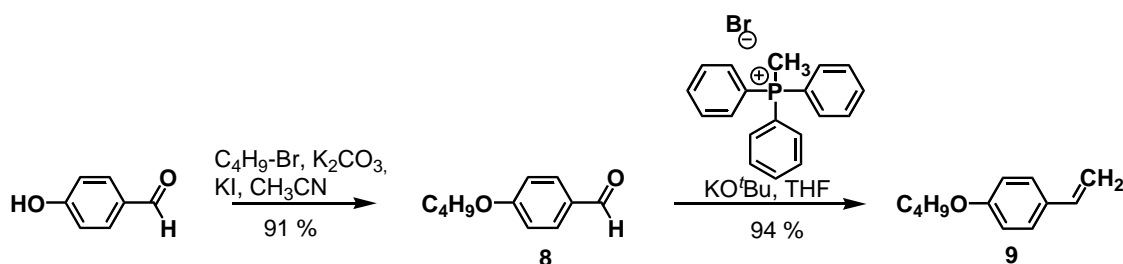


Abbildung 2.12: Synthese des 4-Butyloxystyrols **9**.

*p*-Hydroxybenzaldehyd wird im ersten Schritt in einer WILLIAMSON-Ethersynthese mit *n*-Butylbromid zum *p*-Butoxybenzaldehyd **8** umgesetzt. Es folgt eine WITTIG-Reaktion zum 4-Butyloxystyrol<sup>[63]</sup> **9**, welches im Anschluss, analog der Darstellung der Terphenyle **7.m**, einer palladiumkatalysierten C-C-Knüpfungsreaktion (HECK-Reaktion) mit dem 2,5-Dibromphenylacetat **2** unterworfen werden kann. Diese gestaltete sich als schwierig und es wurden verschiedenste Systeme getestet, Abbildung 2.13 zeigt stellvertretend drei dieser Varianten. Mit den üblichen in der Literatur beschriebenen Methoden<sup>[81,82,83]</sup> konnten nur sehr geringe Ausbeuten erzielt werden, so lag diese im System mit Palladiumacetat als Katalysator und Triethanolamin als Base und Lösungsmittel<sup>[82]</sup> in allen Fällen unter 10 %. Da signifikante Anstiege des Umsatzes durch den Einsatz von Mikrowellen<sup>[83]</sup> oder durch hohen Druck (zB. in Autoklaven)<sup>[84]</sup> beschrieben sind, wurden alle Systeme zusätzlich sowohl in einem Mikrowellenreaktor als auch in *Pressure-Tubes*<sup>j</sup> durchgeführt. Beide Varianten erwiesen sich als nicht zielführend, im Fall der Mikrowellen-induzierten Reaktionen wurde gar eine Zersetzung des eingesetzten 2,5-Dibromphenylacetats (Dehalogenierung) beobachtet.

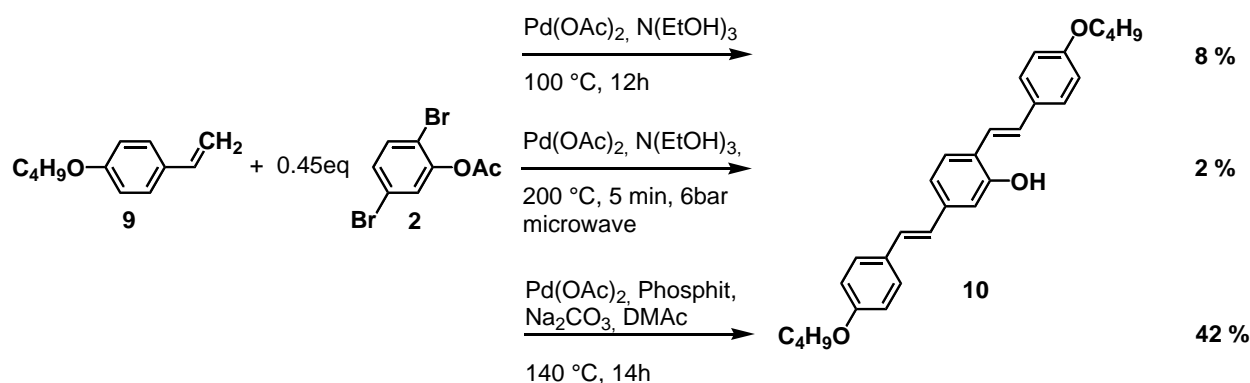
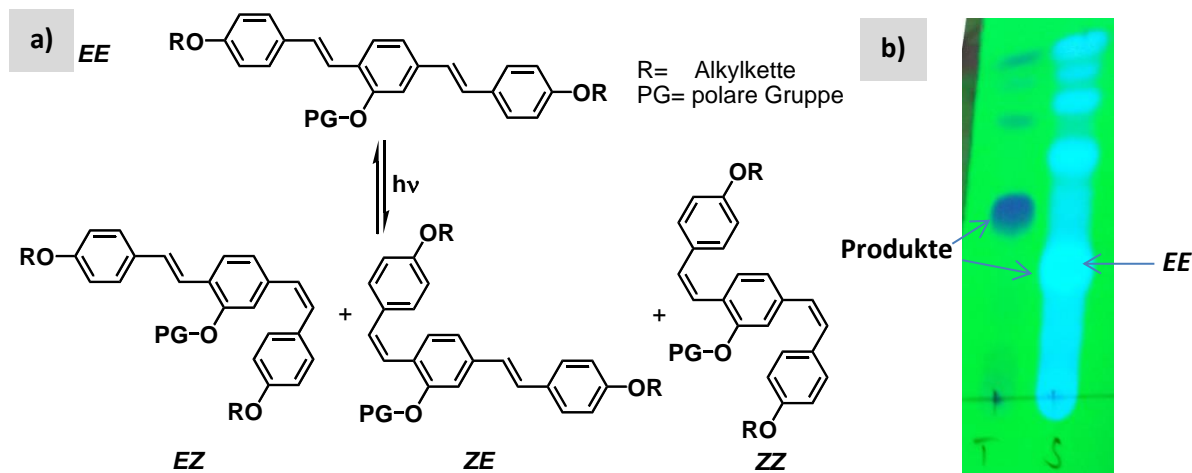


Abbildung 2.13: Drei ausgewählte Möglichkeiten zur Darstellung des (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenols **10**.

Am effektivsten erwies sich die Reaktionsführung mit Palladiumacetat als Katalysator, Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit als Ligand, Natriumcarbonat als Base im Lösungsmittel *N,N*-Dimethylacetamid<sup>[85]</sup>. Das Reaktionsprodukt wurde mit methanolischer KOH-Lösung entschützt, gereinigt und kann anschließend als (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol **10** weiter derivatisiert werden. Auf die Synthese weiterer Distyrylbenzol-basierter Grundkörper wurde verzichtet, da trotz der Durchführung aller weiteren Synthesen in Braunglasgeräten in jedem Syntheseschritt *cis*-

<sup>j</sup> Versiegelbare und druckdichte Glasreaktoren. Der Dampfdruck der Reaktionsmischung bei hoher Temperatur wird gehalten.

Isomerisierungsprodukte (s. Abbildung 2.14a) gebildet wurden und somit die Ausbeute an gewünschtem all-*trans*-Produkt<sup>k</sup> fortwährend minimiert wurde. Dies wird sehr gut durch das in Abbildung 2.14b dargestellte Dünnschichtchromatogramm zweier Reaktionsmischungen deutlich, die sich nur bezüglich des verwendeten Grundkörpers unterscheiden (T: *p*-Terphen-2'-ol **7.6**, S: (*E, E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol **10**).



**Abbildung 2.14:** a) Schematische Darstellung des Isomerengleichgewichtes der (*E, E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)benzole. b) Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsmischungen zweier Veretherungen mit einem Tosylat (analog der Synthese in Abb. 2.25). links: *p*-Terphen-2'-ol **7.6** + **18.4**, rechts: (*E, E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol **10** + **18.4**.

Während *trans*-Isomere im kristallinen Zustand zwar mit Ausbeuteverlust aber doch relativ einfach aufgrund der geringeren Löslichkeit durch Umkristallisation von den *cis*-Isomeren getrennt werden können, ist dies nach Einbau einer polaren Gruppe nicht mehr möglich. Der Grund hierfür ist, dass die Ethylenoxideinheiten im Spacer zu einer drastischen Schmelzpunktniedrigung bis hin zu viskosen Ölen bei Raumtemperatur führen. Diese Verbindungen mussten aufwändig und unter großem Verlust chromatografisch getrennt werden<sup>l</sup>. Obwohl theoretisch eine Re-Isomerisierung zum all-*trans*-Isomer auf photochemischem Wege möglich sein sollte, wird auch bei den geplanten Untersuchungen der Zielverbindungen, z.B. bei der Polarisationsmikroskopie, eine Zersetzung bzw. erneute *cis*-Isomerisierung beobachtet. Die Ursache ist darin zu sehen, dass das all-*trans*-Isomer ein Absorptionsmaximum bei höheren Wellenlängen aufweist als alle Produkte mit *cis*-Anteil. Dies führt dazu, dass sich mit dem all-*trans*-Isomer unter Tageslichtbedingungen keine Experimente durchführen lassen, bei denen die Isomerenreinheit während der Messung erhalten bleibt. Es kann nicht gewährleistet werden, dass klar definierte Moleküle mit einer festen stäbchenförmigen Einheit untersucht werden, stattdessen ist immer mit einer Isomerenmischung (und anderen Produkten lichtinduzierter Reaktionen, s. dazu auch S. 78) zu rechnen. Damit sind Moleküle mit einem (*E, E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)benzol-basierten Gerüst analog Verbindung **10** für weitere Untersuchungen momentan nicht geeignet.

<sup>k</sup> Bezogen auf das aromatische Gerüst.

<sup>l</sup> Die Isomerenreinheit konnte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit >97 % bestimmt werden.

### 2.3 Synthese des unsymmetrisch substituierten aromatischen Systems

Konnten die symmetrischen Grundkörper aus einem Dihalogenaren als zentralem Element und zwei Äquivalenten Olefin- bzw. Boronsäurekomponente hergestellt werden, so ist zum Aufbau eines hydrophoben Gerüsts mit Alkylketten unterschiedlicher Länge, wie schon in Abbildung 2.4 gezeigt, eine mehrstufige Strategie nötig. Wie in Abbildung 2.15 schematisch beschrieben, wird zu Beginn der *p*-Hexyloxyphenylboronsäurepinakolester **6.6** in einer SUZUKI-Reaktion mit 2-Benzyloxy-4-Iodphenylacetat umgesetzt. Die anschließende Entschützung führt zum Biphenylderivat **11**, welches nun eine freie OH-Funktion trägt. Diese wird durch Umsatz mit Trifluoressigsäureanhydrid in trockenem Pyridin in das entsprechende Triflat **12** überführt<sup>[67]</sup>, mit welchem nun erneut eine SUZUKI-Reaktion durchgeführt werden kann.

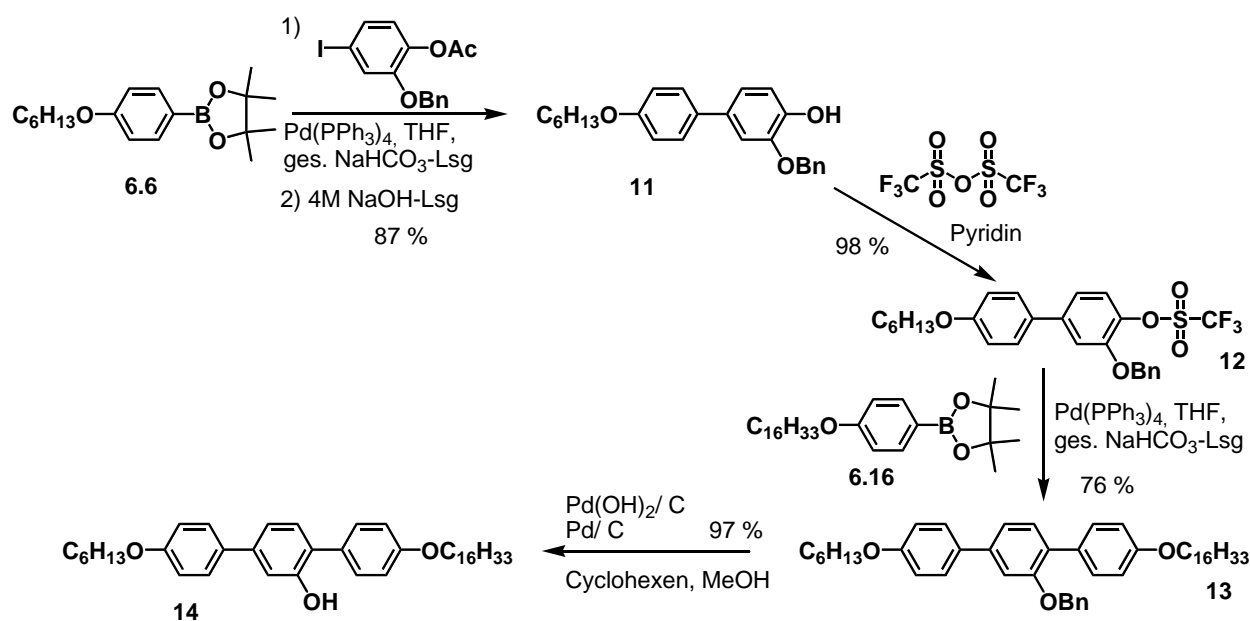


Abbildung 2.15: Syntheschema zur Darstellung des unsymmetrischen *p*-Terphenyl-2'-ols **14**.

Die Kupplung mit dem Boronsäureester **6.16** führt zum benzylgeschützten unsymmetrischen *p*-Terphenyl **14**. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt hydrogenolytisch, wobei in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[86]</sup> festgestellt wurde, dass sich sowohl Umsatz als auch Reaktionsgeschwindigkeit des konventionellen Systems PEARLMAN'S-CATALYST (20 % w/w Pd(OH)<sub>2</sub> auf Aktivkohle) in Cyclohexen/ Methanol durch Zugabe von elementarem Palladium auf Aktivkohle (5% w/w) signifikant erhöhen lassen. Dünnschichtchromatografisch konnte nach einer Stunde bereits quantitativer Umsatz verzeichnet werden. Das unsymmetrisch alkylsubstituierte *p*-Terphenyl-2'-ol **14** kann im Anschluss mit den polaren Gruppen zu den gewünschten Zielverbindungen **B.n** umgesetzt werden.

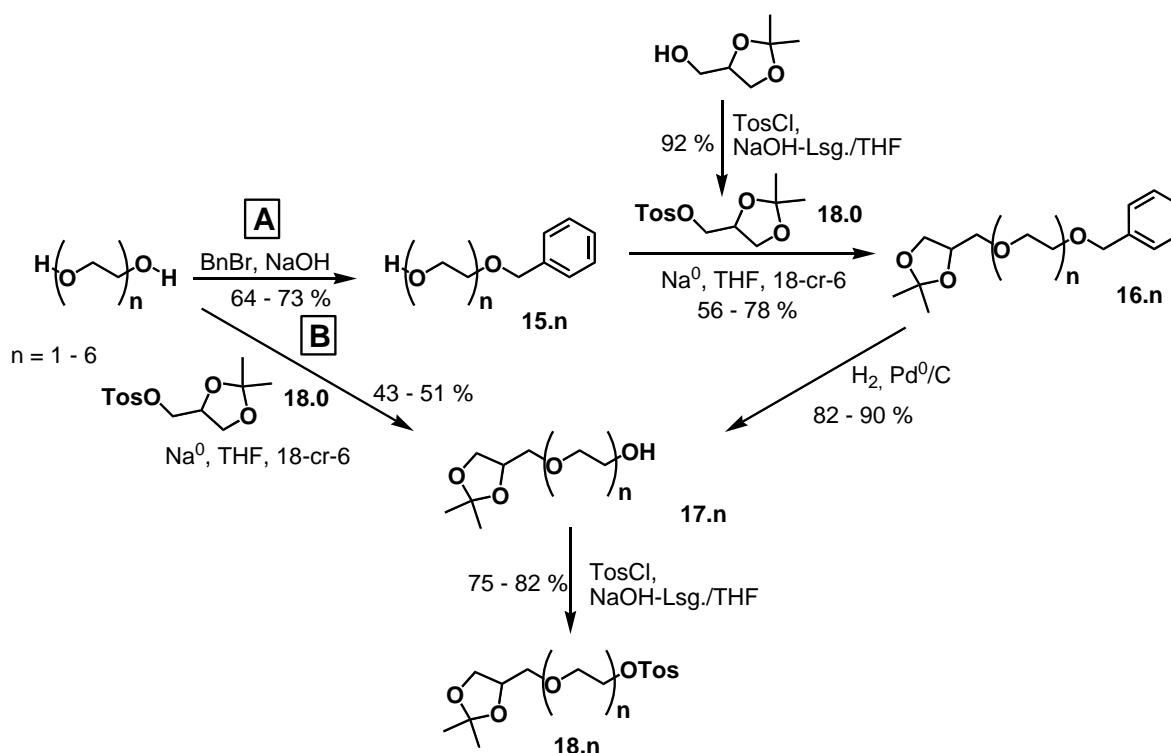


## 2.4 Synthese der polaren Strukturelemente

Die hydrophilen (polaren) lateralen Gruppen zeichnen sich dadurch aus, dass diese in der Regel nochmals in zwei Komponenten unterteilt werden können - zum einen die Kopfgruppe  $X$  (s. Abbildung 2.2), deren funktionelle Gruppen in der Lage sind, als  $H^+$ -Donatoren in Wasserstoffbrückenbindungen zu fungieren und so kooperative Wasserstoffbrückennetzwerke zu bilden, zum anderen ein aus Ethylenoxideinheiten ( $EO_n$ ) bestehender Spacer. Seine Aufgabe ist es, die Kopfgruppe einerseits vom rigiden Kern zu entkoppeln und andererseits das Volumen des gesamten polaren Teils zu variieren. Wie eingangs beschrieben, besteht die Aufgabe darin, sowohl Spacerlänge ( $n$ ) als auch die Natur der Kopfgruppe selbst zu variieren ( $X$ ).

### 2.4.1 Synthese der tosylierten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycole 18.n

Hierbei handelt es sich um tosylierte Ethylenglycolether verschiedener Kettenlänge, die über eine endständige acetonidgeschützte Diolfunktion verfügen. Die Synthese von Verbindungen mit bis zu sechs Ethylenoxid-Einheiten ist in Abbildung 2.16 dargestellt.



**Abbildung 2.16:** Syntheschema zur Darstellung von tosylierten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycolen **18.n** mit bis zu 6 EO-Einheiten.

Es kamen zwei verschiedene Syntheserouten (A und B) zum Einsatz, Ausgangsstoffe sind in beiden Fällen kommerziell erhältliche Oligoethylenglycole. Bei Variante A wird zuerst der Monobenzylether **15.n** hergestellt und anschließend mit 3-Tosyl-1,2-Isopropylidenglycerol **18.0** zu den Verbindungen **16.n** umgesetzt. Die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe führt zu den Verbindungen **17.n** mit freier OH-Funktion, welche durch Tosylierung<sup>[76,77]</sup> in die gewünschten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycol-Tosylate **18.n** überführt werden. Dieser Weg ist an die in der Literatur beschriebenen Prozeduren für vergleichbare Verbindungen angelehnt<sup>[58,67]</sup>, es konnte



### 2.4.3 Variation der polaren lateralen Gruppen

Zusätzlich zu tosylierten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycolen **18.n**, die sich nur in der Anzahl der verwendeten Ethylenoxid-Einheiten unterscheiden und durch eine über eine Etherbindung verknüpfte (und in diesem Status noch geschützte) Diolfunktion charakterisiert sind, wurde die Hydrophilie der Kopfgruppe einerseits durch Vergrößerung (dh. Einbringen weiterer OH-Funktionen), andererseits durch Veränderung der Bindung zu Spacer variiert (dh. Veränderung der Geometrie und Flexibilität, aber auch das Einbringen von weiteren H<sup>+</sup>-Donorgruppen durch N-H-Funktionalitäten). Hier lag der Fokus auf verschiedenen Carbonsäurederivaten (Amide, Carbonate, Urethane, Harnstoffe) und Triazolen.

#### 2.4.3.1 Variation der Bausteine mit OH-Funktionen

Um die Bindungsverhältnisse zu variieren, muss Isopropylidenglycol entsprechend derivatisiert werden. Nach Abbildung 2.19 wird dieses zuerst in das Mesylat **22** überführt, welches anschliessend durch Reaktion mit Natriumazid zur Azidoverbindung **23** umgesetzt werden kann. Die Aminoverbindung **24** kann durch eine nachfolgende Hydrierung erhalten werden<sup>[87]</sup>.

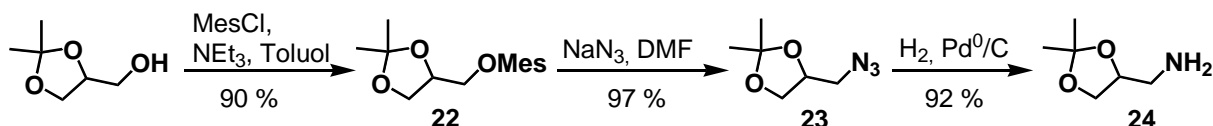


Abbildung 2.19: Derivatisierung von 1,2-Isopropylidenglycerol.

Eine Erhöhung der Anzahl der OH-Funktionen kann durch Umsatz des Isopropylidenglycerols mit Methallyldichlorid erreicht werden. Durch die in Abbildung 2.20 veranschaulichte WILLIAMSON-Veretherung kann das funktionalisierte Alken **25** dargestellt werden<sup>[87]</sup>.

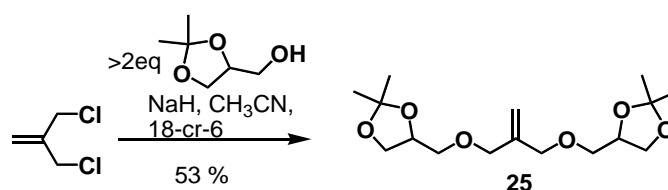
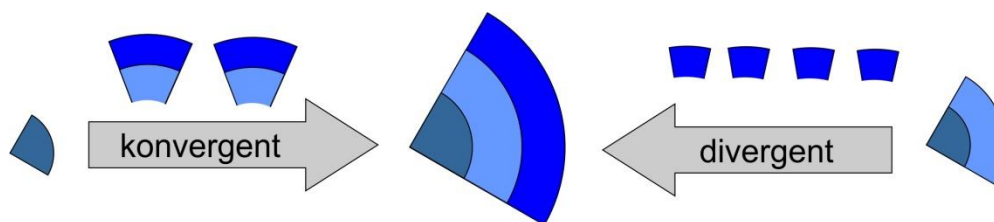


Abbildung 2.20: Synthese von 3,3-Bis[1,2-Isopropylidenglyceryl]-isobuten **25**.

Eine Funktionalisierung kann, wie in Abbildung 2.21 dargestellt, durch Hydroborierung und anschließende Oxidative Aufarbeitung erreicht werden<sup>[87]</sup>. Das Alken **25** wird dazu mit frisch bereiteter Disiamylboran-Lösung<sup>[88]</sup> behandelt und anschließend mit Wasserstoffperoxid in Natronlauge behandelt. Disiamylboran hat sich hierbei als geeigneter als das anfangs eingesetzte 9-BBN herausgestellt. So konnte in beiden Fällen zwar quantitativer Umsatz zum primären Alkohol verzeichnet werden, jedoch ist die Abtrennung der Nebenprodukte bei der Verwendung von Disiamylboran erheblich einfacher, da das gebildete 2-Isopentanol einfach am Rotationsverdampfer abdestilliert werden kann.



Der erneute Umsatz des Alkohols **26** mit Methallyldichlorid (Abbildung 2.22 Mitte) zum Aufbau dendritischer Moleküle erwies sich als nicht zielführend, da hauptsächlich Monoether gebildet wurde, während der gewünschte Diether nur in Spuren auftrat. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ersubstition einen weiteren Angriff aus sterischen Gründen enorm erschwert. Der in Abbildung 2.23 dargestellte konvergente Aufbau der dendritischen Struktur, d.h. von der Peripherie zu Kern unter Einsatz relativ großer Moleküle, scheint für diese Art Zielverbindung daher nicht sonderlich geeignet, zumal davon auszugehen ist, dass sich die Probleme hinsichtlich der sterischen Hemmung einer Zweitreaktion bei Aufbau weiterer Generationen noch verstärken.



**Abbildung 2.23:** Konvergente und divergente Strategie zum Aufbau eines Dendrons der zweiten Generation.

Eine Lösung könnte in der Wahl einer divergenten Synthesestrategie liegen, die für Moleküle dieser Art bereits beschrieben wird<sup>[90,91]</sup>. Hierbei wird das dendritische Molekül vom Kern zur Peripherie aufgebaut, wobei, wie in Abbildung 2.23 verdeutlicht, mit zunehmender Generation viele relativ kleine Bausteine eingebracht werden. Das Problem besteht darin, dass sich die Anzahl der Synthesestufen erhöht - während beim konvergenten Aufbau eines Dendrons der zweiten Generation „nur“ doppelt verethert werden muss, müssen beim divergenten Aufbau vier Bausteine eingebracht (in diesem Fall wäre Allylbromid geeignet) und zusätzlich anschließend funktionalisiert werden (Überführung in vicinale Diol). Die Verwendung relativ vieler kleiner Bausteine führt dazu, dass eine Vielzahl an Nebenprodukten auftreten kann (nicht vollständig veretherte Moleküle), die sich zudem nur geringfügig unterscheiden und daher schlecht isolierbar sind. Dieser Effekt wird durch die zusätzlich nötigen Syntheseschritte<sup>n</sup> noch verstärkt. Da bei der divergenten Strategie zum Aufbau derartiger Verbindungen nicht mit einer Alken-Komponente als Kern gearbeitet werden kann<sup>o</sup> und daher ein benzylgeschütztes Glycerol-Derivat eingesetzt wird, sind beim weiteren Umsatz ähnliche Probleme (wie in Abbildung 2.21 dargestellt) zu erwarten. Es wurde daher auf den Aufbau weiterer Generationen verzichtet.

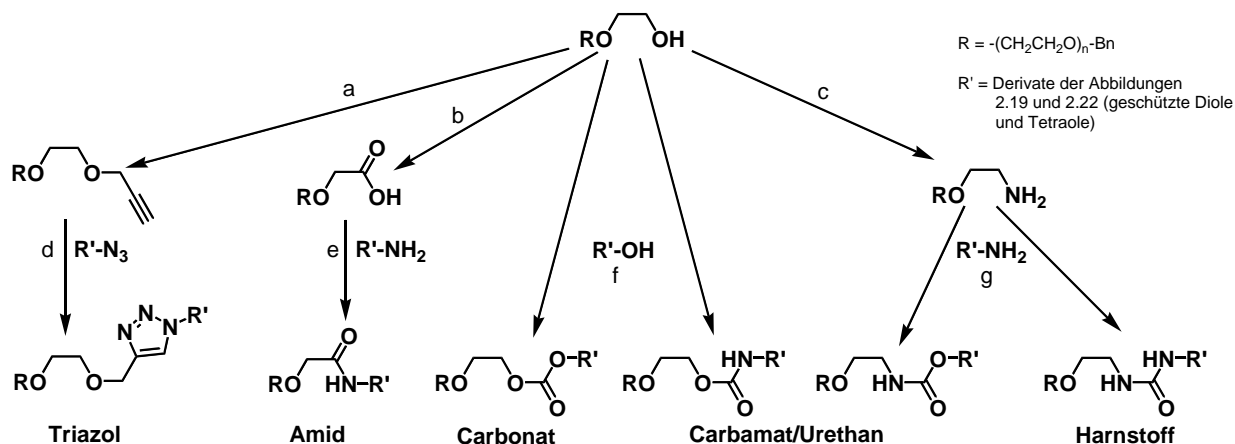
#### **2.4.3.2 Variation der Bindung zwischen Spacer und Kopfgruppe**

Die bisher vorgestellten Diol- (Isopropylidenglycol, Azid **23**, Amin **24** /Abbildung 2.19) und Tetraolderivate (Alkohol **26**, Azid **28**, Amin **29** / Abbildung 2.22) wurden, wie in Abbildung 2.24 veranschaulicht, auf verschiedenste Art mit dem EO-Spacer verbunden.

Eine Möglichkeit besteht dabei in der Verknüpfung über ein Triazol. Die für eine Klick-Reaktion nötige Acetylenkomponente wurde durch Umsatz eines monobenzylierten Oligoethylenglycols **15.n** (s. Abbildung 2.16) mit Propargylbromid erhalten und anschließend mit den Aziden **23** bzw. **28** umgesetzt<sup>[90,92]</sup>. Die Umsätze waren in allen Fällen gering und es war nicht möglich, den nach der Hydrierung vorliegenden Alkohol in der erforderlichen Reinheit und Menge zu isolieren.

<sup>n</sup> Neben den bereits erwähnten Schritten ist vor dem weiteren Umsatz noch ein Schützen der Diol notwendig.

<sup>o</sup> Es würde analog der Allylether als Zwischstufe dihydroxiliert.



**Abbildung 2.24:** Durchgeführte Synthesen zur Verknüpfung der geschützten Diol- und Tetraol-Derivate. a) Propargylbromid, KOH b)  $\text{KMnO}_4$ , NaOH c) 1. MesCl, 2.  $\text{NaN}_3$ , 3.  $\text{H}_2$ , Pd/C d)  $\text{CuSO}_4$ , Natriumascorbat e) DCC, DMAP oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder CDI f+g) Phosgen in Toluol (20 % w/w) oder CDI.

Ebenfalls nicht erfolgreich waren die Versuche zur Darstellung einer Vielzahl von Carbonsäurederivaten. So waren zwar sowohl die Darstellungen von Amidinen über die Aminolyse von aktivierten Carbonsäuren<sup>[70]</sup>, als auch die Darstellung von Carbonaten<sup>[93]</sup>, Urethanen und Harnstoffen<sup>[94]</sup> mittels Phosgen erfolgreich und konnten per Massenspektrometrie nachgewiesen werden, es gelang jedoch nicht, die gewünschten Produkte in der erforderlichen Reinheit zu isolieren. Dies liegt vermutlich zum einen an der naturgemäß hohen Ähnlichkeit von Edukten, Produkten und gebildeten Nebenprodukten, zum anderen an der Tatsache, dass gerade bei N-H-tragenden Moleküle bei zu langer Verweilzeit teilweise Zersetzung festgestellt werden musste. Es wurde daher dazu übergegangen, die Carbonsäurederivate erst in einem möglichst späten Syntheseschritt darzustellen.

## 2.5 Synthese der Polyphile

Nachdem die Synthesen von verschiedenen unpolaren Grundkörpern und polaren Segmenten vorgestellt wurden, geht es im folgenden Abschnitt um die Vereinigung dieser beiden Bausteine zu den polyphilen Strukturen.

### 2.5.1 Die Verbindungen A.m-n, B.n und D.n-a

Die o.g. Verbindungen werden, wie in Abbildung 2.25 veranschaulicht, aus den jeweiligen Phenolen **7.m**, **10** bzw. **14** durch eine WILLIAMSON-Veretherung mit dem jeweiligen tosylierten 1-(1,2-Isopropylidenglyceryl)-ethylenglycol **18.n** in Acetonitril dargestellt. Als Base wird Kaliumcarbonat verwendet, geringe Mengen Kaliumiodid dienen der Katalyse und erhöhen die Ausbeuten. Die so synthetisierten Verbindungen **a.m-n**, **b.n** und **d.n-a** können chromatografisch per Mitteldruck-Chromatografie gereinigt und anschliessend entschützt werden. Im Fall der Terphenyl-Derivate wird dazu verdünnte Salzsäure, bei den säurelabilen Verbindungen **d.n-a** PPTS verwendet.

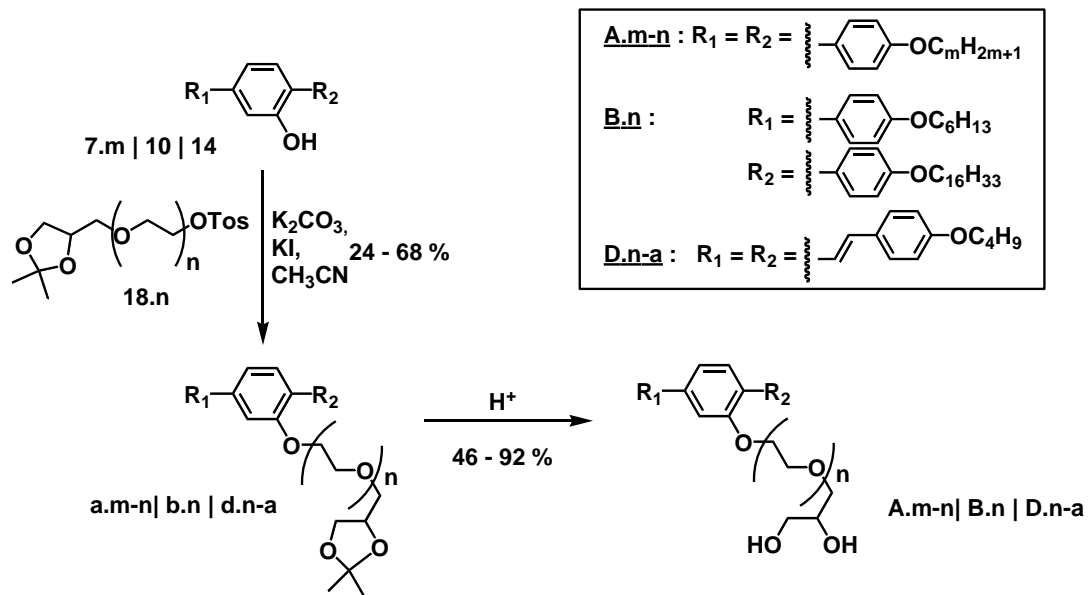


Abbildung 2.25: Synthese der Polyphile A.m-n , B.n und D.n-a.

### 2.5.2 Die Verbindungen C.m-b, C.m-c und C.m-d

Wie in Abbildung 2.26 dargestellt, besteht auch bei der Synthese der Carbonäurederivate der erste Schritt aus einer WILLIAMSON-Veretherung des jeweiligen symmetrisch alkylsubstituierten Terphenyls **7.m**, in diesem Fall mit dem drei Ethylenoxideinheiten umfassenden Tosylat **21**, zum jeweiligen Carbonsäuremethylester **c.m.b**. Diese können durch Verseifung und anschließendes Ansäuern in die Verbindungen **C.m-b** überführt werden. Durch Aktivierung der freien Carbonsäuren durch CDI und anschließende Aminolyse mit den Aminen **24** bzw. **29** [95,96], gefolgt von der Entschützung mit PPTS, sind die Verbindungen **C.m-c** und **C.m-d** zugänglich. Hierbei zeigte sich, dass die Aktivierung mit CDI für Verbindungen dieser Art vor allem in Bezug auf die anschließende Reinigung im vorliegenden Fall geeigneter ist als der Einsatz von DCC oder die Synthese über die Säurechloride [97].

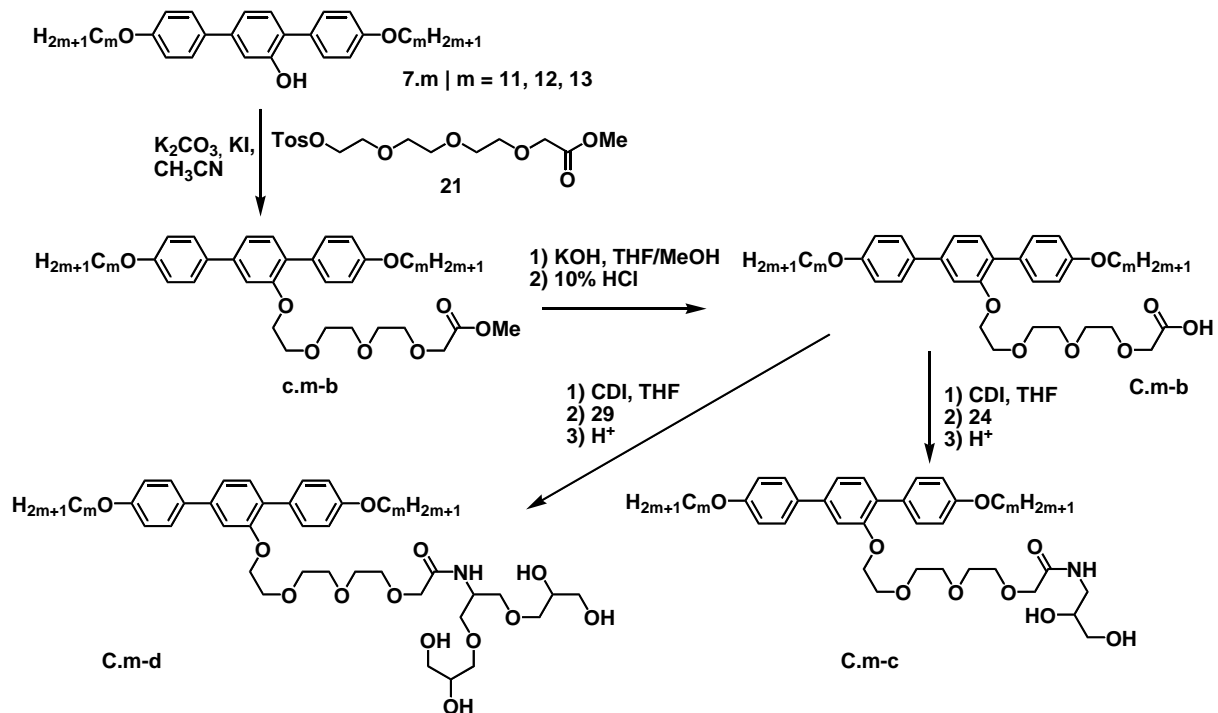


Abbildung 2.26: Synthese der Polyphile C.m-b, C.m-c und C.m-d.

### 2.5.3 2,5-Bis(phenylenethinyl)benzol-basierte Polyphile

Eine weitere Möglichkeit zur Verlängerung des *p*-Terphenylgrundgerüsts stellt das Einbringen zusätzlicher Dreifachbindungen dar, wobei hier von der bisherigen Vorgehensweise zur Darstellung der Amphiphile abgewichen werden muss. Während die Synthese der bisher vorgestellten Amphiphile dadurch gekennzeichnet war, dass hydrophiler und hydrophober Teil erst in einem möglichst späten Syntheseschritt vereint wurden, muss dieser Schritt hier vor der Kupplung zum rigiden System erfolgen. Der Grund hierfür ist die bereits in Abbildung 2.6 dargestellte Bildung eines Benzofurans. Die Darstellung der Verbindung **E.0** ist in Abbildung 2.27 dargestellt.

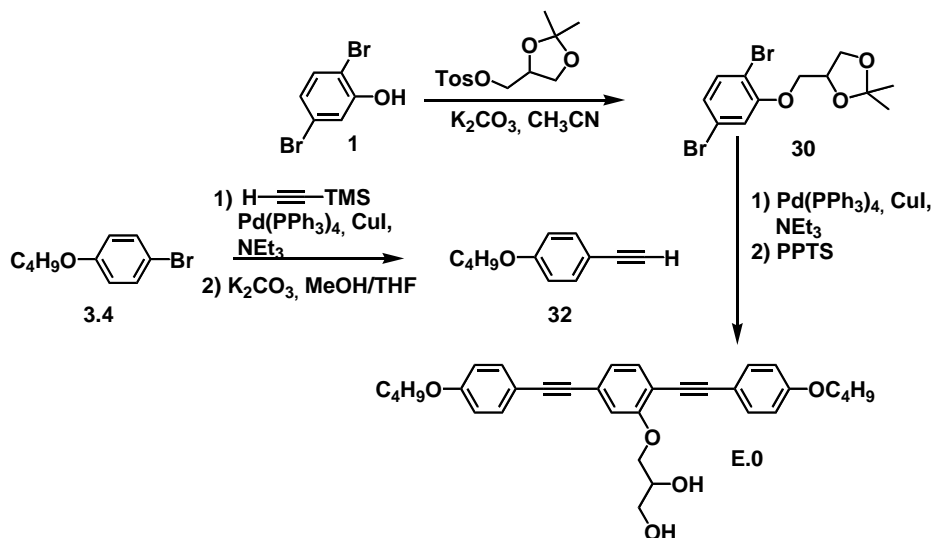


Abbildung 2.27: Synthese des Polyphils **E.0**.

Es wurde zuerst das 2,5-Dibromphenol **1** zum Isopropylidenglyceroether **30** umgesetzt und anschließend mit dem 4-Butyloxyphenylacetylen **32** einer SONOGASHIRA-Kupplung<sup>[66,98]</sup> unterworfen. Hierbei musste festgestellt werden, dass bei der Kupplungsreaktion nur wenig des gewünschten Produkts gebildet wurde. Zum Großteil wurde in Position 5 gekuppelt, während das Halogen an Position 2 nur zum geringen Teil reagierte. Dieser Effekt verstärkte sich mit Vergrößerung der polaren Gruppe im Dihalogenaren. Der Frage, ob dies rein sterische Gründe hat oder ob die polaren Segmente einen negativen Einfluss auf das verwendete Katalysatorsystem haben, wurde nicht weiter nachgegangen. Es wurde stattdessen, analog der Überlegungen zu Beginn des Abschnittes 2.1 dieses Kapitels, versucht, das Problem durch Reaktivitätserhöhung des Dihalogenarens zu beheben. Da der naheliegendste Vertreter, das 2,5-Diodphenol, wie eingangs bereits beschrieben nicht zugänglich war, musste die Art der Verknüpfung von polarem Segment und dem Dihalogenaren dahingehend verändert werden, dass statt der Phenyl- die entsprechenden Benzylether verwendet werden. Das dafür nötige 2,5-Diodbenzylbromid war synthetisch zugänglich, die Darstellung, sowie der weitere Umsatz zu den möglichen Zielverbindungen ist in Abbildung 2.28 dargestellt.



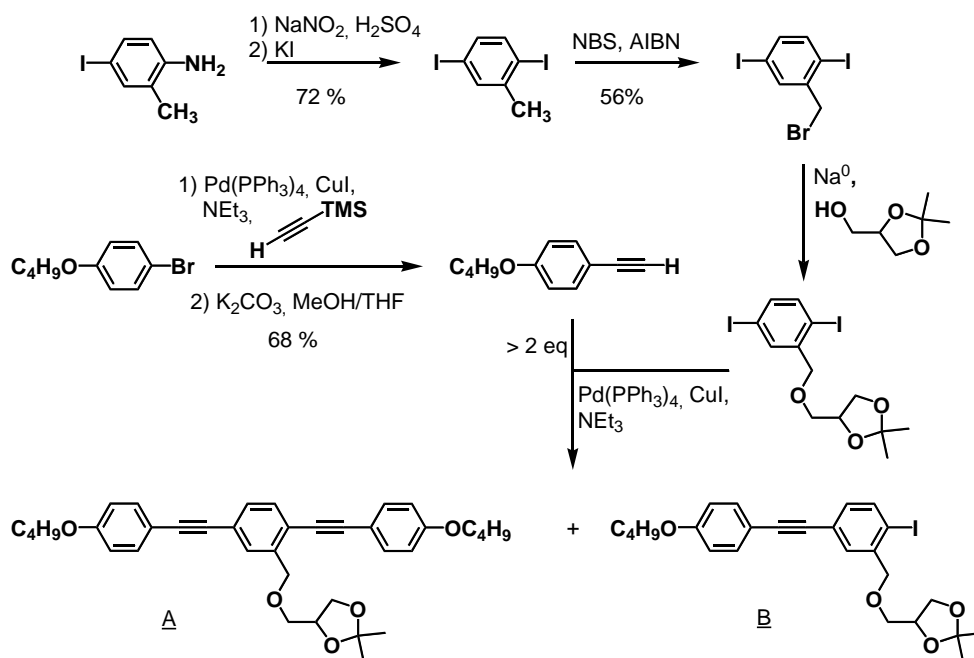


Abbildung 2.28: Synthese Bis(phenylenethynylen)-basierter Polyphile aus Diiodbenzylethern.

Das gewünschte 2,5-Diiodbenzylbromid wird dabei aus 4-Iod-2-Methylanilin durch eine SANDMEYER-, gefolgt von einer WOHL-ZIEGLER-Reaktion<sup>[99]</sup> gebildet<sup>p</sup>. Die Umsetzung zur Zielverbindung erfolgt erneut durch eine SONOGASHIRA-Reaktion mit einem Überschuss des entsprechenden 4-Alkyloxyphenylacetylens. Leider konnte auch hier kein vollständiger Umsatz des Dihalogenarens beobachtet werden. Während im dargestellten Fall eine Trennung von A und B gelang, musste festgestellt werden, dass auch bei Verwendung von Diiodarenen eine starke Abnahme in der Ausbeute zugunsten des nur einfach gekuppelten Produktes mit Vergrößerung des hydrophilen Segmentes auftrat. Dieser Umstand wird zusätzlich dadurch erschwert, dass sich das gewünschte Produkt und das unerwünschte Mono-Kupplungsprodukt mit Vergrößerung des polaren Anteils hinsichtlich ihres Laufverhaltens in der Chromatografie immer ähnlicher werden. So konnte schon bei einer Spacerlänge von drei Ethylenoxideinheiten zwischen aromatischem Grundkörper und dem endständigem Glycerol keine ausreichende Trennung mehr erzielt werden. Die Arbeiten an diesem Verbindungstyp führten daher leider nicht zum Aufbau von hinsichtlich ihres Mesophasenverhaltens interessanten homologen Serien.

#### 2.5.4 Synthese von Polyphilen mit EO-substituierten Gallussäuren

Wie schon im letzten Abschnitt beschrieben, besteht eine weitere Variationsmöglichkeit darin, die Natur der polaren Gruppe dahingehend zu verändern, dass die Konzentration von polaren Molekülbestandteilen in einem definierten Volumen erhöht wird. Dies kann einerseits durch Verzweigungen der polaren Kopfgruppen, beispielsweise in Form von dendritischen Strukturen (s. Seite 29) erfolgen, andererseits durch eine Verzweigung der Ethylenoxidketten. Relativ einfach kann diese Verzweigung durch den Einsatz von Gallussäure erreicht werden - hier stehen drei phenolische

<sup>p</sup> Achtung: 2,5-Diiodbenzylbromid ist sehr stark tränenreizend! Weitaus stärker als etwa Benzylchlorid oder -bromid. Neben den üblichen Sicherheitsvorkehrungen müssen auch die Abgase des Rotationsverdampfers bei der Aufarbeitung durch Natriumhydroxid-Lösung. o.ä. geleitet werden.

OH-Gruppen für Veretherungen zur Verfügung. Um das Potential von Verbindungen dieser Art näher zu untersuchen, wurden die in Abbildung 2.29 dargestellten Gallussäurederivate synthetisiert.

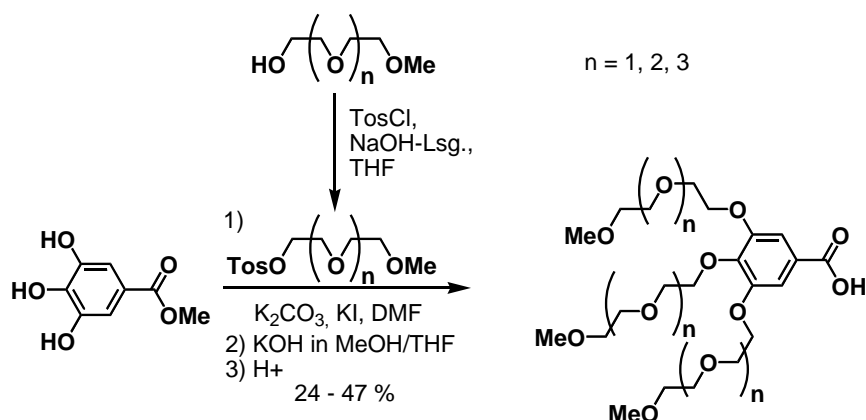


Abbildung 2.29: Synthese der Gallussäurederivate.

Hierzu wird Gallussäuremethylester mit tosylierten Oligoethylenglycolmonomethylethern umgesetzt und anschliessend verseift<sup>[76,77]</sup>. Die nach Ansäuern resultierende freie 3,4,5-substituierte Benzoesäure (Abbildung 2.30 links) kann dann entsprechend weiter umgesetzt werden - sei es durch Reduktion zum Benzylalkohol und anschliessende Veretherung oder durch Veresterung der Säure selbst. Wie in Abbildung 2.30 am Beispiel des dreifach mit Tetraethylenglycolmonomethylether funktionalisierten Gallussäurederivates gezeigt, erfolgte die Verknüpfung mit dem *p*-Terphen-2'-ol über eine Veresterung nach der DCC-Methode.

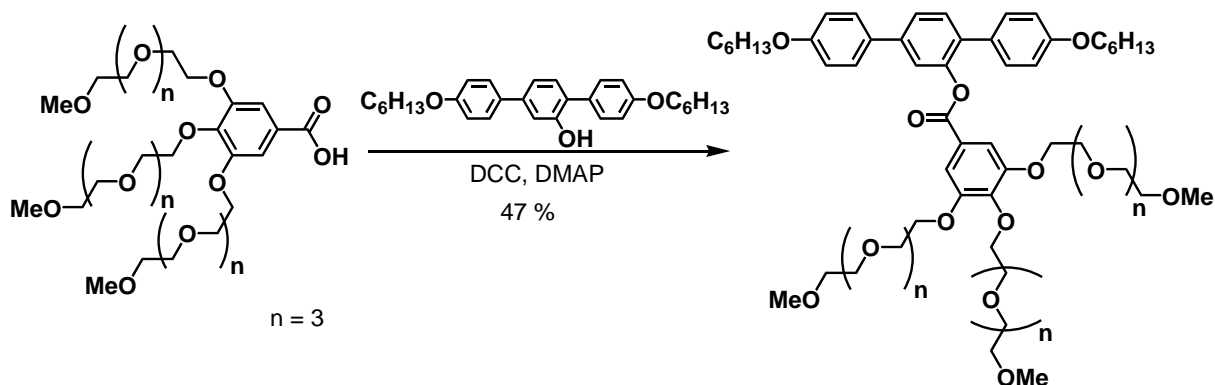


Abbildung 2.30: Synthese der gallussäurebasierten Polyphile.

Die Synthese gelang in dieser Form auch mit dem (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol **10**, bei den mikroskopischen Untersuchungen aller so dargestellten Verbindungen musste jedoch festgestellt werden, dass sich noch nadelförmige Kristalle des DCC-Abbauproduktes DCU im Produkt fanden. Diese konnten weder durch Filtration, noch durch wiederholte Säulenchromatografie vollständig abgetrennt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass sich das polare Harnstoffderivat DCU in den Ethenoxidentketten anreichert und so zu einem gewissen Teil immer mitgeschleppt wird. Dieses Problem könnte umgangen werden, indem DCC durch DIC oder vergleichbar kleine polare Carbodiimide ersetzt wird und/ oder das Produkt per Dialyse gereinigt wird.

Da die Untersuchungen der dargestellten Verbindungen kein besonderes Potential offenbarten, wurde auf die Optimierung der Synthese und den Aufbau einer homologen Reihe verzichtet.

## 3 Methoden zur Mesophasencharakterisierung

### 3.1 Kalorimetrie

Phasenumwandlungstemperaturen und die damit verbundenen Enthalpieänderungen wurden mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) bestimmt. Hierzu kam ein DSC-7 der Firma PERKIN-ELMER zum Einsatz, es wurde, soweit nicht anders angegeben mit Heiz- bzw. Kühlraten von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  gearbeitet.

Die DSC-Methode zeichnet sich dadurch aus, dass wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, die zu untersuchende Probe und eine Referenzprobe (in der Regel Luft) einem definiertem Temperaturprogramm unterworfen werden, wobei die Temperatur mit konstanter Rate, dh. gleichmäßig und linear, geändert wird.

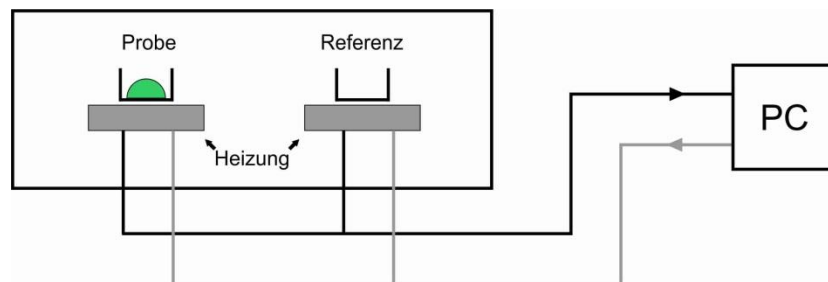


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines DSC-Messgerätes.

Während hierbei bei der Referenzprobe ein konstanter Wärmestrom  $dH_{\text{Referenz}}/dt$  nötig ist, muss dieser, um der Referenztemperatur zu folgen, bei der zu vermessenden Probe variiert werden. Der Grund dafür sind endo- bzw. exotherme Vorgänge, also in diesem Fall die zu untersuchenden Phasenumwandlungen. Die Differenz der Wärmeströme

$$dH/dt = dH_{\text{Probe}}/dt - dH_{\text{Referenz}}/dt \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

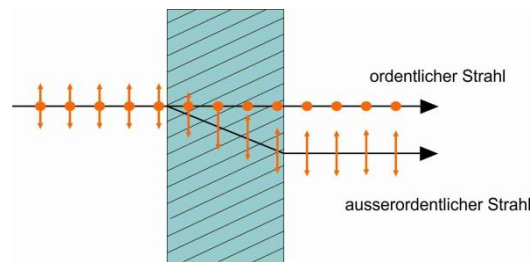
wird gemessen, das Integral  $\int (dH/dt)dt$  eines Umwandlungspeaks der so aufgenommenen DSC-Kurve entspricht der zugehörigen Phasenumwandlungsenthalpie.

### 3.2 Polarisationsmikroskopie

Zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung wurden die Polarisationsmikroskope *Optiphot 2* der Firma NIKON bzw. *DMR XP* der Firma LEICA in Verbindung mit einem Heiztisch *FP 82 HT* und der Steuereinheit *FP 90* der Firma METTLER verwendet. Die Aufnahme der Texturen erfolgte mit einer Mikroskopkamera *MC120 HD* von LEICA bzw. mit einer Digitalkamera *Coolpix 4500* der Firma NIKON.

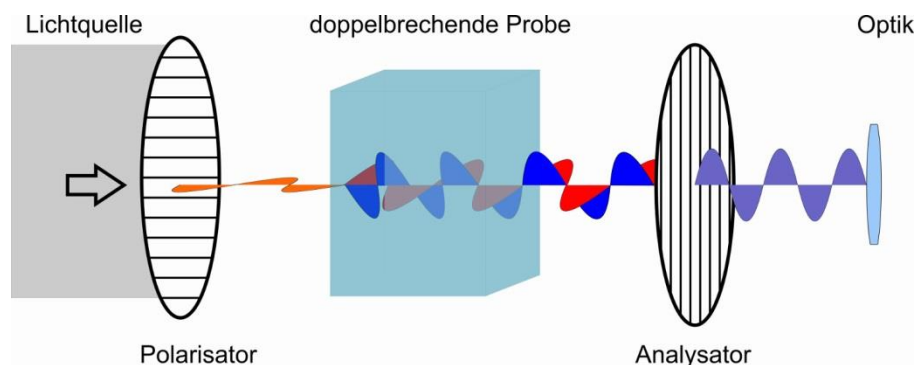
### 3.2.1 Grundprinzip der Polarisationsmikroskopie

Wesentlich für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ist die Anisotropie der optischen Eigenschaften der meisten flüssigkristallinen Phasen<sup>9</sup>. Das hier auftretende Phänomen der Doppelbrechung ist dadurch charakterisiert, dass ein einfallender Lichtstrahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen getrennt werden kann. Während für einen dieser Teilstrahlen ein konstanter und von der Einfallrichtung des Lichtes unabhängiger Brechungsindex beobachtet wird, so ist dieser bei dem anderen Teilstrahl richtungsabhängig. Die beiden Teilstrahlen werden, wie in Abbildung 3.2 dargestellt als ordentlicher und ausserordentlicher Strahl, die mit ihnen verbundenen Brechungsindizes folglich als  $n_o$  und  $n_{ao}$  bezeichnet.



**Abbildung 3.2:** Grundprinzip der Doppelbrechung: Aufspaltung in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl.

Proben mit derartigen Eigenschaften lassen sich sehr gut mit einem Polarisationsmikroskop, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 3.3 veranschaulicht wird, untersuchen. Das durch eine Lichtquelle erzeugte Licht wird hierbei durch einen Polarisator linear polarisiert und anschliessend durch die Probe geleitet, wobei es wie eingangs erwähnt zur Ausbildung von Teilstrahlen kommt, die sich hinsichtlich der Ausrichtung ihrer Schwingungsebene und ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium unterscheiden. Das austretende Licht wird im Anschluss durch einen Analysator geleitet - bei diesem handelt es sich ebenfalls um einen Polarisator, wobei er sich in Kreuzstellung, dh.  $90^\circ$  gedreht, zum ersten Polarisator befindet. Im Strahlengang folgt eine entsprechende Optik zur Vergrößerung des Bildes und letztlich das Okkular zur Betrachtung, sowie eine Kamera.



**Abbildung 3.3:** Prinzipielle Wirkungsweise eines Polarisationsmikroskops bei Untersuchung einer doppelbrechenden Probe.

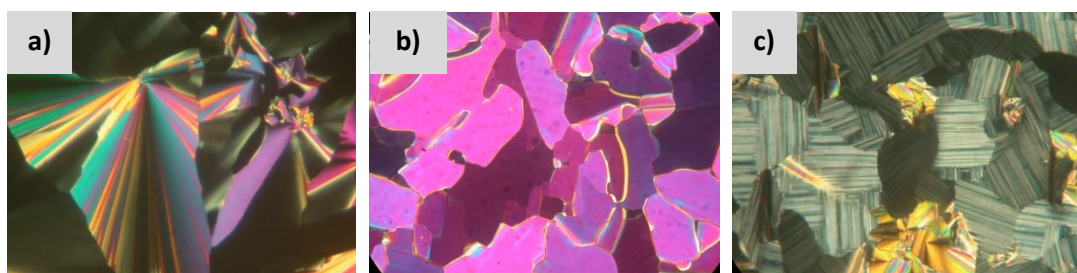
Um nun den Analysator zu passieren und damit ein Abbild der Probe zu erzeugen, muss die Schwingungsebene des ursprünglich linear polarisierten Lichtes gedreht werden - dies kann

<sup>9</sup> Optische Isotropie tritt zB. bei LC-Phasen kubischer Symmetrie auf, weiterhin kann optische Pseudoisotropie bei smektischen, aber auch quadratisch bzw. hexagonal columnaren Phasen beobachtet werden. Diese beruht auf der homöotropen Orientierung einzelner Domänen.

entweder direkt durch optische Aktivität der Probe (vgl. Chiralität), aber auch durch Interferenz der beiden Teilstrahlen erfolgen. Während bei optisch aktiven (aber dennoch isotropen) Proben lediglich eine Änderung der Lichtintensität zu verzeichnen ist, beobachtet man bei doppelbrechenden Materialien zusätzlich eine Änderung der Farben. Dies ist auf die Richtungsabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden Teilstrahlen zurückzuführen, welche zu einem Gangunterschied führen. Dieser ist abhängig von Material und Schichtdicke. Bei der Untersuchung von Mesophasen kann so in Abhängigkeit von der Art der Mesophase, aber auch von der Orientierung der Direktoren und der Probendicke eine Vielzahl von oftmals farbigen Texturen beobachtet werden.

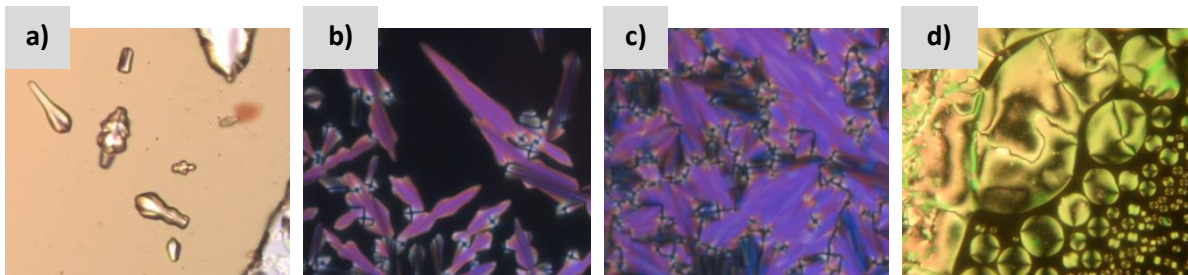
### 3.2.2 Texturen

Die bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung beobachteten Texturen beruhen im Wesentlichen auf Defekten verschiedener Art und der damit verbundenen ungleichmäßigen Direktorverteilung<sup>[100,101]</sup>. Die Textur selbst, sowie die Änderungen beim Phasenübergang sind in gewissem Maß spezifisch und erlauben somit in einigen Fällen eine vorläufige Phasenzuordnung bzw. deren Eingrenzung. Einige Texturen sind in Abbildung 3.4 aufgeführt, so zeigt Abbildung 3.4a eine für kolumnare Phasen typische sphärolitische Textur. In Verbindung mit den schwarz erscheinenden pseudoisotropen Bereichen kann somit auf eine uniaxiale kolumnare Mesophase geschlossen werden. Die in den Abbildung 3.4b und c dargestellten Mosaik- und Streifentexturen vermitteln einerseits einen kleinen Eindruck über die Vielfalt der zu beobachtenden Texturen, sind aber auch gute Beispiele für eine Phasenzuordnung anhand der beobachteten Änderungen am Phasenübergang. So erlaubte die Beobachtung eines starken Anstiegs der Doppelbrechung unter Ausbildung der in Abbildung 3.4b dargestellten Mosaiktextur in diesem speziellen Fall die Identifikation als  $Lam_{Sm}$ -Phase, während sich die in Abbildung 3.4c gezeigte Textur dadurch auszeichnet, dass ehemals pseudosistrophe Bereiche einer  $p4mm$ -Phase am Phasenübergang eine Streifentextur ausbilden und die Phase somit biaxial wird<sup>[69]</sup>.



**Abbildung 3.4:** a) sphärolitische Textur mit pseudoisotropen Bereichen einer  $p4gm$ -Phase b) Mosaik-Textur einer  $Lam_{Sm}$ -Phase c) Streifentextur einer  $p2mm$ -Phase.

Eine gute Möglichkeit zur Identifizierung von SmA-Phasen ist die typische Ausbildung so genannter Bâtonnets (frz.: Stäbchen) beim Übergang aus der isotropen Schmelze. Diese sind in Abbildung 3.5a zwischen entkreuzten Polaristoren dargestellt, Abbildung 3.5b zeigt die Ausbildung der Bâtonnets bei einer anderen Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren, Abbildung 3.5c schließlich die sich daraus entwickelnde typische Fächertextur einer SmA-Phase. Die Ausbildung einer nematischen Phase ist dagegen typischerweise mit einer Tröpfchenbildung, wie in Abbildung 3.5d dargestellt, verbunden<sup>[100]</sup>.



**Abbildung 3.5:** a) Bâtonnets beim Übergang Iso-SmA zwischen entkreuzten Polarisatoren b) Bâtonnets zwischen gekreuzten Polarisatoren c) die zu b) gehörende typische Fächertextur einer SmA-Phase d) Tröpfchenbildung beim Übergang Iso-N.

### 3.3 Röntgenbeugung

Der überwiegende Teil der röntgenografischen Untersuchungen wurde von Herrn DR. M. PREHM am INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE (MLU) durchgeführt. Die Proben wurden durch langsames Abkühlen eines Tropfens isotroper Substanz auf einem Glasträger oder durch Aufnahme in Glaskapillaren von 0.7 bzw. 1.0 mm Durchmesser (Firma HILGENBERG) erhalten und in einem Platten- bzw. Kapillarofen mit einem Temperatursteuergerät *Oxford* der Firma BRUKER untersucht, wobei mit Ni-gilterter Cu-K $\alpha$ -Strahlung gearbeitet wurde. Die resultierenden Beugungsmuster wurden mit einem *Vantec 500 2D*-Detektor der Firma BRUKER aufgezeichnet.

Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronquelle wurden von der Arbeitsgruppe um PROF. DR. FENG LIU (STATE KEY LABORATORY FOR MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS, XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY in Xi'an/VR China) an der Station BL16B1 der SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY (SSRF) durchgeführt.

#### 3.3.1 Grundlagen

Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlung in der Größenordnung von Atomgrößen und Bindungslängen liegt, ist sie in der Lage mit den Elektronen in Atomhüllen und Bindungen zu wechselwirken. Bei Bestrahlung einer Probe trifft ein Röntgenphoton auf ein Elektron, regt dieses an und bewirkt somit, dass dieses seinerseits als sekundäre Röntgenquelle fungieren kann. Zeichnet sich die untersuchte Probe nun durch Ordnung der Moleküle und damit verbunden einer Periodizität der Elektronendichte aus, so ist es möglich, dass die von den einzelnen Atomen ausgehenden und gebeugten Wellen interferieren. Diese Wechselwirkung ist abhängig vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und kann durch die BRAGG-Gleichung beschrieben werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad n = 1,2,3, \dots \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

Wesentliche Aussage ist, dass konstruktive Interferenz nur bei bestimmten Winkeln (BRAGG- oder Glanzwinkel) auftreten kann. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, ist dies nur dann der Fall, wenn der durch den Netzebenenabstand hervorgerufene Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Wichtig in diesem Zusammenhang bei der Untersuchung flüssigkristalliner Materialien ist, dass beim Begriff „Netzebenen“, gerade weil die Skizzierung dieser eine Analogie zu

Schichtstrukturen nahelegt, Atom-, nicht aber Moleküllagen betrachtet werden (analog zu Kristallen). Genauer gesagt treten diejenigen Bereiche zum Vorschein, die über eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte verfügen - in der Regel Atome mit freien Elektronenpaaren oder auch Bestandteile von aromatischen Systemen.

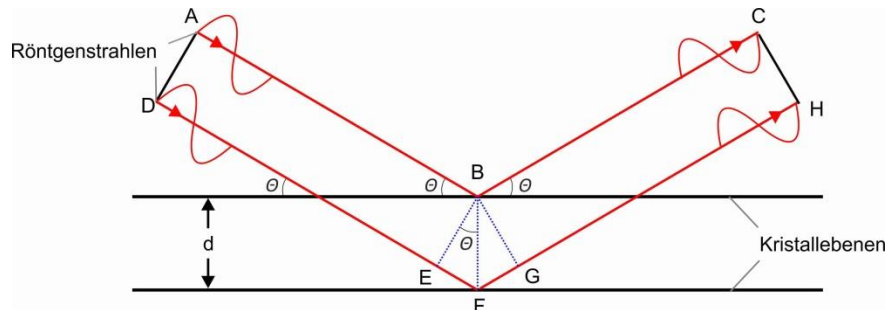


Abbildung 3.6: Skizze zur Ableitung der BRAGG-Gleichung, nach Lit.<sup>[102]</sup>.

Aus der Skizze wird ersichtlich, dass der Gangunterschied durch die Strecken EF und FG beschrieben werden kann, wobei diese gleich sind und in Abhängigkeit von Netzebenenabstand und Ein- bzw. Ausfallwinkel beschrieben werden können:

$$EF = FG = d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

Entspricht dieser Gangunterschied ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ( $n$  in Gleichung 3.2), so befinden sich die Wellen der sekundären Röntgenstrahlen in Phase und können konstruktiv interferieren.  $n$  beschreibt dabei die Beugungsordnung.

Betrachtet man nun Mesophasen, also die Anordnung von Molekülen und somit eine Vielzahl von Atomen (oder Zentren hoher Elektronendichte), so muss auch eine Vielzahl an Netzebenen betrachtet werden. Der Versatz der Ebenscharen führt hierbei dazu, dass die sekundären Wellen unterschiedliche Phasen aufweisen. Der Umstand, dass sekundäre Wellen nur dann konstruktiv interferieren können, wenn sie sich in der gleichen Phase befinden, führt dazu, dass in Abhängigkeit von der Symmetrie und den Gitterparametern einer Einheitszelle (bezogen auf Elektronendichteverteilung) im Idealfall eindeutige Beugungsmuster (bei orientierten Proben) oder zumindest Reflexlagen beobachtet werden können. Diese auf konstruktiver Interferenz beruhenden Phänomene werden auch BRAGG-Reflexe genannt, während destruktive Interferenz zu einer systematischen Auslöschung von Reflexen führt.

In Abbildung 3.7 sind einige typische Beugungsmuster orientierter Proben dargestellt, erste Informationen zum Phasentyp sind im Falle orientierter Proben bereits aus dem Beugungsmuster im Kleinwinkelbereich zugänglich. Reflexe im Kleinwinkelbereich liefern hierbei Informationen zu Orientierungs- und Positionsfernordnung, der Weitwinkelbereich zeichnet sich bei LC-Phasen in der Regel durch eine diffuse Streuung aus. Grund hierfür ist der fluide Charakter des Materials und damit verbundene nicht-einheitliche Molekülabstände.

Die Lage und Intensitäten der aufgezeichneten Reflexe im Kleinwinkelbereich, dh. die ermittelten  $d$ -Werte, beruhen dabei auf der Symmetrie und den Gitterparametern einer Elementarzelle - diese Informationen sind durch Indizierung der jeweiligen Reflexe zugänglich.

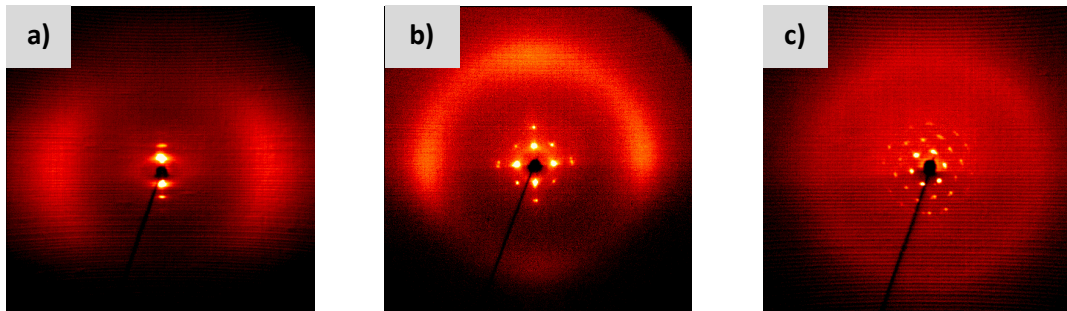


Abbildung 3.7: Typische Röntgenbeugungsmuster orientierter Proben einer: a) SmA-Phase. b)  $p4mm$ -Phase c)  $p6mm$ -Phase.

Im Idealfall ist so eine eindeutige Zuordnung einer Mesophase und somit die Bestimmung der jeweiligen, die zugrundeliegende Elementarzelle beschreibenden, Gitterparameter möglich. Die Symmetrie kann bei kolumnaren Mesophasen durch Ebenen-, bei 3D-Phasen durch Raumgruppen beschrieben werden. Natürlich handelt es sich auch bei kolumnaren Phasen um dreidimensionale Strukturen, allerdings weisen die Moleküle in die dritte Raumrichtung keine Positionsfernordnung auf.

Ebenen- und Raumgruppen lassen sich anhand des Verhältnisses der ermittelten  $d$ -Werte bestimmen, es gelten dabei die in Tabelle 3.1 dargestellten Bedingungen.

Tabelle 3.1: Verhältnis der  $d$ -Werte und Auslöschungsbedingungen für ausgewählte typische LC-Phasen.

Phasentyp	Verhältnis der $d$ -Werte ( $d_{10} : d_{11} : d_{20} \dots$ )	Ebenen- /Raumgruppe	Reflexionsbedingungen
Lamellar	$1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5} \dots$	-	keine
Quadratisch kolumnar	$1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{9}} \dots$ $\frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{10}} \dots^a$	$p4mm$ $p4gm$	keine $h0 = 2n; 0k = 2n$
Rechtwinklig kolumnar	$b$ $b$ $b$	$p2mm$ $p2gg$ $c2mm$	keine $h0 = 2n; 0k = 2n$ $hk: h + k = 2n$ $h0 = 2n; 0k = 2n$
Hexagonal kolumnar	$1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{7}} : \frac{1}{\sqrt{9}} : \frac{1}{\sqrt{12}} \dots$	$p6mm$	keine
Kubisch	$\frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{10}} \dots^c$ $\frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \frac{1}{\sqrt{14}} : \frac{1}{\sqrt{16}} : \frac{1}{\sqrt{20}} \dots^d$	$Im\bar{3}m$ $Ia\bar{3}d$	$h+k+l = 2n$ $h+k+l = 2n$ $hk0: h = 2n; 0kl: k = 2n; h0l: l = 2n; hh0:$ $2h+l = 4n; h00: h = 4n; 0k0: k = 4n;$ $00l: l = 4n$

<sup>a</sup>  $d_{11} : d_{20} : d_{21} : d_{22} : d_{31} \dots$  (aufgrund der Auslöschungsbedingungen). <sup>b</sup> die  $d$ -Werte in rechtwinkligen kolumnaren Phasen sind abhängig von den Gitterparametern  $a$  und  $b$  und stehen daher in keinem einfachen Verhältnis zueinander. <sup>c</sup>  $d_{110} : d_{200} : d_{211} : d_{220} : d_{310} \dots$  (aufgrund der Auslöschungsbedingungen). <sup>d</sup>  $d_{211} : d_{220} : d_{321} : d_{400} : d_{420} \dots$  (aufgrund der Auslöschungsbedingungen).



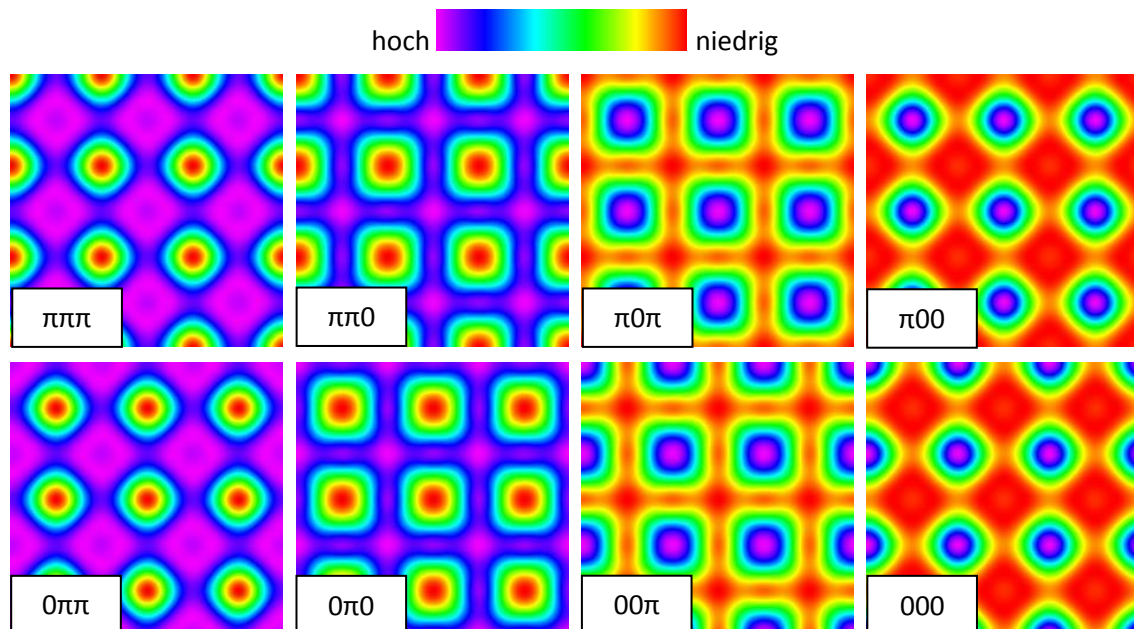
Anhand der Lage und Intensität der Reflexe können nun nach Gleichung 3.4 Elektronendichtekarten rekonstruiert werden.

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h,k,l} F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

Die Elektronendichte  $\rho(x, y, z)$  ist hierbei abhängig von den Intensitäten  $i$  und den Strukturfaktoren  $F_{hkl}$ , welcher ihrerseits von der zugrundeliegenden Phase  $\varphi_{hkl}$  und Intensität der einzelnen Reflexe abhängen.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\varphi_{hkl}) \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

Die Intensitäten sind bei den XRD-Messungen direkt zugänglich - es handelt sich hierbei im Grunde um die Amplituden der interferierenden Wellen. Die Phase kann im zentrosymmetrischen Fall, der bei allen in dieser Arbeit betrachteten Mesophasen vorliegt, die Werte  $\pi$  oder 0 annehmen, diese Information geht jedoch verloren und ist nicht messbar („Phasenproblem“). Dies führt dazu, dass nicht die „eine“, also die korrekte Elektronendichtekarte berechnet werden kann, sondern eine Vielzahl. Da mit jedem berücksichtigten Reflex, dem zwei verschiedene Phasen zugrunde liegen, die Anzahl der berechneten Elektronendichtekarten steigt ( $2^n$  bei  $n$  Reflexen), werden in der Regel die drei intensivsten Reflexe gewählt. Wie in Abbildung 3.8 dargestellt, resultieren daraus am Beispiel einer quadratisch kolumnaren Mesophase mit Ebenengruppe  $p4mm$  acht Elektronendichtekarten, aus denen die „korrekte“ ausgewählt werden muss.

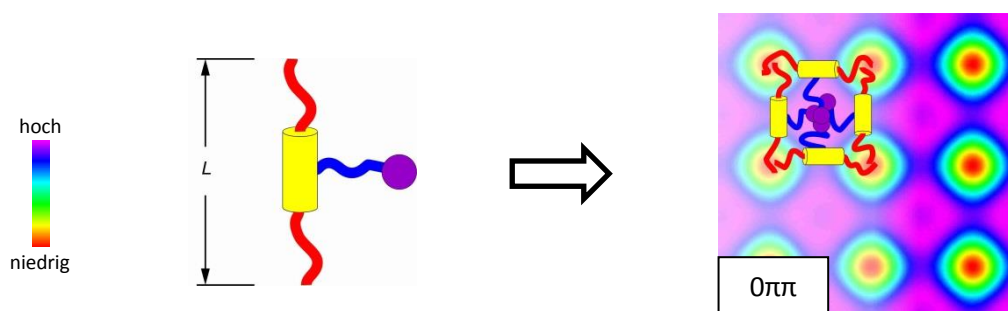


**Abbildung 3.8:** Berechnete Elektronendichtekarten für eine quadratisch kolumnare Phase mit  $p4mm$ -Symmetrie mit drei Reflexen.

Offensichtlich ist, dass die Elektronendichtekarten, bei denen dem ersten Reflex die Phase  $\pi$  (obere Reihe) und die, denen die Phase 0 zugeordnet wurden (untere Reihe), nahezu identisch sind. Die Anzahl der tatsächlich zur Auswahl stehenden Elektronendichtekarten kann somit halbiert und auf die untere Reihe reduziert werden.

Die weitere Eingrenzung erfolgt durch Berücksichtigung der Natur der Mesogene - einerseits die Geometrie und andererseits die Elektronendichteverteilung innerhalb des Moleküls. Abbildung 3.9 zeigt ein T-förmiges faciales Polyphil, welches entsprechend der Elektronendichteverteilung im Molekül schematisch analog des Farbcodes der Elektronendichtekarten aus Abbildung 3.8 eingefärbt ist. Die geringste Elektronendichte liegt hierbei im Bereich der terminalen Alkylketten vor (rot), gefolgt vom starren aromatischen System (gelb). Eine hohe bis sehr hohe Elektronendichte weist dagegen die faciale polare Gruppe auf (blau, violett).

Die in Abbildung 3.8 dargestellten Elektronendichtekarten geben jeweils einen Ausschnitt von  $3a-3a$  wieder - da der ermittelte Gitterparameter  $a$  in der Größenordnung der Moleküllänge  $L$  liegt, müssen die rigiden aromatischen Systeme senkrecht und waagrecht zwischen den Bereichen niedriger Elektronendichte liegen und diese miteinander verbinden. Diese Bereiche müssen sich zudem durch eine verhältnismäßig niedrige Elektronendichte auszeichnen, die dennoch über der von den Alkylkettendomänen liegt. Die Phasenkombinationen  $0\pi 0$  und  $00\pi$  können somit ausgeschlossen werden. Zur Auswahl stehen nun also noch die Phasenkombinationen  $0\pi\pi$  und  $000$ . Die rekonstruierten Elektronendichtekarten beruhen auf den röntgenografischen Untersuchungen der im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch betrachteten Verbindung **A.10-5** - ein faciales Polyphil mit starrem *p*-Terphenyl-Grundgerüst, welches in den terminalen Positionen mit Decylketten und lateral über einen Spacer aus fünf EO-Einheiten mit einer Diolfunktion verknüpft ist. Die daraus resultierenden Volumenanteile der polaren Segmente (36%, hohe bis sehr hohe Elektronendichte) und der Alkylketten (41%, niedrige Elektronendichte) müssen sich auch in der Elektronendichte widerspiegeln. Insbesondere der hohe Anteil an Bereichen sehr hoher Elektronendichte wird durch die Elektronendichtekarte der Phasenkombination  $000$  nicht ausreichend berücksichtigt, sie kann daher ausgeschlossen werden. Abbildung 3.9 zeigt, dass die sinnvollste Anordnung der Moleküle darin besteht, dass annähernd quadratische Domänen hoher Elektronendichte durch die polaren Gruppen gebildet werden, während die aromatischen Systeme auf den Kanten dieser Quadrate liegen. Die Alkylketten sind dann in den Bereichen niedrigster Elektronendichte an den Ecken der Quadrate segregiert. Die Elektronendichtekarte der Phasenkombination  $0\pi\pi$  spiegelt somit die Anordnung der T-förmigen facialen Polyphile in einer  $p4mm$ -Phase am realistischsten wieder<sup>f</sup>.



**Abbildung 3.9:** Links: Schematische Darstellung eines T-förmigen facialen Polyphils, gefärbt entsprechend der Elektronendichte. Rechts: Anordnung der Moleküle mit  $p4mm$ -Phase in der Elektronendichtekarte mit der Phasenkombination  $0\pi\pi$ .

<sup>f</sup> Die so gewählte Elektronendichtekarte kann anschließend unter Berücksichtigung weiterer Reflexe noch verfeinert werden.

### 3.4 Molekülgeometrie

Moleküllängen und weitere allgemeine Abmessungen wurden mit Hilfe von maßstabsgerechten CPK-Modellen der Firma HARVARD APPARATUS bestimmt.

Die Volumina von Molekülen und einzelnen Fragmenten wurden nach dem Inkrementsystem von IMMERZI und PERINI<sup>[103]</sup> berechnet. Da sich die so berechneten Volumina auf den kristallinen Zustand beziehen, wurde mit einem nach Gleichung 3.6 berechneten Korrekturfaktor von 1.12 gearbeitet.

$$V_{Mol}(LC) = \frac{0.7}{0.5 \cdot (0.55 + 0.7)} \cdot V_{Mol}(Cr) = 1.12 \cdot V_{Mol}(Cr) \quad \text{(Gleichung 3.6)}$$

Dieser berücksichtigt die geringere Packung in flüssigkristallinen Materialien, 0.55 entspricht hierbei dem durchschnittlichen Packungskoeffizienten einer Flüssigkeit, 0.7 dem eines Kristalls. Als Packungskoeffizient im flüssigkristallinen Zustand wird der Mittelwert angenommen.

Die grafische Konstruktion von Modellen der Mesophasen sowie einzelner Moleküle erfolgte im Wesentlichen mit den Softwarepaketen *Corel Draw X7* von COREL CORPORATIONS, *ChemOffice 2004* von CAMBRIDGESOFT und *PyMol v1.7.4* von SCHRÖDINGER.

## 4 Eigenschaften der Polyphile - das Mesophasenverhalten

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die bei Temperaturänderung beobachteten Phasen und deren Übergänge diskutiert, die in diesem Abschnitt betrachteten Moleküle sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Der erste Teil behandelt dabei *p*-Terphenyl-basierte Polyphile (**A.m-n**), welche in lateraler Position über einen Ethylenoxidspacer mit einer Diol-Gruppe und in den terminalen Positionen symmetrisch mit Alkyloxygruppen substituiert sind. Dabei werden sowohl die Länge des EO-Spacers als auch die der Alkylketten variiert. Im zweiten Teil werden die Verbindungen **B.n** betrachtet, welche sich durch unterschiedliche terminale Alkyloxygruppen auszeichnen und somit als unsymmetrische *p*-Terphenyl-basierte Amphiphile bezeichnet werden. Abschnitt drei beinhaltet die Diskussion von symmetrischen Amphiphilen **C.m-x**, die strukturell große Ähnlichkeit zu den vorherigen Molekülen aufweisen, bei denen die Diol-Gruppe jedoch durch eine Carbonsäure oder durch über eine Amidbindung gebundene Diole und Tetraole ersetzt wurde. Im vierten Abschnitt werden schließlich die Verbindungen **D.n-x** und **E.x** betrachtet, welche sich durch Variation des aromatischen Systems unterscheiden.

Es folgt schließlich die Betrachtung binärer Systeme hinsichtlich neuer induzierter Mesophasen bei Zugabe eines zweiten Amphiphils oder auch Wasser (lyotrope Mesophasen).

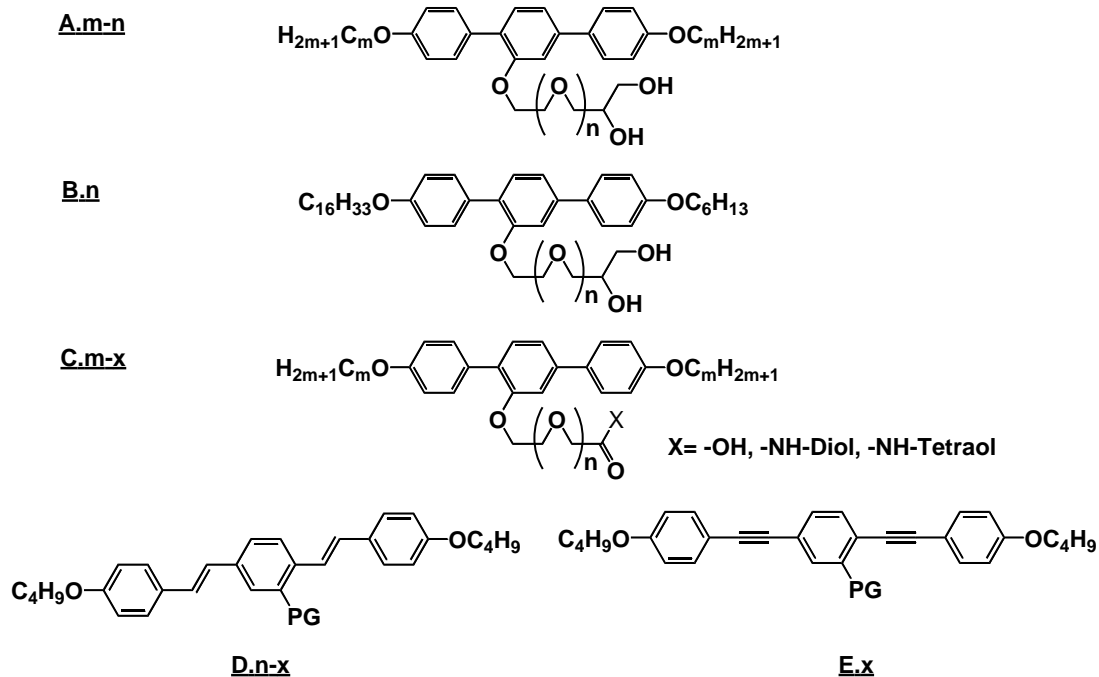


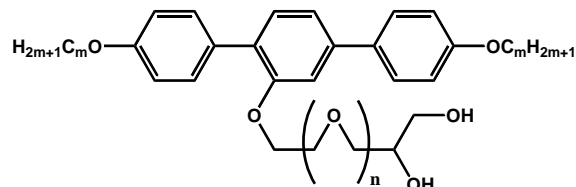
Abbildung 4.1: Übersicht über die in diesem Kapitel betrachteten Verbindungen.

## 4.1 Verbindungen A.m-n mit symmetrischer Alkylkettenverteilung

Die Verbindungen der Reihe **A.m-n** weisen eine große Mesophasenvielfalt auf. Die jeweiligen Phasensequenzen, sowie die bestimmten Phasenumwandlungsenthalpien und -temperaturen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, es folgt die Beschreibung der einzelnen auftretenden Mesophasen und schließlich die Gesamtbetrachtung dieser Verbindungsreihe.

**Tabelle 4.1.** Übersicht über das Mesophasenverhalten der Verbindungsreihe **A.m-n**.

Phasenumwandlungstemperaturen (Peak) und -enthalpien wurden, soweit nicht anders angegeben, der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve der DSC-Messung (Kühlrate: 10 K·min<sup>-1</sup>) entnommen.



Verb.	m	n	Phasenumwandlungen Heizen (T/°C) ΔH/kJ·mol <sup>-1</sup>		Phasenumwandlungen Kühlen (T/°C) ΔH/kJ·mol <sup>-1</sup>		Gitter- parameter (nm)
A.4-2	4	2	Cr 65 Iso 17.7		Iso 42 Cr 16.5		
A.4-3	4	3	Cr1 45 Iso 16.8		Iso 40 Cr2 19 Cr1 0.1 13.9		
A.4-4	4	4	Cr 37 Iso 6.6		Iso 18 Cr 1.4		
A.6-0	6	0	Cr 110 Iso 15.7		Iso 79 Cr 9.8		
A.6-1	6	1	Cr 66 Iso 16.5		Iso 48 Cr 15.3		
A.6-2	6	2	Cr 44 Iso 15.8		Iso (36 M <sub>a</sub> <sup>①</sup> ) 10 Cr n.b. 9.0		
A.6-3	6	3	Cr 32 M 37 Col <sub>squ</sub> / p4mm 47 Iso 13.3 0.8 1.8		Iso 43 Col <sub>squ</sub> / p4mm 32 M 1 Cr 2.1 0.2 8.9		a <sub>p4mm</sub> = 3.17
A.6-4	6	4	Cr 23 Col <sub>squ</sub> / p4mm 45 Iso <sup>②</sup> 12.4 1.7		Iso 43 Col <sub>squ</sub> / p4mm <sup>②</sup> 1.9		a <sub>p4mm</sub> = 3.28
A.8-0	8	0	Cr1 97 Cr2 121 SmA 131 Iso 16.2 25.8 5.7		Iso 129 SmA 80 Cr1 5.9 6.5		d <sub>Sm</sub> = 2.94
A.8-1	8	1	Cr 89 SmA 94 Iso 46.5 1.6		Iso 93 SmA 46 M 33 Cr 1.2 0.6 11.5		d <sub>Sm</sub> = 3.00
A.8-2	8	2	Cr 28 Col <sub>rec</sub> / p2gg 56 M 58 Iso 13.5 0.3 1.3		Iso 54 Col <sub>rec</sub> / p2gg -4 Cr 1.7 1.7		a <sub>p2gg</sub> = 4.32 b <sub>p2gg</sub> = 7.60
A.8-3	8	3	Cr 34 Col <sub>squ</sub> / p4mm 36 Iso 0.2 0.2		Iso 31 Col <sub>squ</sub> / p4mm 0.4		a <sub>p4mm</sub> = 3.34
A.8-4	8	4	Cr 25 Col <sub>squ</sub> / p4mm 54 Iso <sup>③</sup> 1.3 1.9		Iso 49 Col <sub>squ</sub> / p4mm 24 Iso <sup>③</sup> 1.6 0.1		a <sub>p4mm</sub> = 3.61
A.8-5	8	5	Cr 16 Col <sub>squ</sub> / p4mm 56 Iso <sup>③</sup> 17.5 3.4		Iso 54 M 50 Col <sub>squ</sub> / p4mm <sup>③</sup> 1.7 1.0		a <sub>p4mm</sub> = 3.63
A.8-6	8	6	Col <sub>squ</sub> / p4mm 44 M 52 Iso 1.2 1.7		Iso 51 M 40 Col <sub>squ</sub> / p4mm 0.9 2.0		a <sub>p4mm</sub> = 3.70
A.8-7	8	7	Col <sub>squ</sub> / p4mm 37 M 45 Iso 0.6 0.9		Iso 42 M 35 Col <sub>squ</sub> / p4mm 0.8 0.6		a <sub>p4mm</sub> = 3.70
A.10-2	10	2	Cr 28 Col <sub>rec</sub> / p2gg 42 SmA 86 Iso 15.1 1.0 1.5		Iso 84 SmA 37 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.5 0.9		d <sub>Sm</sub> = 3.24 a <sub>p2gg</sub> = 4.65 b <sub>p2gg</sub> = 8.20
A.10-3	10	3	Cr 17 Col <sub>rec</sub> / p2gg 57 Iso 22.6 2.0		Iso 53 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.9		a <sub>p2gg</sub> = 4.81 b <sub>p2gg</sub> = 8.37
A.10-4	10	4	Cr 29 Col <sub>squ</sub> / p4gm 50 M 53 Iso 0.5 0.5 0.4		Iso 53 M 48 Col <sub>squ</sub> / p4gm 0.1 0.5		a <sub>p4gm</sub> = 8.31
A.10-5	10	5	Cr 25 Col <sub>squ</sub> / p4mm 53 Iso 5.6 15.5		Iso 51 Col <sub>squ</sub> / p4mm 24 Cr 15.2 2.4		a <sub>p4mm</sub> = 3.86
A.10-6	10	6	Col <sub>squ</sub> / p4mm 55 M 59 Iso 0.6 2.3		Iso 58 M 53 Col <sub>squ</sub> / p4mm 1.6 1.3		a <sub>p4mm</sub> = 4.14
A.10-7	10	7	Col <sub>squ</sub> / p4mm 58 M 64 Iso 0.4 4.3		Iso 63 M 56 Col <sub>squ</sub> / p4mm 4.2 0.2		
A.11-3	11	3	Cr 43 Col <sub>rec</sub> / p2gg 53 SmA 61 Iso 5.2 46.0 2.1		Iso 57 Col <sub>rec</sub> / p2gg + SmA -7 Cr 2.1 18.9		d <sub>Sm</sub> = 3.45 a <sub>p2gg</sub> = 4.79 b <sub>p2gg</sub> = 8.34
A.11-4	11	4	Cr 46 Col <sub>rec</sub> / c2mm 50 3D-Tet 62 Iso 40.0 1.6 1.2		Iso 59 3D-Tet 52 Col <sub>rec</sub> / c2mm 40 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.0 0.1 0.2 Col <sub>rec</sub> / p2gg 20 M1 13 M2 0.4 0.2		a <sub>p2gg</sub> = 4.90 b <sub>p2gg</sub> = 8.75 a <sub>c2mm</sub> = 15.00 b <sub>c2mm</sub> = 7.79 a <sub>3D-Tet</sub> = 7.46 c <sub>3D-Tet</sub> = 7.73

Verb.	m	n	Phasenumwandlungen Heizen (T/°C) $\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$			Phasenumwandlungen Kühlen (T/°C) $\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$			Gitter- parameter (nm)
A.11-5	11	5	Cr 29 M 42 Col <sub>squ</sub> / p4gm 56 Iso <sup>③</sup> 25.2 28.8 9.7			Iso 54 Col <sub>squ</sub> / p4gm 18 M -3 Cr <sup>③</sup> 2.6 19.0 20.2			$a_{p4gm} = 8.74$
A.11-6	11	6	Cr 23 Col <sub>squ</sub> / p4mm 64 Iso 14.3 1.5			Iso 64 Col <sub>squ</sub> / p4mm 23 Cr 1.3 19.8			$a_{p4mm} = 4.12$
A.11-7	11	7	Cr 35 Col <sub>squ</sub> / p4mm 60 Iso 35.1 3.3			Iso 58 Col <sub>squ</sub> / p4mm -7 Cr 3.4 27.3			$a_{p4mm} = 4.18$
A.12-3	12	3	Cr 55 M 60 SmA 83 Iso <sup>③</sup> 49.2 1.1 1.2			Iso 81 SmA 57 M <sup>③</sup> 1.2 1.4			$d_{Sm} = 3.60$
A.12-4	12	4	Cr1 41 Cr2 48 Col <sub>rec</sub> / p2gg 63 Iso 5.2 52.1 2.4			Iso 61 Col <sub>rec</sub> / p2gg 2.3			$a_{p2gg} = 5.13$ $b_{p2gg} = 8.99$
A.12-5	12	5	Cr 43 Col (p4gm+ c2mm) 55 3D-Tet 61 Iso 47.7 0.4 1.0 ⑥			Iso 60 3D-Tet 54 Col <sub>rec</sub> / c2mm 41 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.0 0.3 0.3 Col <sub>rec</sub> / p2gg 6 Cr 33.2 ⑦			$a_{p4gm} = 8.94$ $a_{p2gg} = 5.14$ $b_{p2gg} = 9.16$ $a_{c2mm} = 15.89$ $b_{c2mm} = 8.19$ $a_{3D-Tet} = 7.82$ $C_{3D-Tet} = 8.09$
A.12-6	12	6	Cr 37 Col <sub>squ</sub> / p4gm 56 Iso 36.3 2.2			Iso 54 Col <sub>squ</sub> / p4gm 7 Cr 1.9 31.6			$a_{p4gm} = 8.95$
A.12-7	12	7	Cr 26 M 36 Col <sub>squ</sub> / p4mm 60 M 73 Iso 31.9 3.3 0.9 2.4			Iso 71 M 58 Col <sub>squ</sub> / p4mm 2 Cr 1.8 1.5 34.4			$a_{p4mm} = 4.20$
A.12-8	12	8	Cr 25 M 35 Col <sub>squ</sub> / p4mm 62 Iso 38.5 10.4 4.8			Iso 60 Col <sub>squ</sub> / p4mm 4 Cr 4.3 36.1			$a_{p4mm} = 4.28$
A.13-4	13	4	Cr 59 Col <sub>rec</sub> / p2gg 69 Iso 66.8 2.6			Iso 67 Col <sub>rec</sub> / p2gg 11 Cr 2.6 41.4			$a_{p2gg} = 5.10$ $b_{p2gg} = 8.98$
A.13-5	13	5	Cr 50 Col <sub>rec</sub> / c2mm 54 3D-Tet 62 Iso 51.1 0.5 0.1 ④			Iso 53 3D-Tet 50 Col <sub>rec</sub> / c2mm 26 Col <sub>rec</sub> / p2gg 0.8 0.4 0.3 ⑦			$a_{p2gg} = 5.25$ $b_{p2gg} = 9.36$ $a_{c2mm} = 15.98$ $b_{c2mm} = 8.38$ $a_{3D-Tet} = 7.98$ $C_{3D-Tet} = 8.27$
A.13-6	13	6	Cr 38 Col <sub>squ</sub> / p4gm 55 Iso 51.0 1.8			Iso 53 Col <sub>squ</sub> / p4gm 20 Cr 1.8 48.9			$a_{p4gm} = 9.25$
A.13-7	13	7	Cr 43 Col <sub>squ</sub> / p4gm 53 Col <sub>squ</sub> / p4mm 65 Iso 37.6 0.7 2.3			Iso 63 Col <sub>squ</sub> / p4mm 50 Col <sub>squ</sub> / p4gm 20 Cr 2.3 0.7 49.3			$a_{p4gm} = 9.42$ $a_{p4mm} = 4.23$
A.13-8	13	8	Cr 44 Col <sub>squ</sub> / p4mm 66 Iso 45.7 4.1			Iso 65 Col <sub>squ</sub> / p4mm 14 Cr 4.0 47.0			$a_{p4mm} = 4.40$
A.14-4	14	4	Cr1 36 Cr2 63 SmA 80 Iso 6.0 74.7 1.7			Iso 79 SmA 28 Cr 1.8 58.8			$d_{Sm} = 3.75$
A.14-5	14	5	Cr 52 Col <sub>rec</sub> / p2gg 64 Iso 60.0 2.2			Iso 62 Col <sub>rec</sub> / p2gg 21 Cr 2.2 55.5			$a_{p2gg} = 5.42$ $b_{p2gg} = 9.48$
A.14-6	14	6	Cr 44 Col <sub>rec</sub> / p2gg 47 Col <sub>rec</sub> / c2mm 58.6 1.9 Col <sub>rec</sub> / c2mm 54 Col <sub>squ</sub> / p4gm 66 <sup>⑥</sup> 3D-Tet 69 Iso 0.1 0.0 2.1 ⑥			Iso 67 3D-Tet 60 <sup>⑥</sup> Col <sub>squ</sub> / p4gm 42 Col <sub>rec</sub> / c2mm 1.7 0.0 0.2 Col <sub>rec</sub> / c2mm 32 Col <sub>rec</sub> / p2gg 21 Cr 0.2 43.0 ⑦			$a_{p4gm} = 9.55$ $a_{p2gg} = 5.50$ $b_{p2gg} = 9.78$ $a_{c2mm} = 16.92$ $b_{c2mm} = 8.74$ $a_{3D-Tet} = 8.22$ $C_{3D-Tet} = 8.50$
A.14-7	14	7	Cr 36 M 41 Col <sub>squ</sub> / p4gm 66 Iso 49.6 3.6 2.7			Iso 63 Col <sub>squ</sub> / p4gm 19 Cr 2.6 46.6			$a_{p4gm} = 9.55$
A.14-8	14	8	Cr 37 M 45 Col <sub>squ</sub> / p4mm 67 Iso 40.0 7.1 3.3			Iso 65 Col <sub>squ</sub> / p4mm 19 Cr 3.3 49.0			$a_{p4mm} = 4.51$
A.16-4	16	4	Cr 65 SmA 75 Iso 74.3 2.1			Iso 75 SmA 38 Cr 1.8 69.6			$d_{Sm} = 3.88$
A.16-5	16	5	Cr 60 SmA 72 Iso 79.5 1.6			Iso 71 SmA 35 Cr 1.5 68.7			$d_{Sm} = 3.92$
A.16-6	16	6	Cr 53 Col <sub>rec</sub> / p2gg 56 Iso 55.1 0.9			Iso 51 Col <sub>rec</sub> / p2gg 29 Cr 0.4 58.0			$a_{p2gg} = 5.72$ $b_{p2gg} = 10.48$
A.16-7	16	7	Cr 49 3D-Tet 60 Iso 38.8 1.6 ⑥			Iso 59 3D-Tet 44 Col <sub>rec</sub> / c2mm 40 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.4 0.1 0.5 Col <sub>rec</sub> / p2gg 30 Cr 58.9 ⑦			$a_{p2gg} = 5.93$ $b_{p2gg} = 10.67$ $a_{c2mm} = 17.50$ $b_{c2mm} = 9.21$ $a_{3D-Tet} = 8.64$ $C_{3D-Tet} = 8.97$
A.16-8	16	8	Cr 48 Col <sub>squ</sub> / p4gm 66 Iso 29.6 2.9			Iso 64 Col <sub>squ</sub> / p4gm 28 Cr 2.9 60.7			$a_{p4gm} = 9.98$

① Polarisationsmikroskopisch bestimmt, nicht im DSC sichtbar. ② 3. Heiz- bzw. Kühlkurve. ③ 1. Heiz- bzw. Kühlkurve. ④ 2. Heizkurve bei 5 K·min<sup>-1</sup>. ⑤ 2. Kühlkurve bei 20 K·min<sup>-1</sup>. ⑥ 1. Heizkurve bei 5 K·min<sup>-1</sup>. ⑦ Die Werten entstammen der 1. Kühlkurve bei 5 K·min<sup>-1</sup>. ⑧ aus SAXS-Messungen. CrX – nicht bestimmte kristalline Phase, M<sub>o</sub> - es handelt sich hierbei u.a. um eine Variation einer 3D-Hex-Phase mit nicht-hexagonaler Anordnung der polaren Säulen. Nach ersten XRD-Untersuchungen koexistiert diese mit anderen, momentan nicht bestimmbar, LC-Phasen, sonstige MX – nicht bestimmbar LC-Phasen.

#### 4.1.1 Die SmA-Phase - Schichten

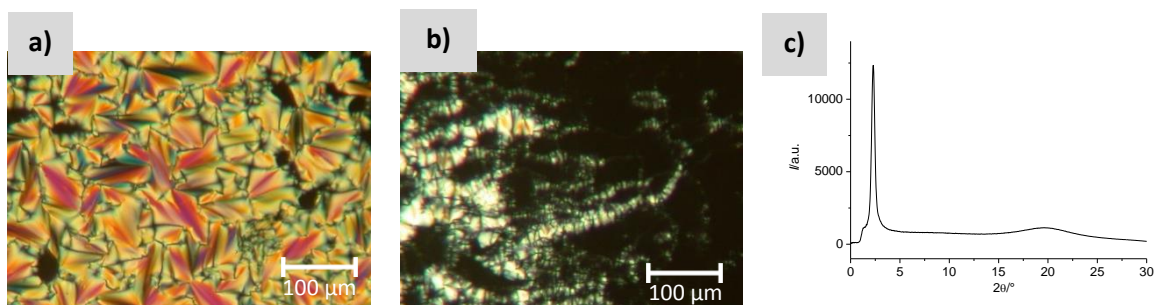
Bei der SmA-Phase handelt es sich um eine Schichtstruktur, bei der die Moleküle innerhalb einer Schicht ungeordnet vorliegen, die Moleküllängsachse jedoch im Mittel senkrecht zur Schichtebene orientiert ist. Tabelle 4.2 liefert einen Überblick über die Verbindungen dieser Reihe mit SmA-Mesophase inklusive der dazugehörigen experimentell bestimmten Schichtabstände.

**Tabelle 4.2.** Übersicht über die Moleküllängen ( $L_{Mol}$  in nm), Gitterparameter (Schichtabstand  $d$  in nm) und Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine thermotrope SmA-Phase ausbilden<sup>5</sup>.

Verbindung	Moleküllänge $L_{Mol}$ in nm	Gitterparameter $d$ in nm	$d/L_{Mol}$	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
<b>A.8-0</b>	3.60	2.94	0.82	0.11	0.47	0.42
<b>A.8-1</b>	3.60	3.00	0.83	0.17	0.44	0.39
<b>A.10-2</b>	4.10	3.24	0.79	0.20	0.47	0.33
<b>A.11-3</b>	4.35	3.45	0.79	0.23	0.47	0.30
<b>A.12-3</b>	4.60	3.47	0.75	0.22	0.49	0.29
<b>A.14-4</b>	5.10	3.75	0.74	0.24	0.51	0.25
<b>A.16-4</b>	5.60	3.88	0.69	0.22	0.54	0.24
<b>A.16-5</b>	5.60	3.92	0.70	0.25	0.52	0.23

Allen Verbindungen ist gemein, dass die Volumina der flexiblen Alkylsegmente zwischen 44 % und 54 % des Gesamtmolekülvolumens ausmachen, während die Volumina der polaren Segmente im Bereich 11 % bis maximal 25 % Anteil am Gesamtvolumen liegen. Die Triebkraft zur Ausbildung der Schichten scheint also lediglich im Segregationbestreben der flexiblen Alkylsegmente zu liegen, während der Einfluß der polaren Segmente noch nicht ausreicht, um ebenfalls zu segregieren.

Bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen lässt sich die in Abbildung 4.2a dargestellte typische Fächertextur beobachten - ein klares Indiz für eine smektische Phase. Diese können nochmals in Bezug auf die Orientierung der Moleküle innerhalb der Schichten unterschieden werden, die in Abbildung 4.2b dargestellte „Oily Streaks“-Textur belegt hierbei eine homöotrope Orientierung, es muss sich somit um eine SmA-Phase handeln, bei der die Moleküllängsachsen im Durchschnitt senkrecht zur Schichtebene orientiert sind.

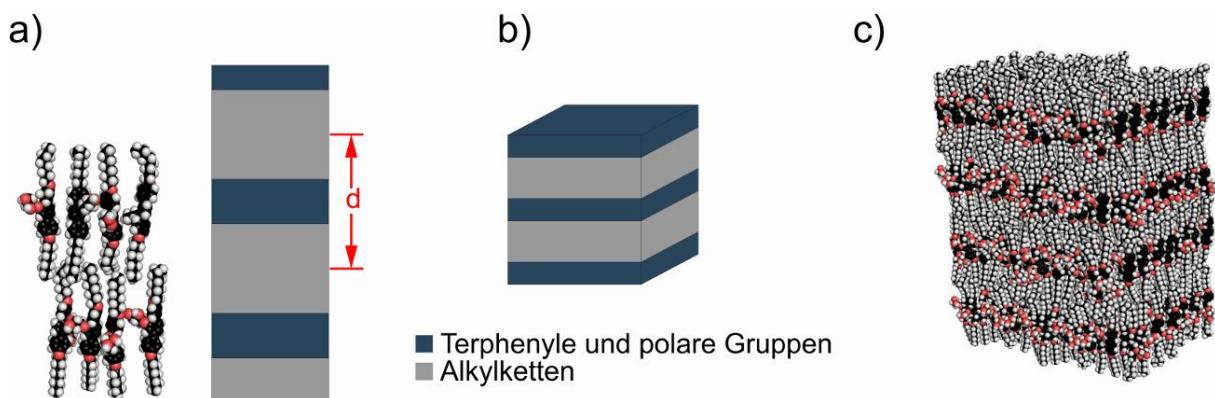


**Abbildung 4.2:** a) Fächertextur der SmA-Phase von **A.16-4** bei 65 °C (planare Orientierung). b) „Oily Streaks“-Textur der SmA-Phase von **A.16-4** bei 65 °C (homöotrope Orientierung). c) 2 $\theta$ -Scan (WW) von **A.16-4** bei 70 °C.

<sup>5</sup> Die phenolischen Sauerstoffatome der Etherbindungen (zum lateralen polaren Segment, sowie zu den beiden terminalen Alkylketten) werden hier und in allen folgenden Fällen dem aromatischen System zugeschrieben. Alle drei Sauerstoffvolumina sind somit Bestandteil des Volumenanteils des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ).

Die röntgenografischen Untersuchungen liefern das in Abbildung 4.2c dargestellte Diffraktogramm, deutlich sichtbar ist der Schichtreflex im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich. Der Schichtreflex bestätigt hierbei die smektische Phase, während die diffuse Weitwinkelstreuung als Beleg eines flüssigkristallinen Zustandes angesehen werden kann. Das Fehlen von Schichtreflexen höherer Ordnung belegt eine Schichtstruktur mit diffusen Grenzflächen. Die Abwesenheit einer diffusen Streuung im Klein- und mittleren Winkelbereich belegt zudem, dass die polaren Gruppen gemischt mit den Terphenylen, dh. nicht in ungeordneten separaten Domänen vorliegen, wie es bei einer  $SmA^+$ -Phase (oder auch  $SmA_{fm}$ ) der Fall wäre. Auf eine  $SmA$ -Phase kann somit durch Kombination der Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen und röntgenografischen Untersuchungen geschlossen werden.

Ein mögliches Modell der  $SmA$ -Phase ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Hier liegen aus den Alkylketten gebildete Schichten mit solchen aus den rigiden Systemen (und den polaren Gruppen) alternierend vor. Die CPK-Modelle in Abbildung 4.3a verdeutlichen, dass der Schichtabstand  $d$  mit der Moleküllänge korreliert. Vergleicht man die Moleküllängen  $L$  mit den ermittelten Schichtabständen  $d$ , so liegen die ermittelten  $d/L_{Mol}$ -Werte im Bereich 0.7 bis 0.8 (s. Tabelle 4.2) - ein Indiz dafür, dass die Alkylketten konformativ ungeordnet und/oder teilweise interkaliert vorliegen müssen. Dies ergibt Sinn, da die gemischte Organisation der Terphenyle und der lateralen polaren Ketten zu einem vergrößertem Querschnitt dieser Segmente führt, welcher durch konformative Unordnung oder Interkalation in den Schichten der Alkylketten ausgeglichen werden muss.



**Abbildung 4.3:** Die  $SmA$ -Phase. a) 2D-Modell, links mit CPK-Modellen der Verbindung **A.8-0**, rechts schematisch mit eingezeichnetem Schichtabstand  $d$ . b) 3D-Modell der  $SmA$ -Phase. c) 3D-Darstellung der  $SmA$ -Phase der Verbindung **A.8-0** mit CPK-Modellen.

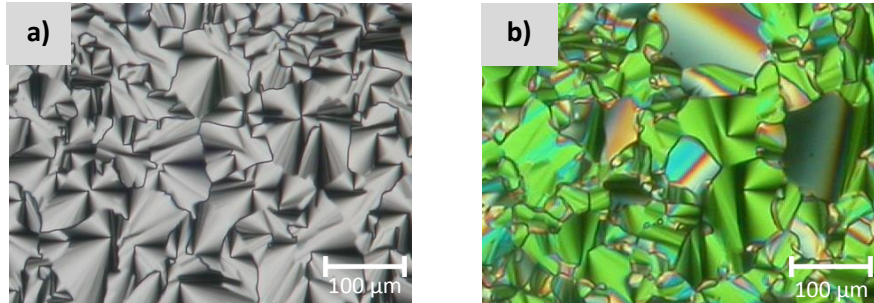
Aus dem 2D-Modell lässt sich nun das in Abbildung 4.3b dargestellte 3D-Modell der  $SmA$ -Phase ableiten - die in einer Ebene alternierenden Schichten aus aromatischen Grundkörpern (und polaren Gruppen) und der Alkylketten werden einfach in Raumrichtung fortgesetzt. Eine etwas weniger schematische Vorstellung liefert das in Abbildung 4.3c dargestellte Modell, bei welchem die  $SmA$ -Phase aus einer Vielzahl von **A.8-0**-Molekülen im CPK-Modell gebildet wurde.

#### 4.1.2 Die $p2gg$ -Phase - Trapezoide

Wird der Volumenanteil der polaren Gruppe weiter erhöht, so wird statt der bisher beobachteten Schichtstrukturen zuerst die hier beschriebene rechteckig kolumnare Mesophase mit  $p2gg$ -Symmetrie gebildet. Sie zeichnet sich in den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen durch die

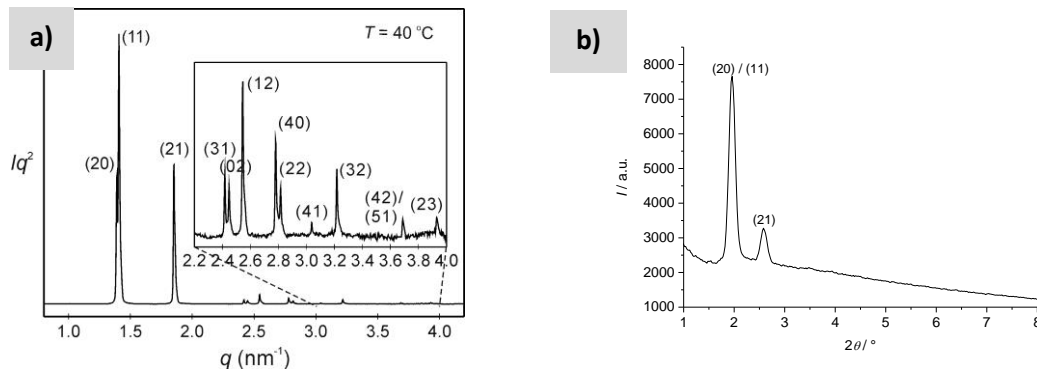


in Abbildung 4.4a dargestellten sphärolitischen Texturen aus. Beiden hier gezeigten Texturaufnahmen ist gemein, dass keine optisch isotropen Bereiche feststellbar sind, dunkle Bereiche werden bei Rotation der Probe doppelbrechend. Es kann somit anhand der Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop bereits auf eine biaxiale kolumnare Mesophase geschlossen werden.



**Abbildung 4.4:** Texturen der  $p2gg$ -Phase a) der Verbindung **A.13-4** bei 67 °C. b) der Verbindung **A.8-2** bei 36 °C.

Die röntgenografischen Untersuchungen mit Strahlung aus Synchrotronquelle lieferten nun das in Abbildung 4.5a dargestellte Diffraktogramm, das auf der Basis eines  $p2gg$ -Gitters indiziert werden kann.

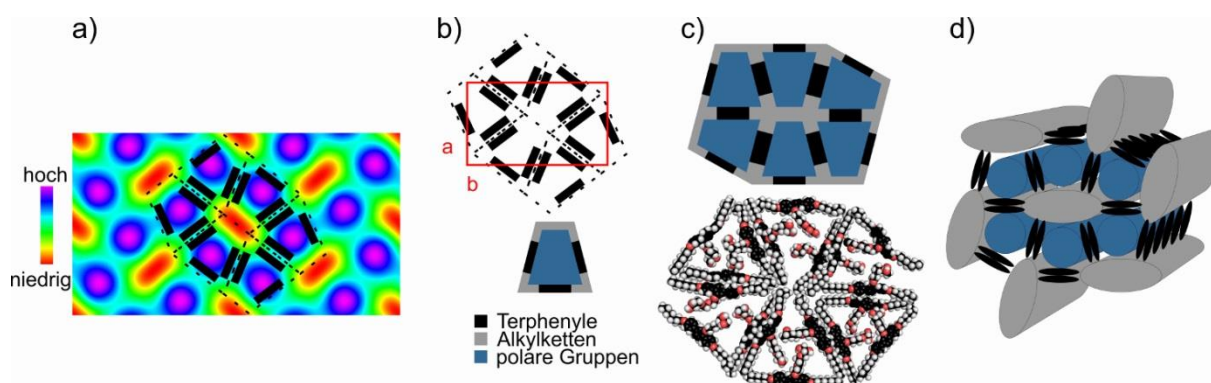


**Abbildung 4.5:** SAXS-Diffraktogramme der  $p2gg$ -Phase der Verbindung **A.12-3** bei 40 °C a) mit Röntgenstrahlung aus Synchrotronquelle<sup>[104]</sup>. b) mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung am vor-Ort-Diffraktometer.

Abbildung 4.5b zeigt das am vor Ort vorhandenen Diffraktometer (s. Kapitel 3.3, Seite 40) aufgenommene Diffraktogramm, bei dem die (20)- und (11)-Reflexe nicht separiert vorliegen. Der Abgleich mit den Synchrotron-Ergebnissen erlaubte es nun, dass alle gleichartigen Diffraktogramme aus vor-Ort-Messungen ebenfalls als  $p2gg$ -Phase indiziert werden konnten, um so auch aus den weniger gut aufgelösten Diffraktogrammen und ohne Synchrotronquelle die entsprechenden Gitterparameter ableiten zu können.

Mit Hilfe der aus den Daten der Synchrotron-XRD-Messungen rekonstruierten Elektronendichtekarten kann nun, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, unter Berücksichtigung der Molekülparameter (Elektronendichteverteilung im Molekül und Molekülgeometrie) ein 2D- und schließlich 3D-Modell der Mesophase entwickelt werden. Abbildung 4.6a zeigt hierbei eine rekonstruierte Elektronendichtekarte - gut zu erkennen sind Bereiche hoher (blau-violett), langgestreckte Bereiche niedriger (gelb-rot) und dazwischen Bereiche mittlerer (grün) Elektronendichte. Betrachtet man ein Einzelmolekül, so werden diese drei Grade der

Elektronendichte wie folgt gefunden: die höchste Elektronendichte befindet sich im Bereich der polaren Gruppen, in erster Linie aufgrund einer Vielzahl von Sauerstoffatomen. Eine mittlere Elektronendichte ist dem aromatischen System zuzuschreiben, während die Alkylgruppen die geringste Elektronendichte aufweisen. Wendet man dies nun auf die Elektronendichtekarte der gebildeten Mesophase an, so wird die Lage der Terphenyle (schwarze Balken) im grünen Bereich klar. Diese bilden dabei eine trapezoide Form und liegen auf drei der vier Kanten (Abbildung 4.6b oben). Sie umschließen jeweils einen Bereich hoher Elektronendichte, welcher durch die polaren Gruppen ausgefüllt wird und werden wiederum durch Bereiche niedriger Elektronendichte (dh. in Domänen segregierte Alkylketten) verbunden bzw. zusammengehalten.



**Abbildung 4.6:** Entwicklung eines Modells der  $p2gg$ -Phase. a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte<sup>[104]</sup> mit eingezeichneten aromatischen Grundkörpern (schwarz). b) Darstellung einer Elementarzelle. c) 2D-Modell, oben: schematisch, unten: am Beispiel der Verbindung **A.8-2** mit einzelnen CPK-Modellen. d) 3D-Modell.

Eine Besonderheit ist, dass bei der trapezoiden Grundform (Abbildung 4.6b unten) nur drei der vier Kanten von den rigiden aromatischen Systemen gebildet werden. Die vierte Kante wird durch eine ausgedehnte Domäne von Alkylketten gebildet. Das hier dargestellte Trapez kann daher im weitesten Sinn auch als ein an einer Spitze aufgeweitetes Dreieck aufgefasst werden. Verknüpft man nun die in Abbildung 4.6b dargestellte Lage der Aromaten in einer Elementarzelle mit der schematischen Darstellung der Grundform, so gelangt man zum in Abbildung 4.6c dargestellten 2D-Modell, welches auch als verzerrtes Hexagon aufgefasst werden kann. Verlängert man das 2D-Modell in die dritte Raumrichtung, so ergibt sich das in Abbildung 4.6d veranschaulichte 3D-Modell. Dieses besteht aus Zylindern mit trapezförmigem Querschnitt, wobei die durch die Alkylketten gebildeten Säulen (grau) durch die Wände, bestehend aus den Terphenyleinheiten (schwarz), verbunden sind. Die Zwischenräume werden durch aus den polaren Gruppen gebildeten Säulen (blau) ausgefüllt, welche ihrerseits aufgrund der freien Diolfunktionen ein Netzwerk aus kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können<sup>†</sup>.

Anhand der ermittelten Gitterparameter und der individuellen Molekülvolumina kann das Modell nun dahingehend verfeinert werden, dass Aussagen hinsichtlich der Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und den jeweiligen Wandstärken getroffen werden können. So wird zuerst das Volumen einer fiktiven dreidimensionalen Elementarzelle berechnet. Die Grundfläche wird hier im rechteckigen Fall durch die Gitterparameter  $a$  und  $b$  beschrieben, als Höhe wird 0.45 nm gewählt, was einer monomolekularen Schicht entspricht. Teilt man das so ermittelte Volumen der Elementarzelle durch das jeweilige Volumen eines Einzelmoleküls, so gelangt man zur Anzahl der Moleküle, die diese ausfüllen. Anhand des in Abbildung 4.6b dargestellten Modells kann nun die Stärke der durch die Terphenyle gebildeten Wände ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser

<sup>†</sup> Oder dieses zumindest beinhalten. Einen wesentlichen Volumenanteil hat natürlich auch der Ethylenoxid-Spacer, wobei dieser nur als H-Akzeptor (freie Elektronenpaare an den Ethersauerstoffen), die OH-Funktionen jedoch sowohl als Donor als auch Akzeptor fungieren können.

Berechnungen für alle Verbindungen der Reihe **A.m-n**, die eine *p2gg*-Phase ausbilden, sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

**Tabelle 4.3.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  und  $b$  in  $\text{nm}$ ), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine rechteckig kolumnare Mesophase mit *p2gg*-Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter $a, b$ in $\text{nm}$		Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup>	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$	$b$	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>A.8-2</b>	1.072	4.32	7.62	14.813	13.8	2.3	0.22	0.41	0.37
<b>A.10-2</b>	1.183	4.65	8.20	17.159	14.5	2.4	0.20	0.47	0.33
<b>A.10-3</b>	1.249	4.81	8.37	18.117	14.5	2.4	0.24	0.44	0.31
<b>A.11-3</b>	1.304	4.79	8.34	17.977	13.8	2.3	0.23	0.47	0.30
<b>A.11-4</b>	1.370	4.90	8.75	19.294	14.1	2.3	0.27	0.45	0.29
<b>A.12-3</b>	1.360	5.06	8.87	20.197	14.9	2.5	0.22	0.49	0.29
<b>A.12-4</b>	1.426	5.13	8.99	20.753	14.6	2.4	0.26	0.47	0.27
<b>A.12-5</b>	1.492	5.14	9.16	21.187	14.2	2.4	0.29	0.45	0.26
<b>A.13-4</b>	1.481	5.10	8.98	20.609	13.9	2.3	0.25	0.49	0.26
<b>A.13-5</b>	1.547	5.25	9.36	22.113	14.3	2.4	0.28	0.47	0.25
<b>A.14-5</b>	1.603	5.42	9.48	23.122	14.4	2.4	0.27	0.49	0.24
<b>A.14-6</b>	1.669	5.50	9.78	24.206	14.5	2.4	0.30	0.47	0.23
<b>A.16-6</b>	1.780	5.72	10.48	26.976	15.2	2.5	0.28	0.50	0.22
<b>A.16-7</b>	1.846	5.93	10.67	28.473	15.4	2.6	0.31	0.48	0.21

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

Offensichtlich und wenig verwunderlich ist, dass die Gitterparameter und damit die Volumina der Elementarzellen im Verlauf proportional zum Molekülvolumen ansteigen. Daraus resultiert eine für alle Verbindungen relativ konstante Wandstärke, die in der Regel zwischen 2.3 und 2.5 Molekülen pro Wand liegt. Dies liegt im für T-förmige Moleküle erwartbaren Bereich und deckt sich mit den in Abbildung 4.6 dargestellten 2D- und 3D-Modellen.

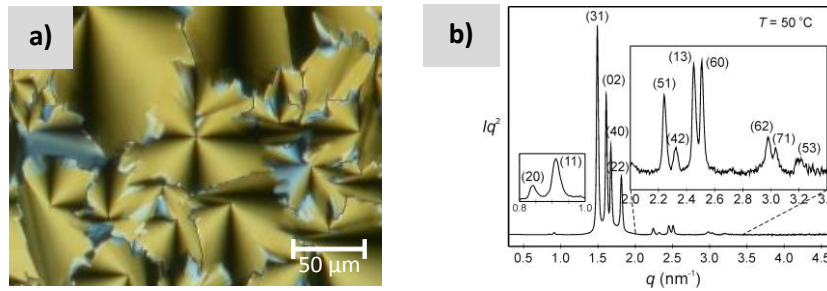
Deutlich wird weiterhin, dass sich alle Moleküle, die eine *p2gg*-Phase ausbilden, durch relativ ähnliche Volumenanteile  $\varphi_p$  und  $\varphi_R$  auszeichnen - so liegt der Volumenanteil der polaren Segmente im Bereich 20 - 31 %, während der Volumenanteil der Alkylgruppen 41 - 50 % beträgt.

#### 4.1.3 Die *c2mm*-Phase - Trapezoide und Deltoide

Einige Verbindungen der Reihe **A.m-n** mit *p2gg*-Mesophase bilden zusätzlich weitere Hochtemperaturphasen, von denen hier zuerst die *c2mm*-Phase näher betrachtet werden soll<sup>u</sup>. Diese Hochtemperaturphasen treten nur in einem sehr engen Bereich der Volumenanteile auf und sind daher bei entsprechend wenigen Vertretern zu beobachten. Die *c2mm*-Phase findet sich nur bei Vertretern, die über einen polaren Volumenanteil von 27 - 31 % und einem Volumenanteil der Alkylsegmente von 45 - 58 % verfügen.

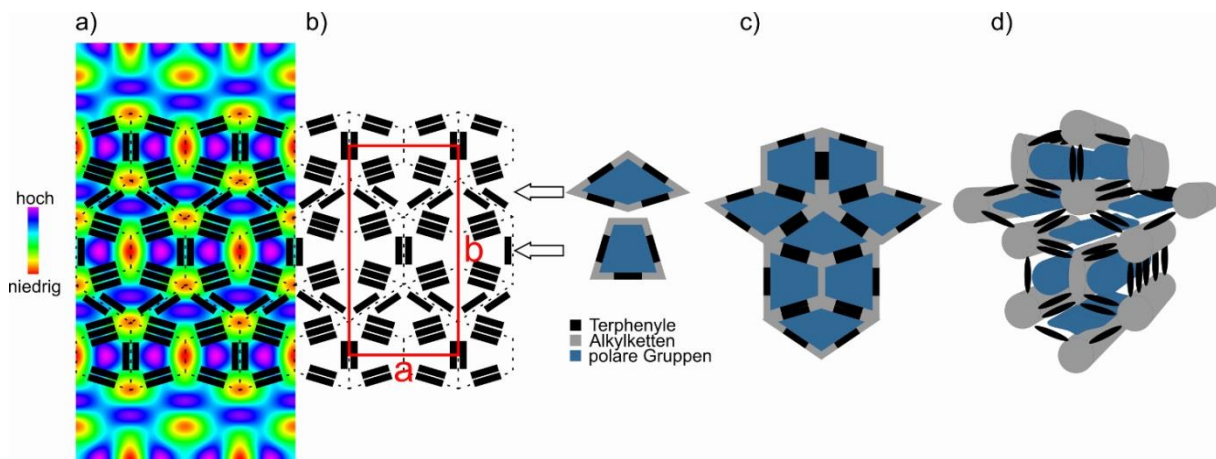
Die rechtwinklig kolumnare Phase mit *c2mm*-Symmetrie zeigt bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen eine in Abbildung 4.7a dargestellte sphärolitische Textur mit charakteristisch gebrochenen Sphärolitgrenzen. Tritt die vorher besprochene *p2gg*-Phase als Tieftemperaturphase auf (was bei allen hier besprochenen Verbindungen der Fall ist), so ist der Phasenübergang zur Tieftemperaturphase nicht mit einer Texturänderung verbunden. Die Phasenübergänge sind somit nur in den DSC- und XRD-Messungen sichtbar.

<sup>u</sup> Eine Gesamtbetrachtung folgt in Abschnitt 4.1.8 (S.38).



**Abbildung 4.7:** a) Textur der  $c2mm$ -Phase der Verbindung **A.11-4** bei 54 °C. b) SAXS-Diffraktogramm (Synchrotronstrahlenquelle) von **A.11-4** bei 50 °C<sup>[104]</sup>.

Die Reflexe des in Abbildung 4.7b dargestellten Diffraktogramms lassen sich mit einem  $c2mm$ -Gitter indizieren, aus den gewonnenen Daten können nun erneut die Gitterparameter  $a$  und  $b$  abgeleitet und eine entsprechende Elektronendichtkarte (Abbildung 4.8a) rekonstruiert werden.

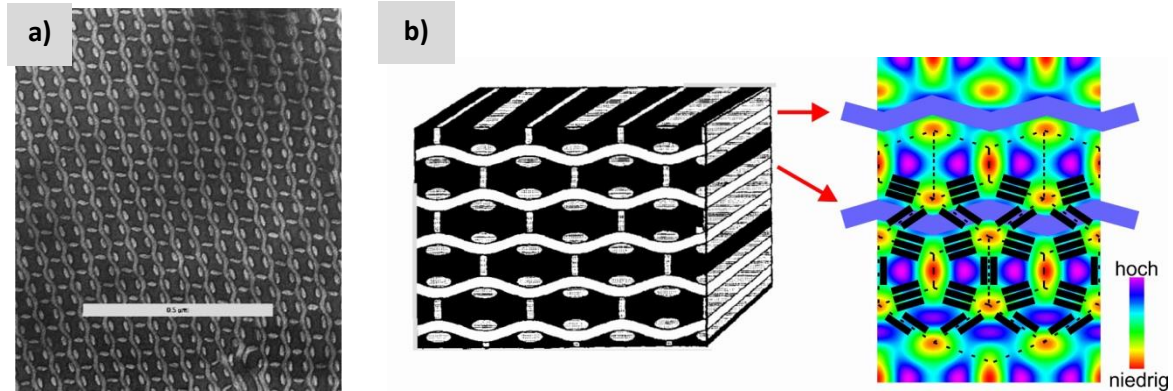


**Abbildung 4.8:** Entwicklung eines Modells für die  $c2mm$ -Phase. a) Rekonstruierte Elektronendichtkarte<sup>[104]</sup> mit eingezeichneten aromatischen Grundkörpern (schwarze Balken). b) Veranschaulichung der Elementarzelle mit Schichten aus Trapezoiden und Deltoiden. c) Schematisches 2D-Modell. d) Daraus abgeleitetes 3D-Säulenmodell.

Auch hier befinden sich die rigiden aromatischen Kerne in den Bereichen mittlerer Elektronendichte (grün), während die Bereiche niedriger Elektronendichte (rot/ gelb) mit den Alkylketten und die Bereiche hoher Elektronendichte (blau/ violett) mit den polaren Gruppen gefüllt sind. Als geometrische Grundformen können hier einerseits die bereits bekannten Trapezoide, andererseits Deltoiden<sup>v</sup> identifiziert werden, die, wie in den Abbildungen 4.8a und b dargestellt, in jeweils eigenen Bändern alternierend angeordnet sind und im Verhältnis 1:1 vorliegen. Das 3D-Modell zeigt eine Wabenstruktur bestehend aus einer Kombination von Zylindern mit trapezoidem (wie in der zuvor beschriebenen  $p2gg$ -Phase) und deltoidem Querschnitt. Diese Struktur ist durch zwei verschiedene Säulentypen (grau: Alkylketten, blau: polare Gruppen), welche sich jeweils nochmal in zwei Säulenarten unterschiedlicher Form und Dimension unterteilen lassen, charakterisiert. Die durch die Alkylketten ausgebildeten Säulen sind über die aromatischen Grundkörper miteinander verbunden, in den Zwischenräumen mit Trapez- und Deltoid-förmigem Querschnitt befinden sich die aus den polaren Segmenten gebildeten Säulen.

<sup>v</sup> Eine andere Bezeichnung wären „verzerrte Rhomben“ oder „Drachenviereck“ - ein Viereck, bei dem nur eine Diagonale auch eine Symmetrieachse darstellt. Aufgrund der gestauchten Form wird jedoch der Begriff „Deltoid“ vorgezogen.

Diese hier beobachtete und experimentell belegte Mesophase hat gewisse Ähnlichkeit zu einer bereits in der Literatur beschriebenen und von Dreiblock-Copolymeren ausgebildeten Struktur (Abbildung 4.9), deren 2D-Modell mit dem Begriff *knitting pattern* (engl. Strick- oder Webmuster) beschrieben wird<sup>[105–107]</sup>. Am deutlichsten wird dies, wenn man das in Abbildung 4.9b dargestellte Modell mit der bereits in Abbildung 4.8a dargestellten Elektronendichtekarte vergleicht.



**Abbildung 4.9:** Das „knitting pattern“. a) TEM-Aufnahme eines Triblock-Copolymers SEBM27, bedampft mit  $\text{RuO}_4$  (Skala:  $0.5 \mu\text{m}$ ). b) 3D-Modell der „knitting pattern“-Morphologie mit gegenübergestellter Elektronendichtekarte<sup>[104]</sup> der hier beschriebenen  $c2mm$ -Phase (aus Lit.<sup>[105]</sup>).

In Tabelle 4.4 sind die für die  $c2mm$ -Phase charakteristischen Parameter aufgelistet, so wurde aus den Gitterparametern  $a$  und  $b$  das Volumen einer fiktiven Monoschicht-Elementarzelle berechnet, woraus sich schließlich unter Berücksichtigung des in Abbildung 4.8 entwickelten Modells (mit 14 Wänden pro Elementarzelle) eine Wandstärke von 2.7 bis 2.8 Molekülen pro Wand ergibt. Dieser Wert ist im Vergleich mit anderen Strukturen ungewöhnlich hoch, steht aber im Einklang mit den vergrößerten Domänen der Alkylketten (rot in den Elektronendichtekarten) zwischen den Trapezoiden. Offensichtlich sind die Wände zwischen den Trapezoiden und Deltoiden dicker als zwischen den Trapezoiden und zwischen den Deltoiden (s. Abbildung 4.8a).

**Tabelle 4.4.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  und  $b$  in  $\text{nm}$ ), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine rechteckig kolumnare Mesophase mit  $c2mm$ -Symmetrie ausbilden.

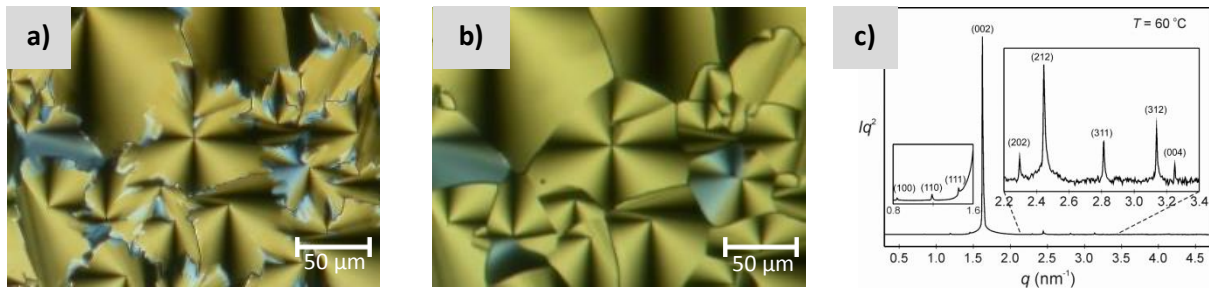
Verbindung	Molekül-	Gitterparameter		Volumen einer	Moleküle pro	Moleküle pro	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	volumen <sup>①</sup>	$a, b$ in $\text{nm}$							
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$	$b$	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>A.11-4</b>	1.370	15.00	7.79	52.583	38.4	2.7	0.27	0.45	0.29
<b>A.12-5</b>	1.492	15.89	8.19	58.563	39.3	2.8	0.29	0.45	0.26
<b>A.13-5</b>	1.547	15.98	8.38	60.261	38.9	2.8	0.28	0.47	0.25
<b>A.14-6</b>	1.669	16.92	8.74	66.546	39.9	2.8	0.30	0.47	0.23
<b>A.16-7</b>	1.846	17.50	9.21	72.529	39.3	2.8	0.31	0.48	0.21

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt  $0.45 \text{ nm}$ .

Der Blick auf Volumenanteile in Tabelle 4.4 verdeutlicht, dass die hier besprochene  $c2mm$ -Phase (wie auch die folgende 3D-tetragonale Phase) nur in einem äußerst engen Bereich auftritt - diese Phase wird also nur von Molekülen gebildet, die sich sehr stark hinsichtlich der Volumenverteilung im Molekül ähneln.

#### 4.1.4 Die 3D-tetragonale Phase

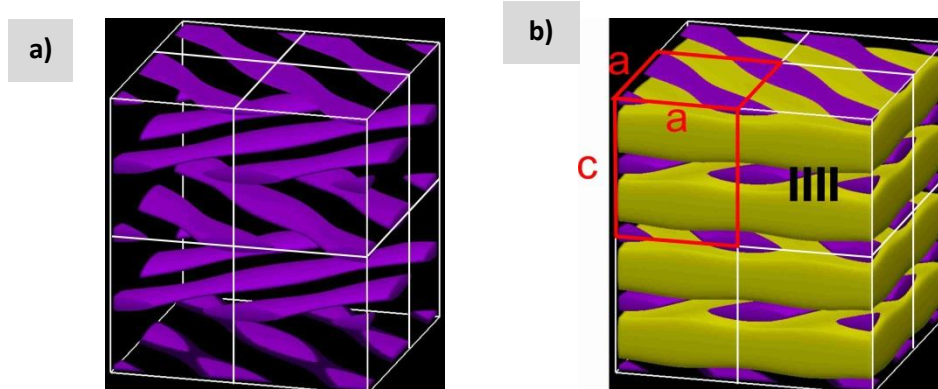
Alle Verbindungen mit  $c2mm$ -Phase weisen zusätzlich eine 3D-tetragonale Hochtemperaturphase auf. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigen hier, wie in Abbildung 4.10b dargestellt, eine sphärolitische Textur. Diese ähnelt der Textur der bei tieferer Temperatur auftretenden  $c2mm$ -Phase (Abbildung 4.10a) stark, lässt sich jedoch auch klar von dieser unterscheiden, da die für die  $c2mm$ -Phase charakteristisch gebrochenen Sphärolitgrenzen hier nicht auftreten.



**Abbildung 4.10:** a) Textur  $c2mm$ -Phase der Verbindung **A.11-4** bei 54 °C. b) Textur der 3D-tetragonalen Phase der Verbindung **A.11-4** bei 59 °C. [a) und b) wurden im gleichen Bereich aufgenommen] c) SAXS-Diffraktogramm (mit Synchrotronstrahlung) von **A.11-4** bei 60 °C<sup>[104]</sup>.

Die beobachtete sphärolitische Textur ist eigentlich typisch für kolumnare Mesophasen, es wurde daher eine starke Ähnlichkeit zu diesen LC-Phasen vermutet. Die SAXS-Messungen mit Röntgenstrahlung aus Synchrotronquelle ergaben das in Abbildung 4.10c dargestellte Diffraktogramm, dessen Reflexe passend zur  $P4_2/mcm$ -Raumgruppe (132) indiziert werden können. Gut sichtbar ist hier ein deutlicher Schichtreflex, sowie mehrere kleine Reflexe in der Peripherie. Die Erkenntnisse aus den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen und den SAXS-Messungen deuten somit auf eine Schichtstruktur mit „kolumnaren Elementen“ hin.

Die rekonstruierte Elektronendichteverteilung im Raum (s. Abbildung 4.11 für  $2 \times 2 \times 2$  Elementarzellen) belegt dies.



**Abbildung 4.11:** Rekonstruierte Elektronendichteverteilung für die 3D-tetragonale Phase (Körper aus  $2 \times 2 \times 2$  Elementarzellen)<sup>[104]</sup>. a) Sichtbar sind nur die Bereiche hoher Elektronendichte. b) Mit Bereichen hoher (violett) und niedriger Elektronendichte (gelb).

Während in Abbildung 4.11a nur die Bereiche hoher Elektronendichte dargestellt sind (violett, polare laterale Gruppen), umfasst Abbildung 4.11b zusätzlich die Bereiche niedriger Elektronendichte (gelb, Alkylketten). Es wird deutlich, dass sich die polaren Gruppen (hohe Elektronendichte) in modulierten Bändern segregieren, wobei die Ausrichtung der Bänder von Schicht zu Schicht um 90° alterniert. Zwischen den Bändern befinden sich Schichten, welche aus den Alkylketten gebildet werden (gelb in Abbildung 4.11b). Die aromatischen Systeme befinden sich in Bändern (im Durchschnitt 7.5 bis 8.5 Moleküle breit) und sind senkrecht zu den Schichtebenen der Alkylketten orientiert.

Aus den berechneten Daten in Tabelle 4.5 wird ersichtlich, dass eine einzige Elementarzelle durch 314 bis 363 Moleküle gebildet wird. Da die Darstellung in Abbildung 4.10 auf acht Elementarzellen beruht, hieße das, dass das dort dargestellte Modell schon im einfachsten Fall von mehr als 2.500 Einzelmolekülen gebildet wird. Die ermittelten  $d/L_{Mol}$ -Werte ( $d$  entspricht dem Schichtabstand, dh.  $0.5 \cdot c$ ) liegen zwischen 0.80 (**A.16-6**) und 0.89 (**A.11-4**), der Grad der Unordnung bzw. die Interkalation der Alkylketten ist hier also geringer als in den SmA-Phasen dieser Verbindungsreihe.

**Tabelle 4.5.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  und  $c$  in nm), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine 3D-tetragonale Mesophase mit  $P4_2/mcm$ -Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter $a, c$ in nm		Volumen einer Elementarzelle	Moleküle pro Elementarzelle	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$	$c$	$V$ in $\text{nm}^3$				
<b>A.11-4</b>	1.370	7.46	7.73	430.187	314.0	0.27	0.45	0.29
<b>A.12-5</b>	1.492	7.82	8.09	494.723	331.7	0.29	0.45	0.26
<b>A.13-5</b>	1.547	7.98	8.27	526.637	340.4	0.28	0.47	0.25
<b>A.14-6</b>	1.669	8.22	8.50	574.331	344.2	0.30	0.47	0.23
<b>A.16-7</b>	1.846	8.64	8.97	669.607	362.8	0.31	0.48	0.21

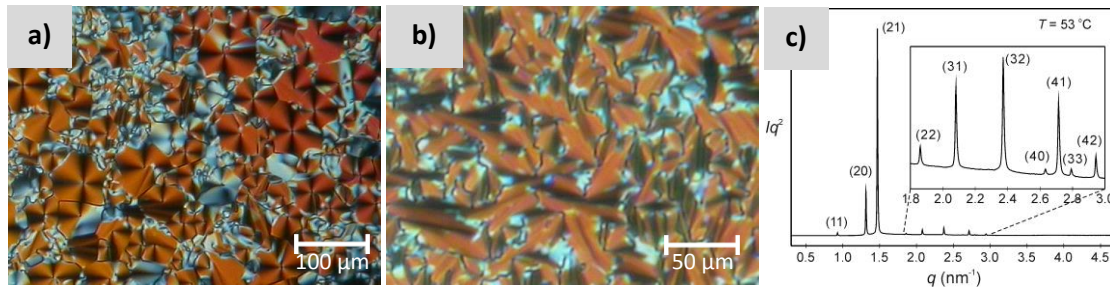
① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45).

Das hier vorgestellte Modell für diese erstmals beobachtete 3D-tetragonale Phase mit  $P4_2/mcm$ -Raumgruppe beruht auf experimentellen Daten, dennoch können zum gegenwärtigen Zeitpunkt einige Fragen noch nicht abschliessend beantwortet werden. Dazu zählt die nur geringe Änderung der Textur und Doppelbrechung gegenüber der Tieftemperaturphase (in der Regel  $c2mm$ , im Fall von **A.14-6**  $p4gm$ ), obwohl eine komplette Reorganisation der Moleküle stattfindet.

#### 4.1.5 Die $p4gm$ -Phase - Dreiecke und Quadrate

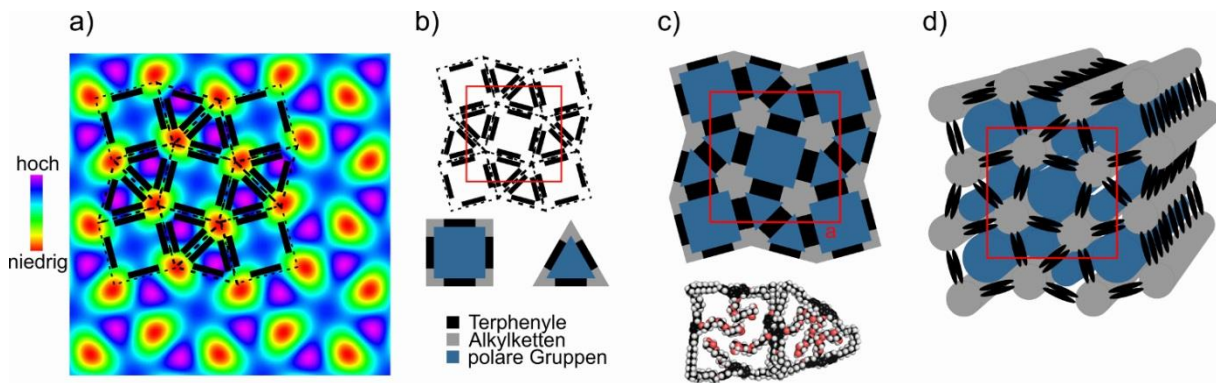
Handelte es sich bei den beiden zuletzt betrachteten Mesophasen um Hochtemperaturphasen über der  $p2gg$ -Phase einiger Moleküle, so tritt die hier betrachtete  $p4gm$ -Phase bei weiterer Erhöhung des polaren Volumenanteils auf.

Bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen konnten sowohl sphärolitische (Abbildung 4.12a) als auch undefiniertere Texturen (Abbildung 4.12b) beobachtet werden. Eine SAXS-Messung mit Synchrotronstrahlung von Verbindung **A.14-6** ergab das in Abbildung 4.12c dargestellte Diffraktogramm, dessen Reflexe basierend auf einem  $p4gm$ -Gitter indiziert werden können.



**Abbildung 4.12:** Texturen der  $p4gm$ -Phase a) der Verbindung **A.10-4** bei 46 °C. b) der Verbindung **A.13-7** bei 48 °C c) SAXS-Diffraktogramm (Synchrotronstrahlenquelle) der Verbindung **A.14-6** bei 53 °C<sup>[104]</sup>.

Aus der rekonstruierten Elektronendichtekarte, dargestellt in Abbildung 4.13a, lässt sich nun, wie schon bei den bisher vorgestellten Mesophasen, ein Modell der quadratisch kolumnaren  $p4gm$ -Phase ableiten. Auch hier werden die Bereiche mittlerer Elektronendichte (grün) durch die Terphenyle (schwarze Balken), die Bereiche hoher Elektronendichte (blau, violett) durch die polaren Gruppen und die Bereiche niedriger Elektronendichte (rot/ gelb) durch die Alkylketten der Polyphile ausgefüllt. Es kann somit das in Abbildung 4.13b dargestellte Modell einer Elementarzelle aufgestellt werden und es wird deutlich, dass diese Mesophase im Querschnitt als ein aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken im Verhältnis 2:1 aufgebautes Parkettierungsmuster aufgefasst werden kann. Hierbei liegen die Terphenyle auf den Kanten der jeweiligen geometrischen Grundformen, die Ecken werden durch die Alkylketten gebildet, die Innenräume schließlich sind gefüllt mit den polaren lateralen Molekülsegmenten (Abbildung 4.13b unten).



**Abbildung 4.13:** a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der  $p4gm$ -Phase<sup>[104]</sup>, die rigiden aromatischen Systeme sind als schwarze Balken eingezeichnet. b) Darstellung einer Elementarzelle (oben) und der geometrischen Grundformen (unten). b) oben: 2D-Modell, unten: Darstellung eines Quadrates und eines Dreiecks mit CPK-Modellen der Verbindung **A.10-4** d) Das 3D-Säulenmodell der  $p4gm$ -Phase.

Dies wird auch durch das in Abbildung 4.13c (oben) dargestellte 2D-Modell deutlich, während die untere Darstellung eines kleinen Ausschnittes mit CPK-Modellen die Frage beantwortet, wieso die Bereiche hoher Elektronendichte nochmals in einen Bereich mit sehr hoher (violett) und einen Bereich weniger hoher (bau) Elektronendichte unterteilt werden können. Durch die Darstellung eines Quadrates und eines Dreiecks mit CPK-Modellen der Verbindung **A.10-4** wird ersichtlich, dass die Packung der polaren Gruppen in den Dreiecken weitaus dichter als in den Quadraten ist. In dem nun abgeleiteten und in Abbildung 4.13d dargestellten 3D-Modell der  $p4gm$ -Phase erkennt man eine periodische Wabenstruktur, bestehend aus Zylindern mit quadratischen und dreieckigen Querschnittsflächen im Verhältnis 1:2. In Analogie zu den bisher vorgestellten Säulenmodellen sind



zwei verschiedene Säulentypen zu erkennen - graue Säulen für die aus den Alkylketten und blaue Säulen für die aus den polaren Gruppen gebildeten Kolumnen. Erstere werden über die rigiden aromatischen Systeme (schwarz) verbunden, letztere unterscheiden sich nochmals hinsichtlich ihrer Größe - so sind Säulen, die einen Zwischenraum mit dreieckiger Querschnittsfläche ausfüllen schmäler als solche, die einen Zwischenraum mit quadratischer Grundfläche ausfüllen.

Den Daten in Tabelle 4.6 ist zu entnehmen, dass die  $p4gm$ -Phase durch Verbindungen der Reihe **A.m-n** nur dann gebildet wird, wenn der polare Volumenanteil 28 - 34 % und der Anteil der Alkylsegmente am Gesamtvolumen 42 - 47 % beträgt.

**Tabelle 4.6.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  in nm), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4gm$ -Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter	Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup>	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$ in nm	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>A.10-4</b>	1.315	8.31	31.075	23.6	2.4	0.28	0.42	0.30
<b>A.11-5</b>	1.436	8.74	34.374	23.9	2.4	0.30	0.43	0.27
<b>A.12-5</b>	1.492	8.94	35.966	24.1	2.4	0.29	0.45	0.26
<b>A.12-6</b>	1.557	8.95	36.046	23.1	2.3	0.32	0.43	0.25
<b>A.13-6</b>	1.613	9.25	38.503	23.9	2.4	0.31	0.45	0.24
<b>A.13-7</b>	1.679	9.42	39.931	23.8	2.4	0.34	0.43	0.23
<b>A.14-6</b>	1.669	9.55	41.041	24.6	2.5	0.30	0.47	0.23
<b>A.14-7</b>	1.743	9.55	41.041	23.5	2.4	0.33	0.45	0.23
<b>A.16-8</b>	1.911	9.98	44.820	23.4	2.3	0.33	0.47	0.20

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

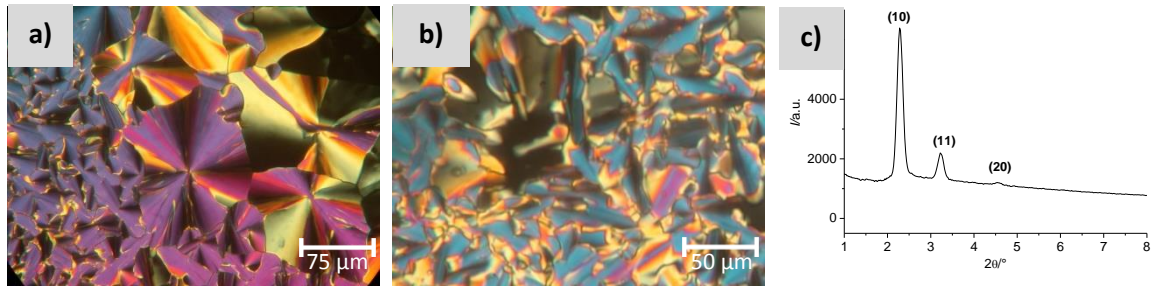
Weiterhin kann auch hier aus der berechneten Molekülanzahl pro Elementarzelle auf die Wandstärke geschlossen werden. Bei zehn Wänden pro Elementarzelle werden diese durchschnittlich durch 2.3 bis 2.5 Moleküle gebildet, was in dem für T-förmige Polyphile erwartbaren Bereich liegt.

#### 4.1.6 Die $p4mm$ -Phase - Quadrate

Wird der polare Volumenanteil in der Verbindungsreihe **A.m-n** nun nochmals erhöht, so wird eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4mm$ -Symmetrie detektiert.

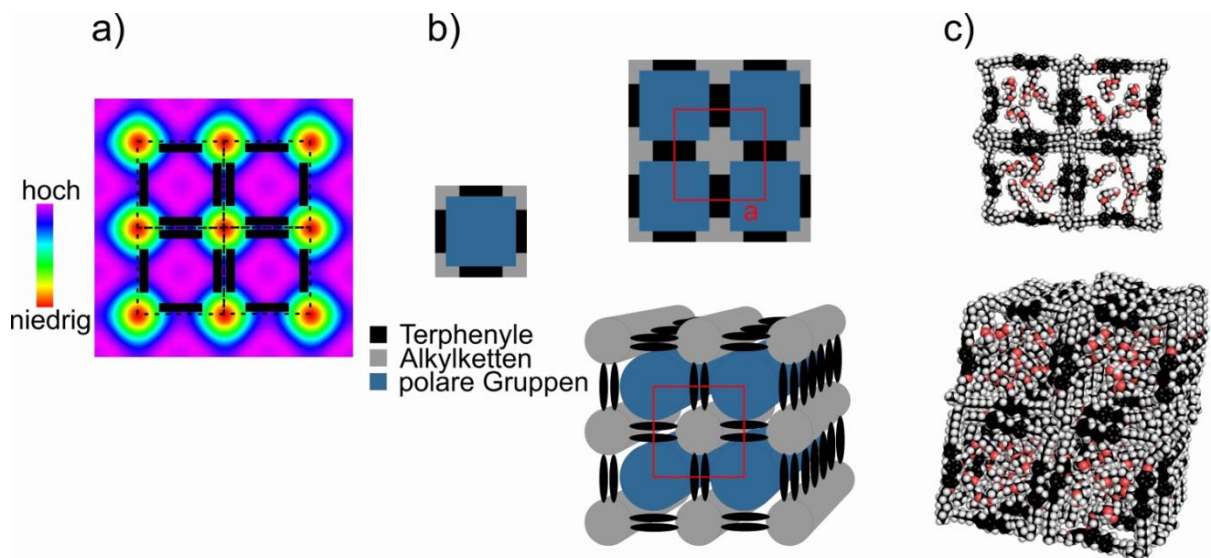
Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen führten hier, wie auch im Fall der  $p4gm$ -Phase, zur Beobachtung von charakteristischen sphärolitischen (Abbildung 4.14a), aber auch undefinierteren Texturen (Abbildung 4.14b). Insbesondere in Abbildung 4.14a sind zudem optisch isotrope Bereiche zu erkennen. Ursache hierfür ist die Orientierung uniaxialer Kolumnen parallel zum Strahlengang, somit können optisch biaxiale Mesophasen (bspw. rechteckig kolumnare Phasen), die nicht in der Lage sind, sich entsprechend zu orientieren, ausgeschlossen werden.

Im in Abbildung 4.14c dargestellten Diffraktogramm der SAXS-Messung der Verbindung **A.10-5** sind drei Reflexe zu erkennen, die passend zur  $p4mm$ -Symmetrie indiziert werden können.



**Abbildung 4.14:** Texturen der  $p4mm$ -Phase. a) Sphärolitische Textur der Verbindung **A.8-5** bei 43 °C. b) Fächertextur der Verbindung **A.8-6** bei 42 °C. c)  $2\theta$ -Scan der Verbindung **A.10-5** bei 30 °C.

Die aus den drei Reflexen rekonstruierte und in Abbildung 4.15a dargestellte Elektronendichtekarte zeigt deutlich eine regelmäßige Anordnung von Zentren hoher bis sehr hoher Elektronendichte (blau-violett), in dessen Peripherie sich die aromatischen Grundkörper (schwarze Balken) befinden müssen. Es wird deutlich, dass sich das 2D-Modell als eine regelmäßige Anordnung von Quadraten auffassen lässt, wobei die einzelnen Quadrate dadurch charakterisiert sind, dass ihre Kante durch die Terphenyle, die Ecken durch die Alkylketten und das Innere schließlich durch die polaren Gruppen gebildet werden (Abbildung 4.15b). Es handelt sich also um eine periodische Wabenstruktur bestehend aus nur einem Typ von Zylindern mit quadratischer Querschnittsfläche. Das in Abbildung 4.15b (unten) dargestellte 3D-Modell zeichnet sich durch zwei Säulentypen aus - Säulen, die aus den Alkylgruppen der Polyphile gebildet werden und über die Terphenyle verbunden sind, sowie blaue Säulen, die aus den polaren Gruppen gebildet werden und die Zwischenräume ausfüllen. Eine etwas weniger schematische (aber dennoch modellhafte) Vorstellung liefern die in Abbildung 4.15c dargestellten Elementarzellenmodelle mit CPK-Modellen der Verbindung **A.8-3**. Im oberen Bereich ist die Elementarzelle als einzelne Schicht, im unteren Bereich als ein aus mehreren dieser Schichten bestehendes 3D-Modell skizziert.



**Abbildung 4.15:** a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der  $p4mm$ -Phase, die Terphenyle sind als schwarze Balken eingezeichnet. b) Die geometrische Grundform, sowie eine 2D- (oben) und 3D-Darstellung (unten) der Elementarzelle. c) oben: 2D-Darstellung mit CPK-Modellen der Verbindung **A.8-3**, unten: 3D-Darstellung mit CPK-Modellen der Verbindung **A.8-3**.

In Analogie zu den bereits vorgestellten kolumnaren Mesophasen sind in Tabelle 4.7 die aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen berechneten Daten für die Moleküle, welche eine  $p4mm$ -Phase ausbilden, aufgelistet.

**Tabelle 4.7.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  in nm), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkyloketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **A.m-n**, welche eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4mm$ -Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter	Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup>	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$ in nm	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>A.6-3</b>	1.027	3.28	4.841	4.7	2.4	0.29	0.32	0.38
<b>A.6-4</b>	1.092	3.28	4.841	4.4	2.2	0.34	0.31	0.36
<b>A.8-3</b>	1.138	3.34	5.020	4.4	2.2	0.27	0.39	0.34
<b>A.8-4</b>	1.204	3.61	5.864	4.9	2.4	0.31	0.37	0.33
<b>A.8-5</b>	1.269	3.63	5.930	4.7	2.3	0.34	0.35	0.31
<b>A.8-6</b>	1.335	3.70	6.161	4.6	2.3	0.37	0.33	0.29
<b>A.8-7</b>	1.401	3.70	6.161	4.4	2.2	0.40	0.32	0.28
<b>A.10-5</b>	1.381	3.86	6.705	4.9	2.4	0.31	0.40	0.28
<b>A.10-6</b>	1.446	4.14	7.713	5.3	2.7	0.35	0.38	0.27
<b>A.10-7</b>	1.512	③	③	③	③	0.37	0.37	0.26
<b>A.11-6</b>	1.502	4.12	7.638	5.1	2.5	0.33	0.41	0.26
<b>A.11-7</b>	1.568	4.18	7.863	5.0	2.5	0.36	0.39	0.25
<b>A.12-7</b>	1.623	4.20	7.938	4.9	2.4	0.35	0.41	0.24
<b>A.12-8</b>	1.689	4.28	8.243	4.9	2.4	0.37	0.39	0.23
<b>A.13-7</b>	1.679	4.23	8.052	4.8	2.4	0.34	0.43	0.23
<b>A.13-8</b>	1.745	4.40	8.712	5.0	2.5	0.36	0.41	0.22
<b>A.14-8</b>	1.800	4.51	9.153	5.1	2.5	0.35	0.43	0.22

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm. ③ Die Verbindung **A.10-7** wurde nicht röntgenografisch untersucht.

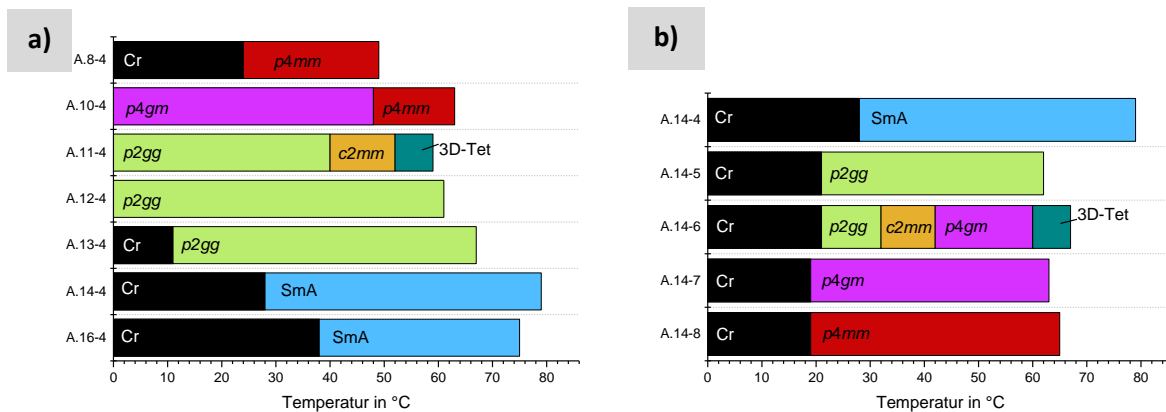
Eine Elementarzelle wird hier durch im Durchschnitt 4.4 bis 5.3 Moleküle gebildet, was bei zwei Wänden je Elementarzelle einer Wandstärke von durchschnittlich 2.2 bis 2.5 Molekülen entspricht. Diese Wandstärke passt gut zu denen der bereits besprochenen kolumnaren Mesophasen und liegt im für T-förmige Moleküle erwartbaren Bereich.

#### 4.1.7 Gesamtbetrachtung des thermotropen Mesophasenverhaltens

Für die Verbindungsreihe **A.m-n** lässt sich nun in Abhängigkeit von den variierten Molekülsegmenten eine allgemeine Phasensequenz formulieren. In Abbildung 4.16a sind die Phasensequenzen repräsentativ ausgewählter Einzelverbindungen dargestellt, bei denen die Länge der Alkyloxykette kontinuierlich von 8 auf 16 Kohlenstoffatome pro Kette erhöht wurde, wobei das Volumen der polaren Gruppe konstant ist. Die Sequenz bei Alkylkettenverlängerung lautet somit  $p4mm - p4gm - 3D\text{-Tet} - c2mm - p2gg - SmA$  (s. Abbildung 4.17).

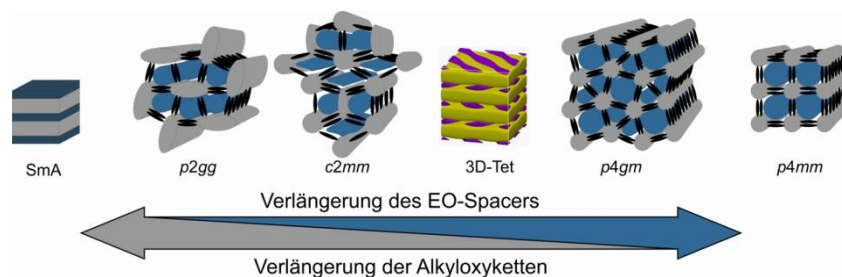
Bei verhältnismäßig kurzen Alkylketten werden Zylinderphasen mit quadratischen Querschnittsflächen beobachtet ( $p4mm$ -Symmetrie). Aus einer Alkylkettenverlängerung resultiert eine etwas komplexere Mesophase, die sich durch zwei verschiedene Zylindertypen auszeichnet: die Querschnittsflächen bestehen hier aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken im Verhältnis 1:2 ( $p4gm$ -Symmetrie, „Kepler-Parkettierung“). Wird die Alkylkette nochmals verlängert, so wird eine 3D-tetragonale Schichtstruktur, gefolgt von einer weiteren Zylinderphase mit  $c2mm$ -Symmetrie, ausgebildet. Diese beiden Mesophasen treten bei allen untersuchten Verbindungen nur gemeinsam auf. Die Tieftemperatur-Zylinderphase mit  $c2mm$ -Symmetrie zeichnet sich durch eine gewisse

Analogie zur  $p4gm$ -Phase aus - auch hier werden zwei unterschiedliche Zylinder ausgebildet, wobei die jeweiligen Querschnittsflächen eine trapezoide und deltoide Form aufweisen<sup>w</sup>. Trapeze und Deltoide treten hier allerdings im Verhältnis 1:1 auf (bei  $p4gm$  2:1). Aus einer erneuten Kettenverlängerung resultiert schließlich die Ausbildung einer Mesophase mit gleichartigen Zylindern trapezoidaler Querschnittsfläche und  $p2gg$ -Symmetrie. Nachdem aus der Alkylkettenverlängerung bisher also verschiedenste Zylinderphasen als idealste Organisationform der Moleküle beobachtet werden konnten, deren Erscheinungsform aus dem individuellen Segregationsbestreben der polaren und unpolaren flexiblen Molekülsegmente resultiert, führt die weitere Verlängerung schließlich zur Ausbildung einer SmA-Phase. Das Auftreten dieser Mesophase, bei der nun keine Zylinder, sondern Schichten, einerseits aus den Alkylketten, andererseits aus den aromatischen Grundkörper und polaren Gruppen, gebildet werden, kann so gedeutet werden, dass die Alkylketten mit ihrem Segregationsbestreben nun dominieren. Die Mesophasenausbildung wird also durch die langen Alkyloxyketten bestimmt, es resultiert die Organisation in Schichten, während die polaren Gruppen nicht mehr imstande sind, sich ihrerseits getrennt von den Terphenylen zu organisieren.



**Abbildung 4.16:** Darstellung der ermittelten Mesophasen im Balkendiagramm. a) In Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette. b) In Abhängigkeit von der Länge des Ethylenoxid-Spacers. Die Phasenumwandlungen beziehen sich auf das Kühlen nach Tabelle 4.1.

Wird die Phasensequenz in Abhängigkeit vom Volumen der polaren Gruppe betrachtet, ergibt sich das entgegengesetzte Bild. Aus der Verlängerung des EO-Spacers resultiert die allgemeine Phasensequenz SmA -  $p2gg$  -  $c2mm$  - 3D-Tet -  $p4gm$  -  $p4mm$ <sup>x</sup> (s. Abbildung 4.17).



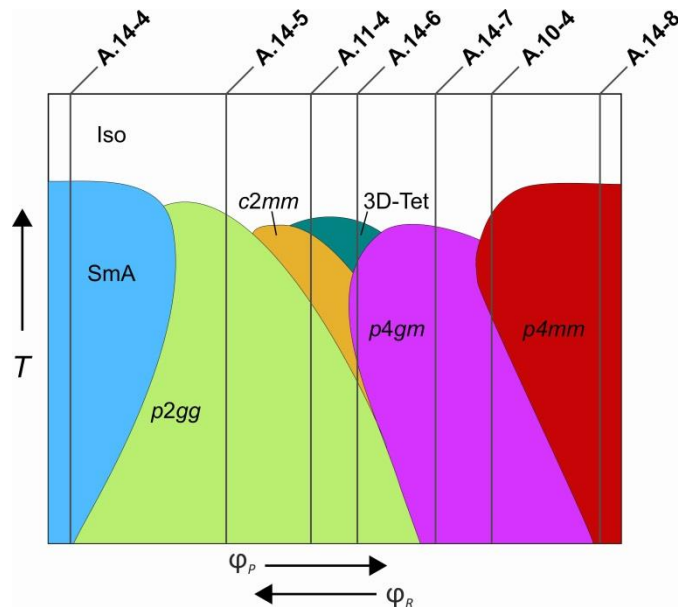
**Abbildung 4.17:** Schematische Phasensequenz der Reihe A.m-n.

<sup>w</sup> Die Analogie ergibt sich daraus, dass die Trapeze als „an einer Spitze aufgeweitete“ gleichseitige Dreiecke und Deltoide als verzerrte Quadrate aufgefasst werden können. Siehe dazu auch die Abhandlung der einzelnen Phasen:  $p4gm$  auf Seite 41 und  $c2mm$  auf Seite 37.

<sup>x</sup> oder auch  $p2gg$  -  $c2mm$  -  $p4gm$  - 3D-Tet -  $p4gm$  -  $p4mm$  unter Berücksichtigung des Sonderfalls A.14-6, welcher aber im weiteren Verlauf noch näher beleuchtet wird.

Während die Verlängerung der unpolaren Ketten zu verschiedenen Zylinderphasen führte, die sich dahingehend veränderten, dass bei Kettenverlängerung immer weniger Terphenyle in der Peripherie einer polaren Säule untergebracht wurden, der Querschnitt der polaren Säulen also immer geringer wird, bis hin schließlich zur Ausbildung der SmA-Phasen in denen die Säulenstruktur aufgehoben ist, wird bei Vergrößerung der polaren Gruppe die Bildung von polaren Säulen mit steigendem Durchmesser begünstigt.

Das in Abbildung 4.18 dargestellte schematische Phasendiagramm kombiniert nun die Mesophasenabhängigkeit sowohl vom polaren als auch unpolaren Volumenanteil im Molekül. Grundlage hierfür waren die Phasensequenzen der in Tabelle 4.1 zusammengefassten facialen Polyphile **A.m-n**, sowie Untersuchungen mit Kontaktpräparaten, welche den hier dargestellten schematischen Verlauf der Phasengrenzen ergaben (s. auch S. 81). Es liefert wertvolle Zusatzinformationen bezüglich des Verständnisses der individuellen Phasensequenzen einzelner Verbindungen.



**Abbildung 4.18:** Schematisches Phasendiagramm der Verbindungsreihe **A.m-n** mit dem bereits in Abbildung 4.16 verwendeten Mesophasen-Farbcode und schematische Darstellung der Lage ausgewählter Vertreter im Diagramm.

Zusätzlich sind einige ausgewählte Vertreter eingetragen und es wird insbesondere bei Verbindung **A.14-6** (Mitte) deutlich, dass die dort beobachtete Phasensequenz mit dem ungewöhnlichen Auftreten der *p4gm*-Phase zwischen *c2mm*- und 3D-Tet-Phase (und nicht etwa danach), weder eine Anomalie, noch einen Widerspruch zu bisherigen Aussagen darstellt. Dieser Umstand lässt sich vielmehr sehr gut im Phasendiagramm wiedergeben und kann damit begründet werden, dass die jeweiligen Volumenanteile im genau dafür nötigen Verhältnis stehen, während alle weiteren Verbindung mit *c2mm*- und 3D-Tet-Phase auf das Diagramm bezogen links von **A.14-6** einzuordnen sind.

Während die Mesophasen in den peripheren Bereichen des Phasendiagramms, dh. die SmA- und *p2gg*-Phasen, sowie die *p4gm*- und *p4mm*-Phasen bereits bekannt und gut untersucht sind<sup>[54,67]</sup>, konnte die 3D-Tet-Phase hier erstmals beobachtet werden. Auch die Phasensequenz *p2gg-c2mm*-(*p4gm*) - 3D-Tet konnte erstmalig nachgewiesen und beschrieben werden.

Dies gelang allerdings nur durch die Möglichkeit, SAXS-Messungen mit Synchrotronstrahlung durchführen zu lassen. Die Phasenübergänge innerhalb dieser Sequenz sind im Allgemeinen nur sehr schwer bis gar nicht optisch oder kalorimetrisch feststellbar (s. Tabelle 4.8 und folgende Abbildungen). Sie sind auch mit den intern zur Verfügung stehenden Röntgenanlagen nicht detektierbar.

**Tabelle 4.8.** Textur- und Enthalpieänderungen in ausgewählten Phasensequenzen.

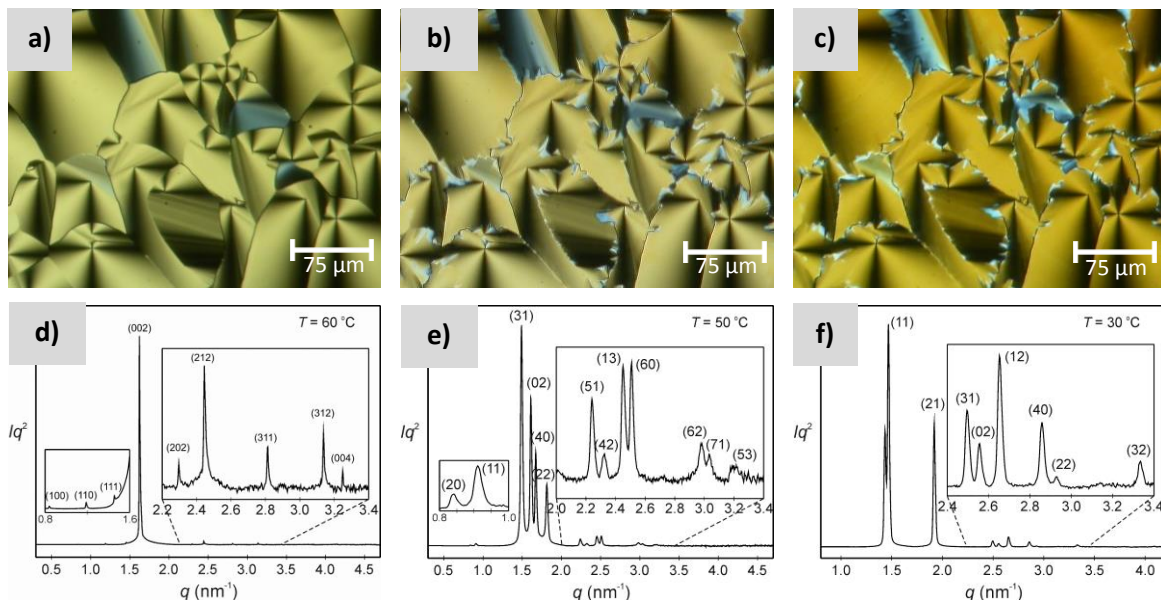
Phasenübergang	Texturänderung	Enthalpieänderung
3D-Tet $\rightarrow$ <i>p4gm</i>	Nein*	Nein
3D-Tet $\rightarrow$ <i>c2mm</i>	Ja	Ja (schwach)
<i>p4gm</i> $\rightarrow$ <i>c2mm</i>	Nein**	Ja (schwach)
<i>c2mm</i> $\rightarrow$ <i>p2gg</i>	Nein*	Ja (schwach)

\* aber schwache Änderung der Doppelbrechung über einen breiteren Temperaturbereich (3-5°C)

\*\* aber starke Änderung der Doppelbrechung in kleinem Temperaturbereich

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen von Verbindung **A.11-4** ergaben die in Abbildung 4.19 dargestellten Texturen<sup>y</sup>. Die 3D-tetragonale Phase zeichnet sich hierbei durch eine ungebrochene sphärolitische Textur mit klaren Grenzen zwischen den einzelnen Sphäroliten aus (a). Der Phasenübergang zur *c2mm*-Phase ist durch das Auftreten einer gebrochenen Textur im Bereich zwischen den Sphäroliten gekennzeichnet (b). Der Phasenübergang zur *p2gg*-Phase kann optisch allerdings nicht klar bestimmt werden, hier wurde in allen Fällen nur ein Anstieg der Doppelbrechung beobachtet (c). Dieser erstreckt sich über einen breiteren Temperaturbereich, ist aber stärker als dies bei anderen Proben ohne Phasenübergang in diesem Temperaturintervall der Fall ist.

**A.11-4:** Iso 59 3D-Tet 52 Col<sub>rec</sub> / *c2mm* 40 Col<sub>rec</sub> / *p2gg* (T/ °C)

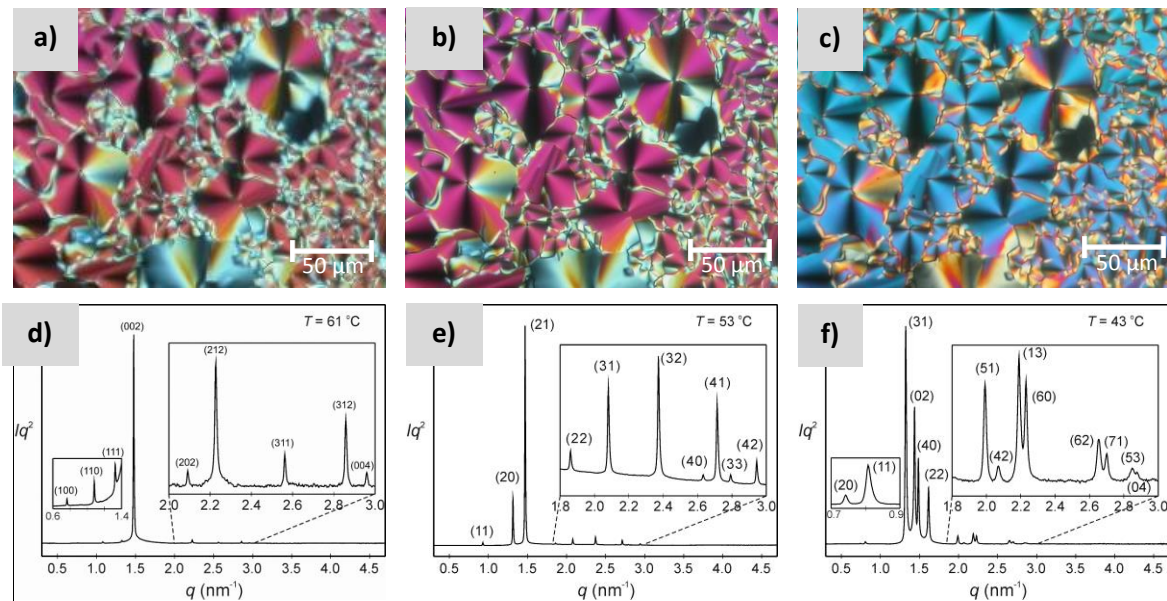


**Abbildung 4.19:** Mesophasen der Verbindung **A.11-4**, die obere Reihe zeigt die Texturentwicklung. a) 59 °C / 3D-Tet-Phase b) 54 °C / *c2mm*-Phase c) 43 °C *p2gg*-Phase. Untere Reihe: Dazugehörige Diffraktogramme der SAXS-Messungen mit Synchrotronstrahlung<sup>[104]</sup> d) bei 60 °C. e) bei 50 °C. f) bei 30 °C.

<sup>y</sup> Die dort, wie auch bei Abbildung 4.20 auftretenden Differenzen zwischen den angegebenen Temperaturen aus Phasensequenz und Texturbeschreibung resultieren aus unterschiedlichen Kühlraten. Die DSC-Messungen wurden mit 5 bzw. 10 K·min<sup>-1</sup> aufgenommen, die Kühlrate bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen betrug i.d.R. 2 K·min<sup>-1</sup>.

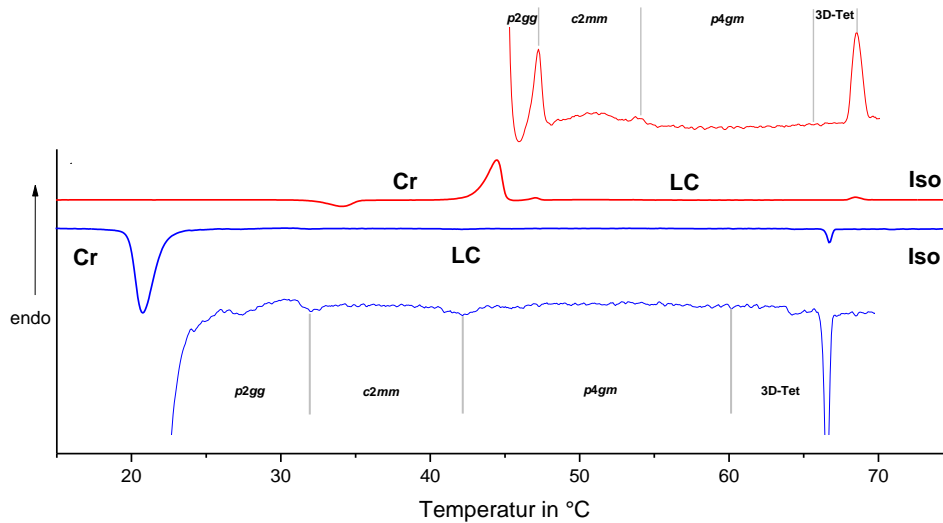
Tritt nun, wie bei Verbindung **A.14-6**, die  $p4gm$ -Phase zwischen 3D-tetragonaler und  $c2mm$ -Phase auf, so werden die in Abbildung 4.20 dargestellten Texturen beobachtet. Auch hier zeichnet sich die 3D-Tet-Phase durch eine sphärolitische Textur aus (a), wobei der Übergang zur  $p4gm$ -Phase weder mit einer Textur- noch signifikanter Änderung der Doppelbrechung verbunden ist (b). Der Übergang zur  $c2mm$ -Phase ist mit einer relativ starken Änderung der Doppelbrechung verbunden, wobei diese jedoch über einen Temperaturbereich von etwa 5 °C verläuft und somit kein scharfer und exakter Übergang zu beobachten ist. Der Übergang von  $c2mm$ - zu  $p2gg$ -Phase war in den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen in diesem Fall nicht zu ermitteln. Die Textur der  $p2gg$ -Phase war identisch mit Abbildung 4.20c und ist daher nicht gesondert aufgeführt.

**A.14-6:** Iso 67 3D-Tet 60 Col<sub>squ</sub>/  $p4gm$  42 Col<sub>rec</sub>/  $c2mm$  32 Col<sub>rec</sub>/  $p2gg$  21 Cr (T/ °C)



**Abbildung 4.20:** Mesophasen der Verbindung **A.14-6**, die obere Reihe zeigt die Texturentwicklung. a) 69 °C / 3D-Tet-Phase b) 50 °C /  $p4gm$ -Phase c) 38 °C /  $c2mm$ -Phase. Untere Reihe: Dazugehörige Diffraktogramme der SAXS-Messungen mit Synchrotronstrahlung<sup>[104]</sup> d) bei 61°C. e) bei 53°C. f) bei 43°C.

Die kalorimetrischen Untersuchungen führten zu den in Abbildung 4.21 dargestellten ersten Heiz- und Kühlkurven, welche mit einer Heiz- und Kühlrate von 5 K·min<sup>-1</sup> aufgenommen wurden. Nur in diesem Fall konnten schwache, aber dennoch vom Rauschen unterscheidbare Umwandlungspeaks detektiert werden - bei Messungen mit Heiz- und Kühlraten von 10 oder 20 K·min<sup>-1</sup> konnten keine Phasenumwandlungen innerhalb des flüssigkristallinen Temperaturbereiches nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.21:** Die jeweils erste Heiz- und Kühlkurve ( $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) der DSC-Messung von **A.14-6** (rot: Heizen, blau: Kühlen). Jeweils vergrößert der Mesophasenbereich mit markierten Phasenübergängen.

Die Heiz- und Kühlkurven, insbesondere die jeweiligen Vergrößerungen zeigen hier einige Peaks - so ist beim Heizen klar der Übergang  $p2gg$ - zu  $c2mm$ -Phase zu erkennen, da dieser mit einer verhältnismäßig großen Enthalpieänderung verbunden ist ( $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , s. Tabelle 4.1). Relativ schwach und kaum vom Grundrauschen unterscheidbar ist der weitere Übergang zur  $p4gm$ -Phase, während der folgende Übergang zur 3D-tetragonalen Phase gar nicht detektierbar ist (die ermittelte Übergangstemperatur entstammt den SAXS-Messungen). Auch beim Kühlen ist der Übergang von 3D-Tet- zu  $p4gm$ -Phase nicht mit einer Änderung der Enthalpie verbunden<sup>2</sup>, die Übergänge  $p4gm$ - $c2mm$  und  $c2mm$ - $p2gg$  sind wiederum klar zu erkennen, wenngleich auch sie nur mit einer sehr geringen Änderung der Enthalpie einhergehen. Die Abwesenheit von beobachtbarer Enthalpieänderung beim Übergang zwischen der 3D-Tet-Phase und anderen LC-Phasen könnte auf langsame Phasenübergänge hindeuten, was aufgrund der dreidimensionalen Gitterstruktur der 3D-Tet-Phase nicht verwunderlich ist.

Die vollständige Phasensequenz  $\text{SmA} - p2gg - c2mm - 3\text{D-Tet} - p4gm - p4mm$  bei EO-Kettenverlängerung wird für alle Verbindungen mit einer Alkylkettenlänge von  $m \geq 11$  beobachtet. Für Homologe mit  $m < 11$  fehlen einige Zwischenphasen, so fehlen für die Verbindungen mit  $m=10$  die  $c2mm$ - und die 3D-Tet-Phase und die Verbindungen mit  $m=8$  weisen lediglich die Sequenz  $\text{SmA} - p2gg - p4mm$  auf. Verbindungen mit  $m=6$  weisen neben der  $p4mm$ -Phase lediglich eine weitere nicht näher identifizierte Mesophase auf und die untersuchten Verbindungen mit den kürzesten Ketten ( $m=4$ ) besitzen keine LC-Phasen mehr. Das Fehlen einiger Zwischenphasen bei Verbindungen mit  $m=10$  bis 8 ist jedoch auf die zu großen Volumensprünge bei Verlängerung der lateralen Ketten um eine EO-Einheit zurückzuführen. So können die für diese Phasen nötigen Volumenanteile  $\varphi_p$  bzw.  $\varphi_R$  nicht realisiert werden. Dieser Punkt wird in Kapitel 4.5.1.1 (s. Seite 82) näher beleuchtet.

<sup>2</sup> Der kleine Peak links neben dem Iso - 3D-Tet-Übergang wird hierbei nicht dem  $p4gm$ -Übergang zugeschrieben. Hintergrund ist, dass die per DSC ermittelten Umwandlungstemperaturen signifikant (dh.  $5 - 10^\circ\text{C}$ ) unter denen aus den SAXS-Messungen liegen. Da der per SAXS ermittelte Phasenübergang bei  $60^\circ\text{C}$  liegt, wird eine Umwandlungstemperatur darüber ausgeschlossen. Der Grund für die unterschiedlichen Temperaturen liegt in unterschiedlichen Kühlraten in den verschiedenen Experimenten. Es ist unklar, ob der dort vorhandene Peak einer weiteren Umwandlung unter Beteiligung einer monotropen Mesophase entspricht. Da die SAXS-Messungen jedoch als sehr zuverlässig einzustufen sind und keine weitere Mesophase ergaben, wird er an dieser Stelle ignoriert.



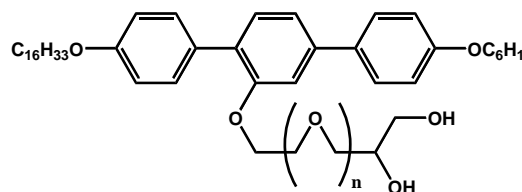
## 4.2 Verbindungen B.n mit unsymmetrischer Alkylkettenverteilung

Nachdem in der Verbindungsreihe **A.m-n** unter anderem der Einfluß der symmetrischen Alkylkettenvariation von kurzen ( $C_4$ ) bis hin zu langen ( $C_{16}$ ) *n*-Alkyloxysubstituenten untersucht wurde und interessante, teils neue Mesophasen nachgewiesen werden konnten, dient die Verbindungsreihe **B.n** der Untersuchung, ob die dort festgestellten Phasensequenzen auch im Fall eines unsymmetrischen Substitutionsmusters auftreten bzw. wie diese sich ändern. Die Verbindungsreihe **B.n** zeichnet sich durch zwei unterschiedliche terminale Alkyloxyketten aus - eine Hexadecyloxykette in der der polaren lateralen Gruppe zugewandten und eine Hexyloxykette in der abgewandten Position (s. Tabelle 4.9, oben). Es werden also unsymmetrisch zwei Kohlenstoffketten mit insgesamt 22 Kohlenstoffatomen eingebracht, womit die Verbindungen der Reihe **B.n** hinsichtlich ihrer Volumenanteile mit denen der Reihe **A.11-n** übereinstimmen. Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe mit ähnlichen Verbindungen ergaben, dass bereits das Substitutionsmuster (Wo befindet sich welche Kette?) einen großen Einfluß auf das Mesophasenverhalten haben kann <sup>[67]</sup>.

In Tabelle 4.9 sind die Phasensequenzen, die dazu gehörigen Umwandlungsenthalpien und die Gitterparameter der LC-Phasen aufgelistet. Es folgt, wie schon bei den Verbindungen **A.m-n**, zunächst eine Diskussion der einzelnen Phasen und schließlich eine Gesamtbetrachtung.

**Tabelle 4.9.** Übersicht über das Mesophasenverhalten der Verbindungsreihe **B.n**.

Phasenumwandlungstemperaturen (Peak) und -enthalpien wurden, soweit nicht anders angegeben, der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve der DSC-Messung (Kühlrate: 10 K·min<sup>-1</sup>) entnommen.



Verb.	n	Phasenumwandlungen Heizen ( $T/^\circ\text{C}$ ) $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Phasenumwandlungen Kühlen ( $T/^\circ\text{C}$ ) $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gitter- parameter (nm)
<b>B.1</b>	1	Cr 71 SmA 104 Iso		Iso 103 SmA 20 Cr		$d_{Sm} = 3.41$
		38.6 3.2		3.3 20.5		
<b>B.2</b>	2	Cr 1 46 Cr 2 59 SmA 84 Iso		Iso 83 SmA 55 Col <sub>hex</sub> / p6mm 8 Cr		$d_{Sm} = 3.53$
		13.4 38.6 1.4		4.1 1.3 21.7		$a_{p6mm} = 4.71$
<b>B.3</b>	3	Cr 37 Col <sub>hex</sub> / p6mm 71 Iso		Iso 69 Col <sub>hex</sub> / p6mm 7 Cr		$a_{p6mm} = 4.88$
		37.3 1.6		2.0 28.0		
<b>B.4</b>	4	Cr 34 Col <sub>hex</sub> / p6mm 67 Iso		Iso 65 Col <sub>hex</sub> / p6mm 13 Cr		$a_{p6mm} = 4.85$
		38.2 2.3		2.4 34.8		
<b>B.5</b>	5	Cr 32 Col <sub>squ</sub> / p4gm 51 Iso		Iso 50 Col <sub>squ</sub> / p4gm 13 Cr <sup>①</sup>		$a_{p4gm} = 8.76$
		38.1 1.6		1.4 36.1		
<b>B.6</b>	6	Cr 31 Col <sub>squ</sub> / p4gm 47 Iso		Iso 45 Col <sub>squ</sub> / p4gm 12 Cr		$a_{p4gm} = 8.81$
		38.0 1.7		1.6 37.6		
<b>B.7</b>	7	Cr 44 Col <sub>squ</sub> / p4mm 66 Iso		Iso 65 Col <sub>squ</sub> / p4mm 14 Cr		$a_{p4mm} = 4.14$
		34.8 2.4		2.4 36.3		

<sup>①</sup> Bei den XRD-Messungen mit Synchrotronstrahlung konnte hier in einem kleinen Temperaturbereich (ca. 2 °C) die p6mm-Phase als koexistierende Hochtemperaturphase beobachtet werden.

### 4.2.1 Die SmA-Phase - Schichten

Wie auch in der Verbindungsreihe **A.m-n** tritt die SmA-Phase bei den Molekülen auf, bei denen der Volumenanteil der unpolaren flexiblen Alkylgruppen überwiegt. Im konkreten Fall handelt es sich hierbei um die in Tabelle 4.10 aufgeführten Verbindungen **B.1** und **B.2** mit einer bzw. zwei Ethylenoxid-Einheiten. Die Ausbildung dieser Mesophase kann auch hier damit begründet werden, dass das Segregationsbestreben der polaren Gruppen (noch) nicht ausreicht, um sich in getrennten Domänen hinreichender Größe zu organisieren und somit dem Bestreben der Alkylketten, sich in Schichten zu organisieren, entgegen zu wirken.

**Tabelle 4.10.** Übersicht über die Moleküllängen ( $L$  in nm), Gitterparameter (Schichtabstand  $d$  in nm) und Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **B.n**, welche eine thermotrope SmA-Phase ausbilden.

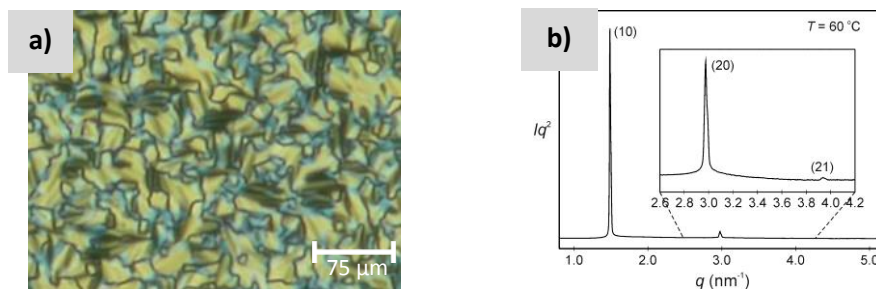
Verbindung	Moleküllänge $L$ in nm	Gitterparameter $d$ in nm	$d/L_{Mol}$	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
<b>B.1</b>	4.35	3.41	0.78	0.14	0.52	0.33
<b>B.2</b>	4.35	3.53	0.81	0.19	0.49	0.32

Die röntgenografisch ermittelten Schichtabstände liegen deutlich unter der all-*trans*-Moleküllänge, was auf eine konformative Unordnung und/ oder Interkalation der Alkylketten hindeutet.

#### 4.2.2 Die $p6mm$ -Phase - gleichseitige Dreiecke

Wird der Oligo(ethylenoxid)-Spacer verlängert und somit das Segregationsbestreben der polaren Molekülsegmente verstärkt, so werden erwartungsgemäß auch bei der Verbindungsreihe **B.n** kolumnare Mesophasen ausgebildet. Im Gegensatz zur Verbindungsreihe **A.m-n** mit symmetrischem Substitutionsmuster wird hier jedoch eine dort nicht auftauchende  $p6mm$ -Mesophase beobachtet.

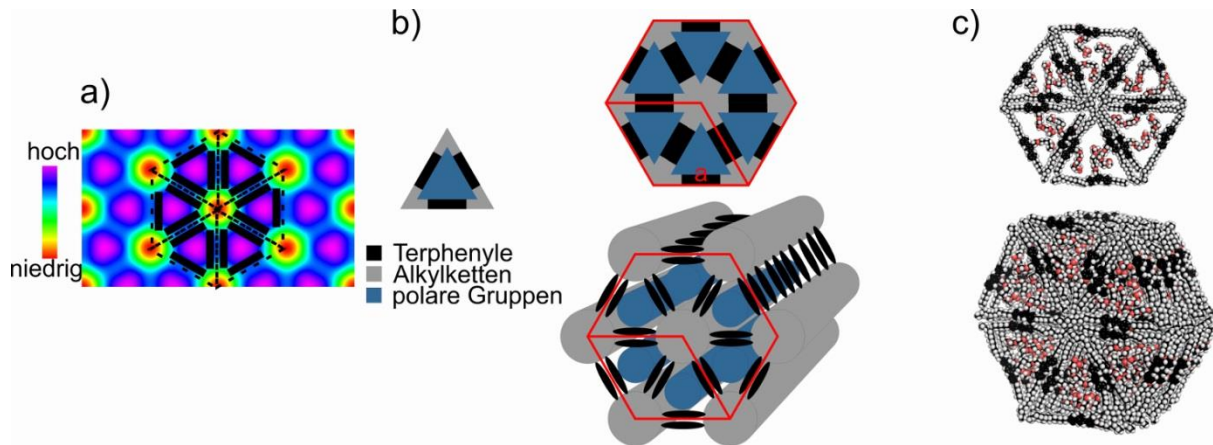
Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen liefern für Verbindung **B.4** die in Abbildung 4.22a dargestellte Textur, welche keine eindeutige Phasenzuordnung zulässt. Die Mesophase kann schließlich mit Hilfe röntgenografischer Untersuchungen aufgeklärt und entsprechend charakterisiert werden. Die Reflexe des in Abbildung 4.22b dargestellten Diffraktogramms können basierend auf dem  $p6mm$ -Gitter indiziert werden.



**Abbildung 4.22:** a) Textur der  $p6mm$ -Phase von **B.4** bei 60 °C. b) SAXS-Diffraktogramm (Synchrotronquelle) der Verbindung **B.4** bei 60 °C.

Aus den aus den röntgenografischen Untersuchungen gewonnenen Daten kann nun die in Abbildung 4.23a dargestellte Elektronendichtekarte rekonstruiert werden. Deutlich zu erkennen sind Bereiche hoher (blau-violett), und niedrigerer Elektronendichte (gelb-rot). Im Polyphil selbst werden diese Bereiche durch die polaren Segmente (hohe Elektronendichte) und die Alkylketten (niedrige Elektronendichte) repräsentiert. Die aromatischen Systeme liegen in Bezug auf die Elektronendichte dazwischen und müssen sich daher auch zwischen diesen beiden Domänen befinden. Sie sind in Abbildung 4.23a als schwarze Balken dargestellt und es wird deutlich, dass sie die Bereiche hoher Elektronendichte umschließen und im Bereich niedriger Elektronendichte durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkylketten zusammengehalten werden. Als geometrische Grundform werden hier also gleichseitige Dreiecke gebildet, die sich nur im hexagonalen Gitter organisieren können. Der ermittelte Gitterparameter  $a$  entspricht dabei der Kantenlänge und korreliert mit der Länge des Moleküls. In Abbildung 4.23b ist ein solches durch sechs gleichseitige Dreiecke gebildetes Hexagon veranschaulicht. Weiterhin kann daraus das

darunter abgebildete 3D-Modell abgeleitet werden. Es handelt sich um eine hexagonal kolumnare Wabenstruktur bestehend aus Zylindern mit dreieckigem Querschnitt. Diese ist charakterisiert durch zwei verschiedene Säulentypen, wobei ein Säulentyp durch die polaren Gruppen gebildet wird (blau) und von Terphenylen (schwarz) umgeben ist. Die Terphenyle wiederum verbinden die zweiten Säulentypen (grau), welche durch die terminalen Alkylgruppen ausgefüllt werden. Die in Abbildung 4.23c dargestellten Modelle sind denen in b) äquivalent, durch den Einsatz von CPK-Modellen der Verbindung **B.4** kann hier allerdings ein bedeutend besserer Eindruck bezüglich der tatsächlichen Größenverhältnisse der einzelnen Säulentypen gewonnen werden.



**Abbildung 4.23:** Entwicklung eines Modells der  $p6mm$ -Phase. a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte<sup>[104]</sup> mit eingezeichneten Terphenylen (schwarze Balken). b) 2D-Modell, bestehend aus gleichseitigen Dreiecken (oben) und das daraus abgeleitete 3D-Säulenmodell (unten). c) Darstellung einer einzelnen Schicht eines gebildeten Hexagons mit CPK-Modellen der Verbindung **B.4** (oben) und ein daraus abgeleitetes Mehrschicht- bzw. 3D-Modell.

Tabelle 4.11 liefert einen Überblick über die Verbindungen, welche die  $p6mm$ -Mesophase ausbilden. Mit Hilfe der röntgenografisch ermittelten Gitterparameter können nun das Volumen einer fiktiven Monoschicht-Elementarzelle und schließlich die Anzahl der Moleküle in einem solchen Raum berechnet werden. Berücksichtigt man, dass eine Elementarzelle der hier vorgestellten  $p6mm$ -Phase drei Wände beinhaltet, so ergibt dies eine Wandstärke von 2.0 bis 2.4 Molekülen. Dieser Wert liegt in der Größenordnung aller bisher ermittelten Wandstärken.

**Tabelle 4.11.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  in nm), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **B.n**, welche eine hexagonal kolumnare Mesophase mit  $p6mm$ -Symmetrie ausbilden.

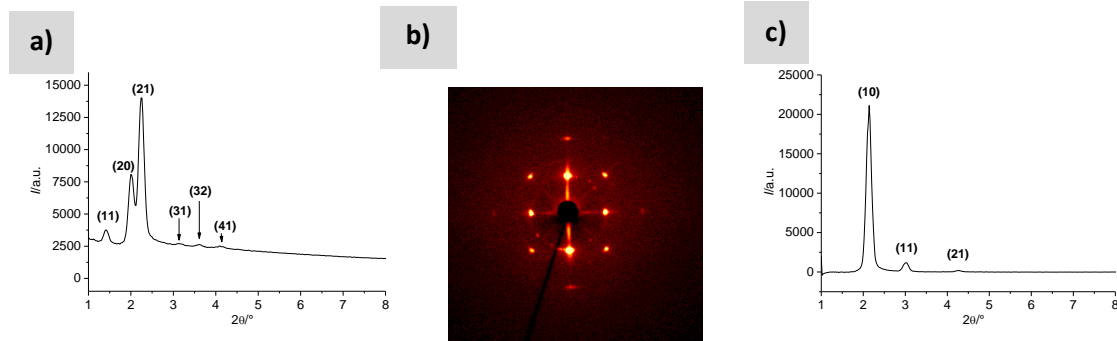
Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter	Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup>	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$ in nm	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>B.2</b>	1.238	4.71	8.645	7.0	2.3	0.19	0.49	0.32
<b>B.3</b>	1.304	4.88	9.281	7.1	2.4	0.23	0.47	0.30
<b>B.4</b>	1.370	4.85	9.167	6.7	2.2	0.27	0.45	0.29

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

#### 4.2.3 Die $p4gm$ - und die $p4mm$ -Phasen - Kolumnen mit quadratischem Querschnitt

Wird die Anzahl der Ethylenoxideinheiten im Spacer nochmals erhöht, so können die bereits durch die Abhandlung der Reihe **A.m-n** bekannten quadratischen kolumnaren Mesophasen nachgewiesen werden. Bei sechs EO-Einheiten tritt die  $p4gm$ -, bei sieben EO-Einheiten die  $p4mm$ -Phase auf.

Im Unterschied zu den Verbindungen **A.m-n** können bei den röntgenografischen Untersuchungen jedoch bereits mit einfachen Röntgenbeugungsuntersuchungen ohne Synchrotronstrahlung mehr Reflexe beobachtet werden (s. Abbildung 4.25a und c).



**Abbildung 4.24:** a) 2 $\theta$ -Scan der Verbindung **B.6** bei 40 °C mit  $p4gm$ -Indizierung. b) Röntgenbeugungsbild (KW) einer orientierten Probe der Verbindung **B.7** bei 40 °C. c) Der zu b) gehörende 2 $\theta$ -Scan mit  $p4mm$ -Indizierung.

Zusätzlich haben die Proben der Reihe **B.n** eine höhere Tendenz zur Orientierung an Oberflächen, was besonders durch das in Abbildung 4.24b dargestellte 2D-Röntgenbeugungsbild eine Monodomäne der  $p4mm$ -Phase verdeutlicht wird.

Die folgende Tabelle 4.12 liefert einen Überblick über gemessene und berechnete charakteristische Daten der beiden Mesophasen.

**Tabelle 4.12.** Übersicht über das Molekülvolumen ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  in  $\text{nm}$ ), Volumen einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **B.n**, welche eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4gm$ - bzw.  $p4mm$ -Symmetrie ausbilden.

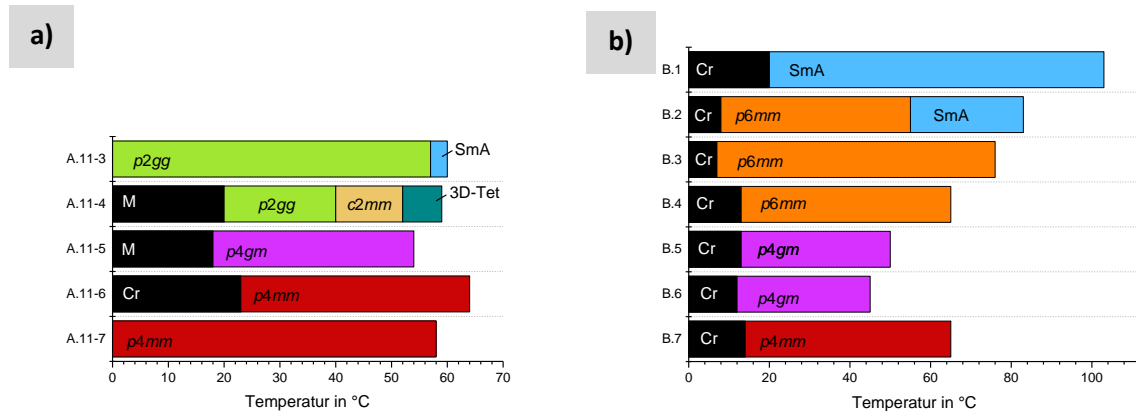
Verbindung	$V_{\text{Mol}}^{\text{①}}$	Mesophase	Gitterparameter	$V_{\text{EZ}}^{\text{②}}$	Mol./EZ	Mol./Wand	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$		$a$ in $\text{nm}$	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>B.5</b>	1.436	$\text{Col}_{\text{Squ}} / p4gm$	8.76	34.532	24.0	2.4	0.30	0.43	0.27
<b>B.6</b>	1.502	$\text{Col}_{\text{Squ}} / p4gm$	8.81	34.927	23.3	2.3	0.33	0.41	0.26
<b>B.7</b>	1.568	$\text{Col}_{\text{Squ}} / p4mm$	4.14	7.713	4.9	2.5	0.36	0.39	0.25

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

Alle ermittelten Daten passen zu den bereits vorgestellten und diskutierten Modellen der  $p4gm$ -Phase bestehend aus Zylindern mit dreieckigem und quadratischem Querschnitt (s. Seite 57) bzw. der  $p4mm$ -Phase, welche ausschließlich aus Zylindern quadratischen Querschnitts besteht (s. Seite 59).

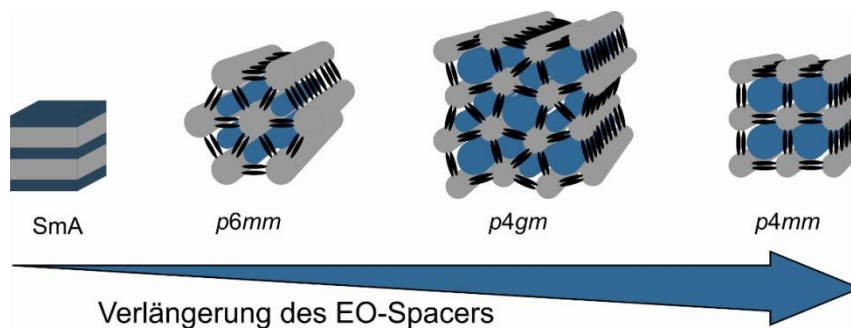
#### 4.2.4 Gesamtbetrachtung des thermotropen Mesophasenverhaltens

Die Phasensequenzen der einzelnen Verbindungen der Reihe **B.n** sind im in Abbildung 4.25 dargestellten Diagramm veranschaulicht. Allgemein kann die Phasensequenz der Verbindungsreihe **B.n** bei steigender Anzahl der Ethylenoxideinheiten als **SmA** - *p6mm* - *p4gm* - *p4mm* formuliert werden. Im Vergleich mit den Verbindungen der Reihe **A.11-n**, welche eine identische Gesamtanzahl an Kohlenstoffatomen in den Alkylketten aufweisen, wird die Auswirkung unsymmetrischer Alkylsubstitution besonders deutlich.



**Abbildung 4.25:** Übersicht über die Phasensequenzen der Verbindungsreihen **A.11-n** (a) und **B.n** (b). Die Balkendiagramme geben die Phasenumwandlungen beim Kühlen nach den Tabellen 4.1 (Reihe **A.m-n**) bzw. 4.9 (Reihe **B.n**) wieder.

Bei nur einer EO-Einheit (**B.1**) wird das Mesophasenverhalten nahezu vollständig durch die Alkylgruppen und deren Bestreben zur Schichtbildung in Form einer SmA-Phase gesteuert. Schon bei zwei EO-Einheiten kann zusätzlich zur SmA-Hochtemperaturphase die beschriebene *p6mm*-Phase als Tieftemperaturphase beobachtet werden. Hier hat die Größe des polaren Segmentes den kritischen Punkt überschritten, was wie in der Verbindungsreihe **A.m-n** zur Organisation der flexiblen Molekülsegmente in Säulen und somit bei weiterer Verlängerung zum Auftreten verschiedener kolumnarer Mesophasen führt. Nachdem die *p6mm*-Phase bei weiterer Erhöhung der Anzahl der EO-Einheiten etabliert wurde, treten schließlich die quadratisch kolumnaren *p4gm*- bzw. *p4mm*-Phasen auf (s. Abbildung 4.26).



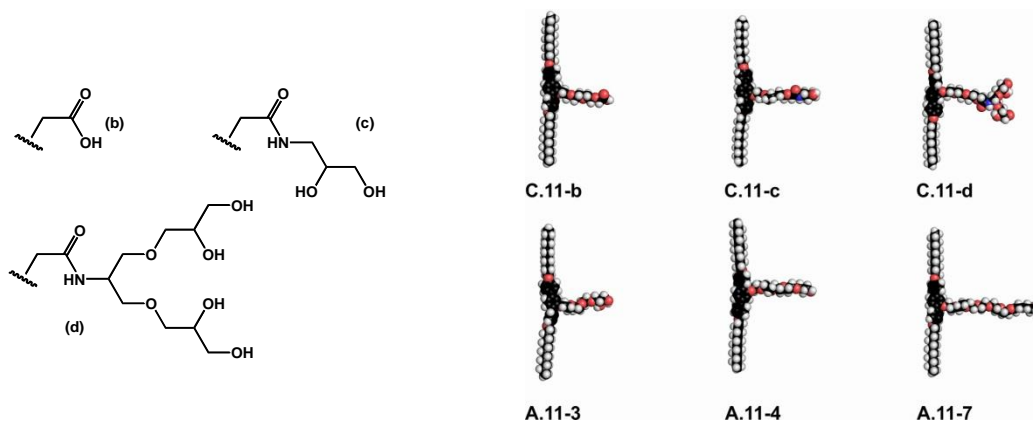
**Abbildung 4.26:** Schematische Phasensequenz der Reihe **B.n**.

Bemerkenswert ist, dass die *p6mm*-Phase, also die Ausbildung von Säulen mit gleichseitigen Dreiecken als Querschnittsfläche, nur bei dieser Verbindungsreihe auftritt. Vergleichbare Verbindungen der Reihe **A.m-n** bilden hier die *p2gg*-Phase, welche durch Säulen mit trapezoiden

Querschnittsflächen charakterisiert ist. Die Ursache ist darin begründet, dass die unsymmetrische Substitution mit einer kurzen ( $C_6$ ) und einer langen Kette ( $C_{16}$ ) ein abwechselndes (gemischtes) Packen der Alkylketten erfordert, was wiederum zu einer verringerten Ordnung in den durch die Alkylketten gebildeten Kolumnen führt. Während die identischen Alkylketten der Verbindungen **A.m-n** (insbesondere bei niedriger Temperatur) eine gewisse Tendenz zur parallelen Anordnung besitzen und somit eher lipophile Säulen mit elliptischem Querschnitt ausbilden, wird diese Tendenz durch die Mischung verschiedener Alkylketten verringert. In diesem Fall werden kreisförmige Säulenquerschnitte mit verringerter Grenzfläche bevorzugt gebildet, was sich hier in der Ausbildung von Dreieckszylindern äußert.

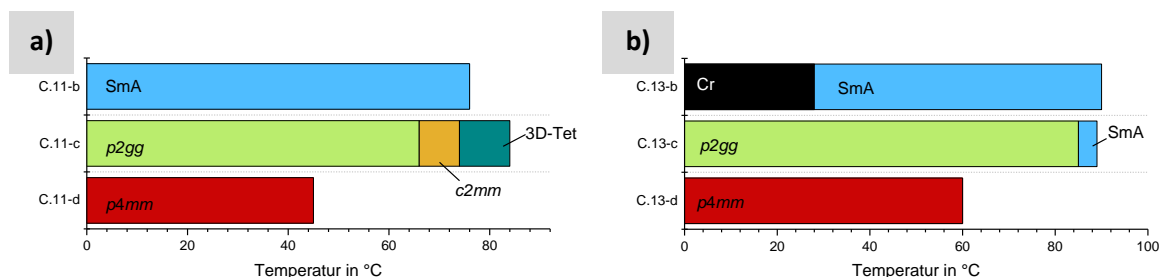
### 4.3 Kopfgruppenvariationen - die Verbindungen C.m-X

Die beiden bisher vorgestellten Verbindungsreihen waren dadurch charakterisiert, dass die terminalen Alkyloxysubstituenten hinsichtlich ihrer Länge (**A.m-n**) und Symmetrie (**B.n**) und die polare Gruppe in der Anzahl der verwendeten Ethylenoxideinheiten im Spacer variiert wurden. Als Kopfgruppe des polaren Segementes wurde in allen Fällen ein von Glycerol abgeleitetes 1,2-Diol verwendet. Die hier diskutierte Verbindungsreihe **C.n-X** zeichnet sich nun durch eine Variation der Kopfgruppen aus. Als Spacer wurde eine einheitliche Länge von drei EO-Einheiten gewählt, die terminalen Alkyloxygruppen an beiden Enden sind gleich und in ihrer Länge verändert, wobei sie aus 11, 12 oder 13 Kohlenstoffatomen pro Kette bestehen können. Abbildung 4.27 liefert einen Überblick über die verwendeten Kopfgruppen - es handelt sich um eine freie Carbonsäurefunktion (b) und amidisch verknüpfte Diole (c) und Tetraole (d). Die in Abbildung 4.27 rechts dargestellten CPK-Modelle vermitteln einen guten Eindruck der Größenverhältnisse in den Molekülen. In der oberen Reihe sind hierbei die Vertreter der Reihe **C.11-X** aufgeführt, darunter der passende „Gegenspieler“ (hinsichtlich der Volumenverhältnisse im Molekül) aus der Reihe **A.11-n**. Es wird deutlich, dass der größte Unterschied zwischen dem verzweigten Tetraol (hier: **C.11-d**) und dem linear über sieben EO-Einheiten verknüpften Diol (hier: **C.11-7**) besteht. Beide polaren Gruppen weisen ein sehr ähnliches Volumen auf, unterscheiden sich jedoch wesentlich in der Architektur. Dies betrifft einerseits die Flexibilität der polaren Gruppe (Amid vs. Ether), andererseits aber auch gravierende Unterschiede hinsichtlich der Möglichkeiten intermolekular zu wechselwirken, bedingt durch die Anzahl der OH-Gruppen und die Amidfunktion.



**Abbildung 4.27:** Strukturvariationen der Kopfgruppen: Carbonsäurefunktion. Rechts die Vertreter der Reihe **C.11-X** im CPK-Modell im Vergleich mit Vertretern der Reihe **A.11-n**, die hinsichtlich ihrer Volumenverhältnisse große Ähnlichkeit aufweisen.

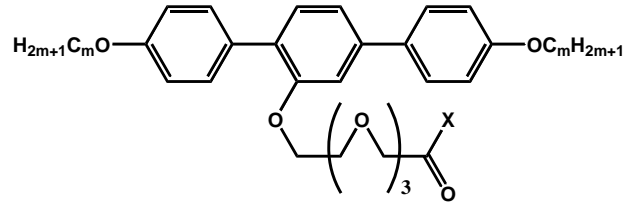
Das Mesophasenverhalten der Verbindungen dieser Reihe ist exemplarisch an den Reihen **C.11-X** und **C.13-X** in Abbildung 4.28 dargestellt. Tabelle 4.13 liefert die detaillierteren Phasensequenzen aller Verbindungen inklusive der Ergebnisse der DSC- und XRD-Messungen.



**Abbildung 4.28:** Übersicht über das Mesophasenverhalten der Verbindungsreihen **C.11-X** (a) und **C.13-X** (b).

**Tabelle 4.13.** Übersicht über das Mesophasenverhalten der Verbindungsreihe **C.m-X**.

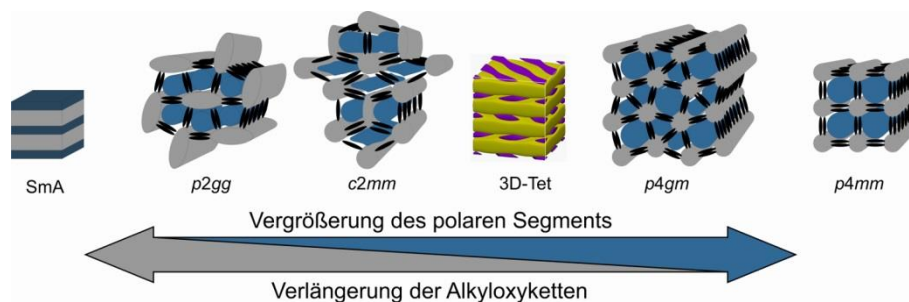
Phasenumwandlungstemperaturen (Peak) und -enthalpien wurden, soweit nicht anders angegeben, der zweiten Heiz- bzw. Kühlkurve der DSC-Messung (Kühlrate: 10 K·min<sup>-1</sup>) entnommen.



Verb.	m	Phasenumwandlungen Heizen (T/°C) $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Phasenumwandlungen Kühlen (T/°C) $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gitter- parameter (nm)
C.11-b	11	Cr 57 SmA 73 Iso 53.8 1.9		Iso 72 SmA 9 M -4 Cr 2.0 2.5 18.1		$d_{Sm} = 3.35$
C.12-b	12	Cr 61 SmA 84 Iso 57.3 2.2		Iso 82 SmA 19 Cr 2.3 46.6		$d_{Sm} = 3.42$
C.13-b	13	Cr 71 SmA 92 Iso 83.4 3.3		Iso 90 SmA 28 Cr 3.3 55.1		$d_{Sm} = 3.55$
C.11-c	11	Cr 45 Col <sub>rec</sub> / p2gg 67 Col <sub>rec</sub> / c2mm 28.5 1.2 Col <sub>rec</sub> / c2mm 80 3D-Tet 86 Iso <sup>①</sup> n.b. 1.3		Iso 84 3D-Tet 74 Col <sub>rec</sub> / c2mm 1.6 1.8 Col <sub>rec</sub> / c2mm 66 Col <sub>rec</sub> / p2gg <sup>①</sup> n.b.		$a_{p2gg} = 4.89$ $b_{p2gg} = 8.83$ $a_{c2mm} = 14.79$ $b_{c2mm} = 7.75$ $a_{3D-Tet} = 7.33$ $c_{3D-Tet} = 7.60$
C.12-c	12	Cr 47 Col <sub>rec</sub> / p2gg 92 Iso 16.9 1.8		Iso 90 Col <sub>rec</sub> / p2gg 1.8		$a_{p2gg} = 4.92$ $b_{p2gg} = 8.63$
C.13-c	13	Cr 57 Col <sub>rec</sub> / p2gg 86 SmA 91 Iso 60.0 2.3 0.8		Iso 89 SmA 85 Col <sub>rec</sub> / p2gg 0 Cr 0.8 2.4 19.4		$d_{Sm} = 3.75$ $a_{p2gg} = 5.16$ $b_{p2gg} = 9.08$
C.11-d	11	Cr 21 Col <sub>squ</sub> / p4mm 129 Iso 20.2 1.8		Iso 128 Col <sub>squ</sub> / p4mm 5.8		$a_{p4mm} = 4.25$
C.12-d	12	Cr 44 Col <sub>squ</sub> / p4mm 66 Iso 31.6 5.0		Iso 45 Col <sub>squ</sub> / p4mm 5.2		$a_{p4mm} = 4.06$
C.13-d	13	Cr 31 Col <sub>squ</sub> / p4gm 37 Col <sub>squ</sub> / p4mm 137 Iso 9.6 2.4 4.8		Iso 60 Col <sub>squ</sub> / p4mm 4.4		$a_{p4mm} = 4.08$ $a_{p4gm} = 9.48$

① Die Phasenumwandlungstemperaturen entstammen den SAXS-Messungen, in Klammern darunter die zugehörigen Umwandlungsenthalpien, *n.b.* bedeutet *nicht bestimmbar* - hier konnte der beobachteten Phasenumwandlung kein Peak zugeordnet werden.

Die Phasensequenz der Verbindungsreihe kann Vergrößerung des polaren Volumenanteils lautet SmA - p2gg - c2mm - 3D-Tet - p4gm - p4mm und entspricht damit im Wesentlichen der aus der Reihe **A.m-n** (s. Abbildung 4.29).



**Abbildung 4.29:** Schematische Phasensequenz der Reihe **C.n-X**.

Werden freie Carbonsäurefunktionen als Kopfgruppe verwendet, so werden bei allen drei Alkylkettenlängen SmA-Phasen ausgebildet. Die röntgenografisch ermittelten Schichtabstände liegen hier deutlich unter den *all-trans*-Moleküllängen (s. Tabelle 4.14), weshalb, wie auch bei den SmA-Phasen der anderen Verbindungsreihen, von einer starken konformativen Unordnung und/ oder Interkalation der Alkylketten auszugehen ist.



**Tabelle 4.14.** Übersicht über die Moleküllängen ( $L$  in nm), Gitterparameter (Schichtabstand  $d$  in nm) und Volumenanteile der polaren lateralen **C.m-x**, welche eine thermotrope SmA-Phase ausbilden.

Verbindung	Moleküllänge $L$ in nm	Gitterparameter $d$ in nm	$d/L_{Mol}$	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
<b>C.11-b</b>	4.35	3.35	0.77	0.21	0.48	0.31
<b>C.12-b</b>	4.60	3.42	0.74	0.20	0.50	0.30
<b>C.13-b</b>	4.85	3.55	0.73	0.19	0.52	0.28
<b>C.13-c</b>	4.85	3.75	0.77	0.25	0.48	0.26

Auffallend ist, dass keine der Carbonsäuren **C.m-b** eine kolumnare Tieftemperaturphase aufweist, wie sie bei vergleichbaren Diolen der Reihe **A.m-n** auftreten. Dies kann einerseits daran liegen, dass das Volumen der  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppe kleiner als das der Glycerolgruppe ist, andererseits aber auch mit den Unterschieden in den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gruppen zusammenhängen. So fällt auf, dass **A.10-2** ( $\varphi_P = 0.20$ ,  $\varphi_R = 0.47$ , SmA/ $p2gg$ ) und **C.11-b** ( $\varphi_P = 0.21$ ,  $\varphi_R = 0.48$ ) sehr ähnliche Volumenanteile der flexiblen Elemente aufweisen und dennoch nur das Glycerolderivat **A.10-2** in der Lage ist, eine kolumnare Tieftemperaturphase ( $p2gg$ ) zu bilden. Die Ursache könnte hier in der geringeren Anzahl an Protonendonorguppen und der Neigung der Carbonsäurefunktion zur Bildung von Dimeren liegen, was eine geringere Tendenz zum Aufbau eines kooperativer Netzwerke von Wasserstoffbrücken bewirkt. Dies hat eine geringere Tendenz zur Segregation dieser polaren Gruppen zur Folge.

Wird das polare Segment dahingehend verändert, dass die Polarität und damit die Segregationstendenz der lateralen Gruppen durch eine zusätzliche Amidfunktion erhöht wird, werden auch in dieser Verbindungsreihe kolumnare Mesophasen beobachtet. Tabelle 4.15 zeigt, dass in dieser Reihe **C.m-c**  $p2gg$ -Phasen dominieren.

**Tabelle 4.15.** Übersicht über die Molekylvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  und  $b$  in nm), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_P$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **C.m-x**, welche eine rechteckig kolumnare Mesophase mit  $p2gg$ -Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup>	Gitterparameter $a, b$ in nm		Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup>	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_P$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
	$V$ in $\text{nm}^3$	$a$	$b$	$V$ in $\text{nm}^3$					
<b>C.11-c</b>	1.379	4.89	8.83	19.430	14.1	2.3	0.27	0.44	0.28
<b>C.12-c</b>	1.434	4.92	8.63	19.107	13.3	2.2	0.26	0.46	0.27
<b>C.13-c</b>	1.490	5.16	9.08	21.084	14.1	2.4	0.25	0.48	0.26

① Die Molekylvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

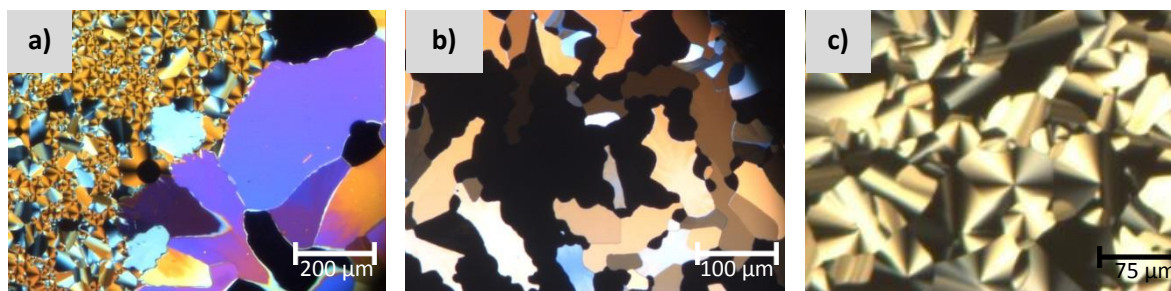
Die Ähnlichkeit zu Verbindungen **A.m-n** ist am deutlichsten bei der Verbindung **C.11-c**. Vergleicht man das Volumen des polaren Segments ( $394 \cdot 1 \text{ \AA}^3$ ) mit dem der Verbindung **A.11-4** ( $385.4 \text{ \AA}^3$ ), so verwundert es nicht, dass bei dieser Verbindung die bereits für **A.11-4** bekannte Sequenz  $p2gg - c2mm - 3D\text{-Tet}$  gefunden wird. Tabelle 4.16 gibt hier einen Überblick über die jeweilig ermittelten Gitterparameter und die charakteristischen Daten.

**Tabelle 4.16.** Übersicht über das Molekülvolumen ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a, b, c$  in nm), Volumen einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und gegebenenfalls pro Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **C.m-X**, welche  $c2mm$ -, 3D-Tet- und  $p4gm$ -Phasen ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup> $V$ in $\text{nm}^3$	Mesophase	Gitterparameter $a, b, c$ in nm			$V_{EZ}$ <sup>②</sup> $V$ in $\text{nm}^3$	Mol./EZ	Mol./ Wand	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
			$a$	$b$	$c$						
<b>C.11-c</b>	1.379	$Col_{rec}/c2mm$	14.79	7.75		51.580	37.4	2.5	0.27	0.44	0.28
		3D-Tet	7.33		7.60	408.340	296.1	---			
<b>C.13-d</b>	1.698	$Col_{squ}/p4gm$	9.48			40.442	23.8	2.4	0.34	0.43	0.23

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

Als Besonderheit muss hier erwähnt werden, dass bei der Verbindung **C.11-c** neben der 3D-Tet- eine konkurrierende 3D-Hex-Phase<sup>aa</sup> beobachtet werden kann, so können bei niedrigen Kühlraten ( $< 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) Bereiche mit der für die 3D-Tet-Phase typischen Sphäroliten, aber auch solche mit für 3D-Hex-Phasen typischer Mosaiktextur beobachtet werden (Abbildung 4.30a). Dieses Phänomen trat bei keiner der Verbindungen der Reihe **A.m-n** auf. Die Ausbildung der 3D-Hex-Phase wird also offensichtlich durch die erhöhte Polarität der Amid-Kopfgruppe begünstigt. Bei größeren Kühlraten und zwischen unbehandelten Glasplättchen konnte nur noch die Mosaiktextur der 3D-Hex-Phase beobachtet werden (Abbildung 4.30b), während in (Polyimid-) beschichteten Zellen nur die sphärolitische Textur der 3D-Tet-Phase auftrat (Abbildung 4.30c). Die Ausbildung der 3D-Tet-Phase wird also durch kleine Kühlraten und weniger polare Oberflächen (Objektträger und Deckglas bei den mikroskopischen Untersuchungen) begünstigt, während schnelles Kühlen und polarere Oberflächen die Ausbildung der 3D-Hex-Phase begünstigen. Bei den XRD-Experimenten mit Synchrotronstrahlung konnte bisher jedoch nur die 3D-Tet-Phase nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.30:** Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der Verbindung **C.11-c**. a) Sphärolitische Textur der 3D-Tet-Phase mit konkurrierender Mosaiktextur der 3D-Hex-Phase bei  $75^\circ\text{C}$ , Kühlrate  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . b) Mosaiktextur der 3D-Hex-Phase bei  $70^\circ\text{C}$ , Kühlrate  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . c) Sphärolitische Textur der 3D-Tet-Phase bei  $75^\circ\text{C}$  in einer Polyimid-beschichteten Zelle, Kühlrate  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Wird der polare Volumenanteil weiter durch das Einbringen einer Tetraol-Kopfgruppe erhöht, so können quadratisch kolumnare Mesophasen beobachtet werden. Verbindung **C.13-d** mit den längsten Alkylketten in dieser Reihe weist hierbei als einzige Verbindung die  $p4gm$ -Phase auf, welche dadurch charakterisiert ist, dass die Form der Säulenquerschnitte als eine 2:1-Mischung gleichseitiger Dreiecke und Quadrate beschrieben werden kann. Die ermittelten Werte passen auch hier sehr gut zu dem bereits vorgestellten Modell für die Mesophase (Tabelle 4.16 unten). Bei einer

<sup>aa</sup> Die 3D-Hex-Phase spielt insbesondere bei lösungsmittelinduzierten Mesophasen eine große Rolle, sie wird im Kapitel „Binäre Mischungen“ dieser Arbeit näher vorgestellt (s. Seite 84).

Temperaturerhöhung erfolgt der Übergang zur  $p4mm$ -Phase bestehend aus einheitlichen Zylindern mit quadratischen Querschnittsflächen.

Die quadratisch kolumnare  $p4mm$ -Phase wird von allen Vertretern dieser Verbindungsreihe mit Tetraol-Kopfgruppe ausgebildet. Tabelle 4.17 gibt einen Überblick über die Daten dieser Mesophase.

**Tabelle 4.17.** Übersicht über die Molekülvolumina ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ), Gitterparameter ( $a$  in  $\text{nm}$ ), Volumina einer Elementarzelle ( $V$  in  $\text{nm}^3$ ) und die daraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle und Wand einer Kolumne, sowie die Volumenanteile der polaren lateralen Kette ( $\varphi_p$ ), der flexiblen Alkylketten ( $\varphi_R$ ) und des rigiden aromatischen Kerns ( $\varphi_K$ ) der Verbindungen **C.m-x**, welche eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4mm$ -Symmetrie ausbilden.

Verbindung	Molekül- volumen <sup>①</sup> $V$ in $\text{nm}^3$	Gitterparameter $a$ in $\text{nm}$	Volumen einer Elementarzelle <sup>②</sup> $V$ in $\text{nm}^3$	Moleküle pro Elementarzelle	Moleküle pro Wand	$\varphi_p$	$\varphi_R$	$\varphi_K$
<b>C.11-d</b>	1.587	4.25	8.128	5.1	2.6	0.37	0.39	0.25
<b>C.12-d</b>	1.642	4.06	7.418	4.5	2.3	0.36	0.41	0.24
<b>C.13-d</b>	1.698	4.08	7.491	4.4	2.2	0.34	0.43	0.23

① Die Molekülvolumina wurden nach dem Inkrementsystem von IMMIRZI und PERINI<sup>[103]</sup> unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von 1.12 berechnet (s. dazu auch Abschnitt 3.4, Seite 45). ② Die Höhe einer Elementarzelle beträgt 0.45 nm.

#### 4.4 Verlängerte aromatische Systeme - D.n-X und E.0-a

Zeichneten sich die bisher betrachteten Verbindungsklassen **A.m-n**, **B.n** und **C.n-X** durch vielfältige Variation der flexiblen Strukturelemente aus, so liegt in diesem Teil der Fokus auf der Variation des rigiden aromatischen Grundgerüsts. Wie in Abbildung 4.31 dargestellt, erfolgte die Verlängerung des bisher verwendeten *p*-terphenylischen Grundkörpers durch den Einbau von Doppel- und Dreifachbindungen.

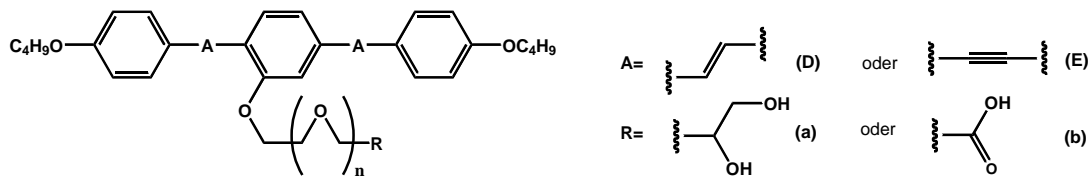


Abbildung 4.31: Übersicht über die Verbindungen **D.n-X** und **E.n-X** mit verlängertem rigiden Grundgerüst.

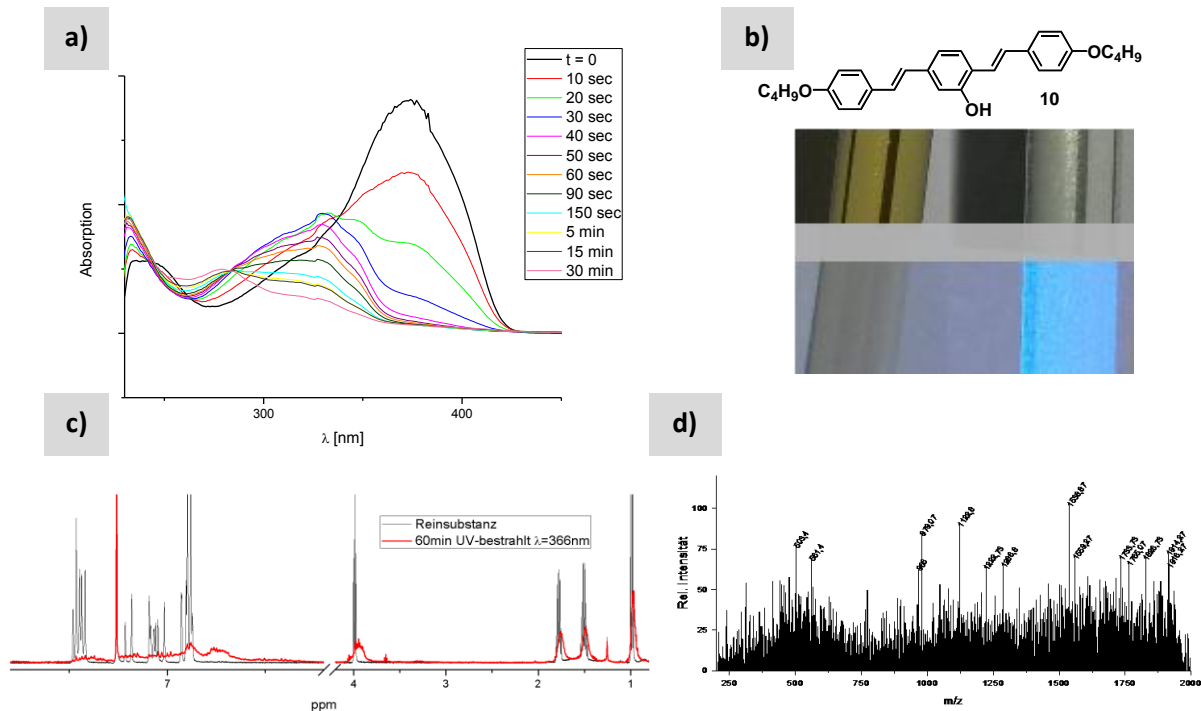
Der Schwerpunkt lag hierbei aus den bereits im Abschnitt 2 (Synthese) beschriebenen Gründen auf den Distyrylbenzol-basierten Verbindungen **D.n-X**. Die Untersuchung einer ersten Serie mit terminalen Butyloxygruppen ergab die in Tabelle 4.18 dokumentierten Phasensequenzen. Die einzige auftretende Mesophase ist hier die nematische Phase, welche sich durch eine Orientierungs-, nicht aber durch eine Positionsfernordnung der Moleküle auszeichnet. Ursache hierfür ist, dass das vergrößerte rigide System die Segregation der kurzen Alkylketten unter Ausbildung eigener Domänen unterbindet. Das verlängerte rigide Segment begünstigt gleichzeitig die Orientierungsfernordnung.

Tabelle 4.18. Umwandlungstemperaturen (Peak) und dazugehörige –enthalpien der Verbindungen **D.n-X** und **E.0-a**. Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien entstammen der ersten Heiz- bzw. Kühlkurve der DSC-Messung (Kühlrate: 10 K·min<sup>-1</sup>)

Verb.	n	Kopfgruppe (X)	Phasenumwandlungen		Phasenumwandlungen			
			Heizen (T/°C) ΔH/kJ·mol <sup>-1</sup>		Kühlen (T/°C) ΔH/kJ·mol <sup>-1</sup>			
<b>D.0-a</b>	0	Diol (a)	Cr 196	Iso 47.5	Iso 172	N 170	Cr 34.4 6.5	
<b>D.3-a</b>	3	Diol (a)	Cr 90	Iso 9.4	Iso 89 <sup>①</sup>	N 55	Cr n.b. 13.0	
<b>D.4-a</b>	4	Diol (a)	Cr 74	N 85	Iso 8.9 9.5	Iso 69	N 54	Cr 2.4 11.3
<b>D.3-b</b>	3	Carbonsäure (b)	Cr 61	N 91 <sup>①</sup>	Iso 39.0 n.b.	Iso 86 <sup>①</sup>	N 40	Cr n.b. 14.1
<b>E.0-a</b>	0	Diol (a)	Cr 137	N 145	Iso 31.7 1.4	Iso 144	N 109	Cr 1.5 30.2

① Polarisationsmikroskopisch bestimmt, nicht im DSC sichtbar.

Leider mussten bei allen Verbindungen der Reihe **D.n-X** Licht-induzierte Prozesse beobachtet werden, was weitere Untersuchungen erschwerte bis unmöglich machte. Auf die Synthese weiterer Vertreter wurde daher verzichtet. Die in Abbildung 4.32 dokumentierten Untersuchungen zeigen hierbei, dass es sich um sehr einfach ausgelöste irreversible Photoreaktionen handeln muss.

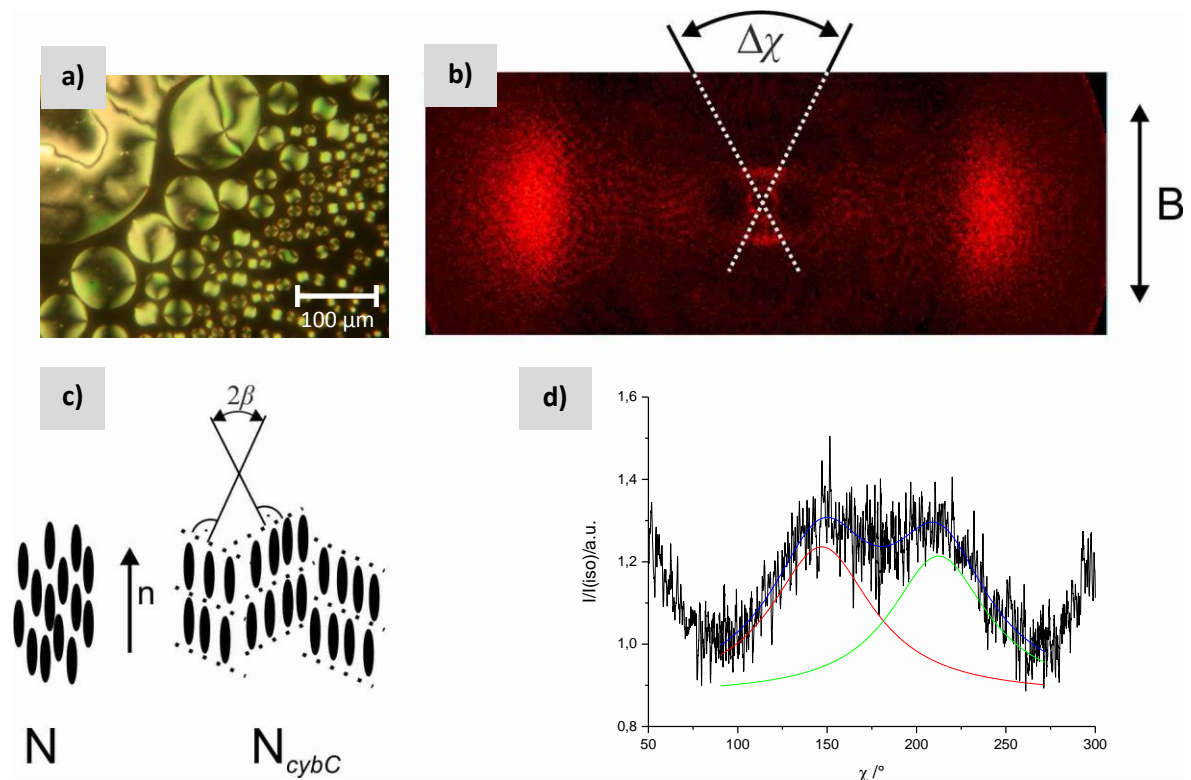


**Abbildung 4.32:** Untersuchung der Licht-induzierten Zerstörung des Distyrylbenzol-basierten Grundkörpers. a) überlagerte Spektren der UV-Vis-Experimente. b) Bestrahlte (links) und unbestrahlte Probe (NMR-Röhrchen, gelöst in  $CDCl_3$ ), oben bei Tageslicht, unten mit UV-Lampe ( $\lambda = 366$  nm). c)  $^1H$ -NMR-Spektrum des Grundkörpers vor (schwarz) und nach Bestrahlung (rot). d) ESI-MS-Spektrum nach Bestrahlung.

Die Untersuchungen wurden mit dem (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxy)styrylphenol **10** durchgeführt - Untersuchungen mit den Verbindungen **D.n** lieferten in ersten Versuchen jedoch analoge Ergebnisse. Für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren wurden 2 mg des Phenols **10** in 10.0 mL Chloroform unter Lichtausschluss gelöst und anschließend das Absorptionsspektrum aufgezeichnet (Abbildung 4.32a, schwarz). Die Probe in Quarzküvette wurde nun weiter mit einer üblicherweise für DC-Kontrollen genutzten UV-Lampe bestrahlt ( $\lambda = 366$  nm), nach den jeweiligen in Abbildung 4.32a aufgeführten Bestrahlungszeiten wurden erneut Absorptionsspektren aufgezeichnet. Gut sichtbar ist die sehr schnelle Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen, wobei das Maximum bei einer Bestrahlung von 90 Sekunden noch über 300 nm liegt. Bis 90 Sekunden Bestrahlung werden also scheinbar vorwiegend *EZ*-, *ZE*- und *ZZ*-Isomere gebildet<sup>[108]</sup>. Im weiteren Verlauf musste nun aber beobachtet werden, dass sich das Absorptionsmaximum weiter in den Bereich  $< 300$  nm verschiebt, was gleichbedeutend mit dem Verlust des konjugierten Systems ist. Es muss daher von photoinduzierten intermolekularen Reaktionen ausgegangen werden<sup>[63]</sup>. Abbildung 4.32b zeigt zudem, dass mit der Bestrahlung eine Gelbfärbung der Lösung, wie auch ein Verlust der Fluoreszenz einhergeht. Die Zerstörung des aromatischen Systems wird zusätzlich durch das in Abbildung 4.32c dargestellte  $^1H$ -NMR-Spektrum bestätigt. Der Nachweis einer Photocyclisierung durch entsprechende Cyclobutan-Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum gelang hingegen nicht. Das schließlich in Abbildung 4.32d dargestellte Massenspektrum weist eine für Polymere typischen Wellenform auf, es muss daher also resümiert werden, dass die photochemischen Reaktionen weder reversibel ablaufen, noch zu klar definierten Produkten führt.

Wie die Verbindungen **D.n** weist auch Verbindung **E.0** eine nematische Mesophase auf. Sie zeichnet sich durch eine Schlierentextur mit charakteristischer Tröpfchenbildung beim Übergang aus der isotropen Schmelze aus (s. Abbildung 4.33a). Da die Verbindung **E.0** stabiler als die Vertreter der

Reihe **D.n** ist, konnte sie zudem röntgenografisch untersucht und eine  $N_{cybC}$ -Phase nachgewiesen werden (Abbildung 4.33b-c). Um eine orientierte Probe zu erhalten, wurden die Messungen in einem Magnetofen durchgeführt. Es resultiert dabei das in Abbildung 4.33b dargestellte Beugungsmuster. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich belegt eine flüssigkristalline Phase von Molekülen mit Vorzugsorientierung (nematisch, Abbildung 4.33c), während im Kleinwinkelbereich zusätzlich ein diffuser Schichtreflex detektiert werden kann. Der  $\chi$ -Scan (Abbildung 4.33d) belegt, dass die Intensität des Kleinwinkelreflexes zwei Maxima aufweist, die Moleküle also in unterschiedlichen Domänen mit geneigten Schichtstrukturen vorliegen müssen. Es handelt sich somit um eine cybotaktisch nematische Phase mit SmC-Clustern.



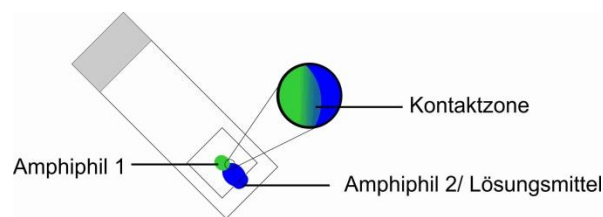
**Abbildung 4.33:** a) Schlierentextur und Tröpfchenbildung der  $N_{cybC}$ -Phase von Verbindung **E.0** bei 144 °C. b) Röntgenbeugungsbild der Verbindung **E.0** bei 130 °C. c) Vergleich der Modelle einer N- und  $N_{cybC}$ -Phase ( $2\beta$  beschreibt den Winkel zwischen den Schichtnormalen). d)  $\chi$ -Scan (2.5° - 5°).

Es wird angenommen, dass auch die Verbindungen **D.n**  $N_{cybC}$ -Phasen ausbilden, wobei diese aufgrund der Instabilität der Verbindungen nicht röntgenografisch nachgewiesen werden können.

## 4.5 Binäre Mischungen

Dieses Kapitel umfasst das Mesophasenverhalten einzelner Amphiphile in Kontakt mit einem anderen Amphiphil (thermotrop) oder auch Lösungsmittel (lyotrop). Durch die Zugabe eines weiteren Stoffes zu einem flüssigkristallinen Material können oft neue Mesophasen induziert werden. Da ihr Auftreten konzentrationsabhängig ist, besteht die einfachste Möglichkeit zur Detektion in der Anfertigung von Kontaktpräparaten, welche anschliessend polarisationsmikroskopisch untersucht werden können.

Zur Anfertigung von Kontaktpräparaten wird die zu untersuchende flüssigkristalline Substanz, wie auch bei den Untersuchungen des thermotropen Mesophasenverhaltens reiner Verbindungen, auf einem Objektträger aufgeschmolzen und mit einem Deckgläschen bedeckt. Anschliessend wird, wie in Abbildung 4.34 dargestellt, ein anderes Amphiphil oder auch ein Tropfen Lösungsmittel an den Rand des Deckgläschens gegeben und aufgeschmolzen. Die Flüssigkeit wird nun, gegebenenfalls unterstützt durch nochmaliges Erwärmen, durch Kapillarkräfte unter das Deckgläschen gezogen und gelangt mit der Probe in Kontakt. In dieser zu untersuchenden Kontaktzone stellt sich nach Erhitzen schnell ein diffusionsbedingter Konzentrationsgradient ein und es kann bei der Untersuchung das komplette Spektrum der Stoffmengenanteile mit einem Blick erfasst werden.



**Abbildung 4.34:** Skizzierung eines Kontaktpräparates zweier Amphiphile (oder eines Amphiphils und Lösungsmittel) mit der zu untersuchenden Kontaktzone.

Wichtig zu erwähnen ist, dass es sich bei den polarisationsmikroskopischen Experimenten um rein qualitative Untersuchungen handelt - es können also keine exakten Angaben zu den jeweiligen Stoffmengenanteilen gemacht werden. Daher sei an dieser Stelle auch gesagt, dass alle Phasenidentifikationen nur auf Texturuntersuchungen und dem Vergleich mit bekannten Systemen beruhen. Es werden hier mögliche Mesophasen angegeben, diese müssen jedoch erst durch röntgenografische Untersuchungen verifiziert werden<sup>bb</sup>. Dies gilt insbesondere für lösungsmittelinduzierte Mesophasen, da diese vom Phasenverhalten der wasserfreien Systeme abweichen können. Besondere Probleme können dabei die Flüchtigkeit (beim Heizen in die isotrope Schmelze), aber auch die hygroskopischen Eigenschaften der Lösungsmittel (z.B. bei Verwendung von Formamid) bereiten.

### 4.5.1 Binäre Mischungen verschiedener Polyphile

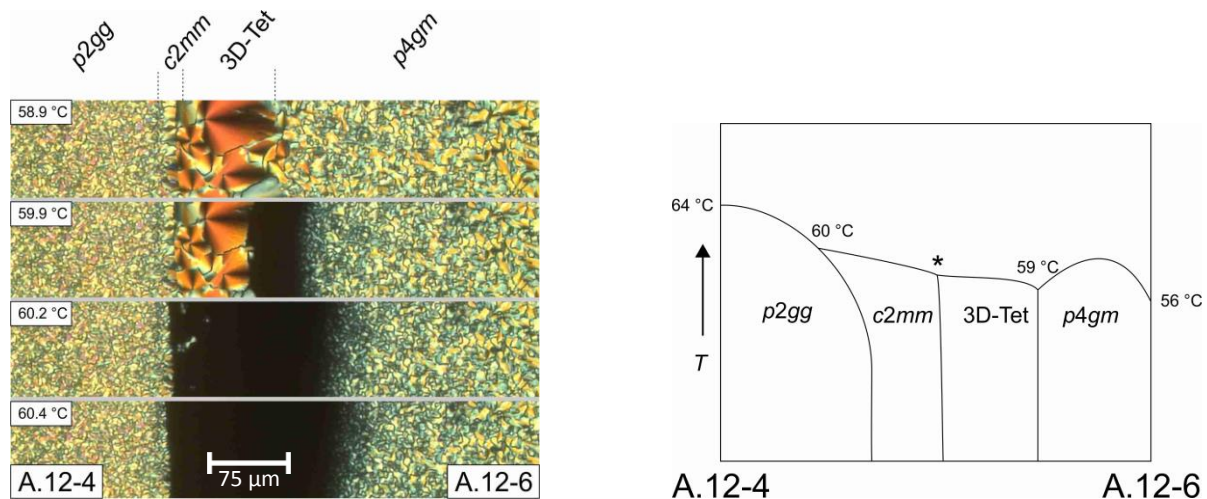
Der Fokus bei der Untersuchung der einzelnen Verbindungsreihen lag neben der Ermittlung der allgemeinen Phasensequenz besonders auf der genaueren Betrachtung der Übergänge zwischen

<sup>bb</sup> Dies gestaltet sich aber mitunter äußerst schwierig, da der Kontaktbereich selbst aufgrund seiner geringen Breite (und des Konzentrationsgradienten auch innerhalb einer Mesophase, dh. unterschiedliche Gitterparameter) nicht mit den zur Verfügung stehenden Messgeräten untersucht werden kann und die Präparation von wirklich homogenen Mischungen auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit nicht trivial ist.

strukturell verschiedenen Mesophasen. Dies kann einerseits, wie bereits geschehen, durch die Synthese strukturell variiertes Polyphile, aber auch durch die Untersuchung binärer Systeme erfolgen. Im Folgenden sollen binäre Mischungen von Verbindungen innerhalb aber auch zwischen verschiedenen Verbindungsreihen betrachtet werden.

#### 4.5.1.1 Mischungen innerhalb der Reihe A.m-n

Als sehr interessanter Bereich hat sich im bisherigen Verlauf der Übergang zwischen *p2gg*- und *p4gm*-Phase herausgestellt - so konnten ab einer Anzahl von 11 Kohlenstoffatomen in den terminalen Alkyloxygruppen eine neue *c2mm*- sowie eine 3D-tetragonale Phase dokumentiert werden. In der Reihe der Verbindungen **A.m-n** tritt diese Sequenz bei EO-Kettenverlängerung für das Homologe **A.12-5** mit fünf EO-Einheiten in der lateralen Kette auf. Bringt man, wie in Abbildung 4.35 dargestellt, die Verbindung **A.12-4** (*p2gg*) mit der Verbindung **A.12-6** (*p4gm*) in Kontakt, so werden im Mischungsbereich zwei Mesophasen induziert.



**Abbildung 4.35:** Texturaufnahmen der Kontaktzone **A.12-4** und **A.12-6** bei verschiedenen Temperaturen, rechts das schematische Phasendiagramm<sup>cc</sup>. \* keine genaue Temperaturangabe möglich, da nur durch Schären der Probe identifiziert.

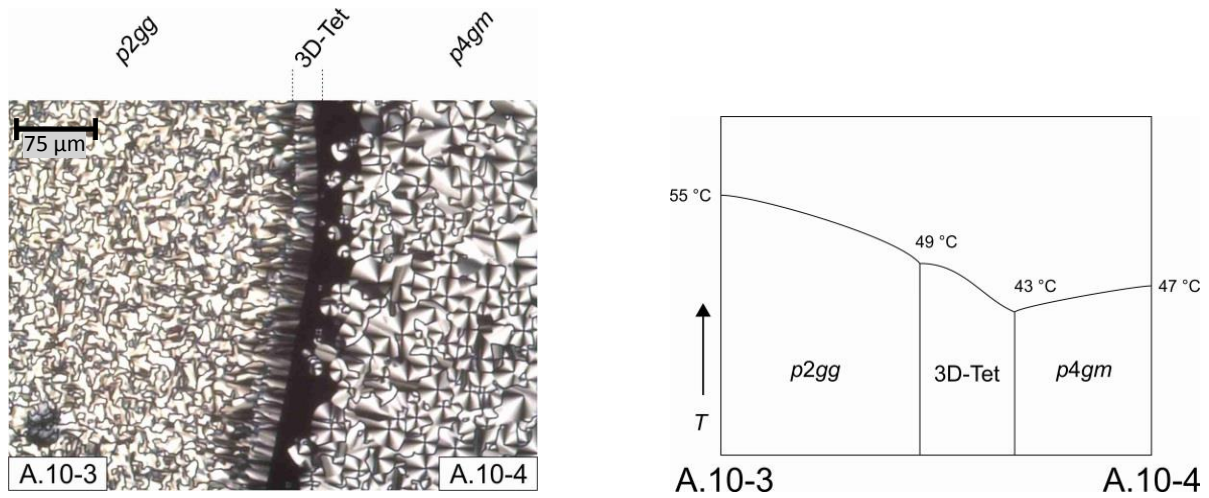
Beide Phasen zeichnen sich durch eine sphärolitische Textur aus. Gravierende Unterschiede bestehen jedoch in der Viskosität - während die induzierte LC-Phase im **A.12-6**-reichen Konzentrationsbereich weitgehend unempfindlich auf äußeren mechanischen Druck reagiert, weist die induzierte Phase im **A.12-4**-reichen Konzentrationsbereich eine hohe Fluidität auf. Somit kann darauf geschlossen werden, dass eine *c2mm*- und eine 3D-Tet-Phase induziert werden.

Während bei der Untersuchung des Kontaktpräparates von **A.12-4** und **A.12-6** „nur“ die schon von der dazwischenliegenden Verbindung **A.12-5** ausgebildet Mesophasen induziert werden, liegt das eigentliche Potential dieser Untersuchungen darin, dass auch Bereiche zwischen verschiedenen Mesophasen näher beleuchtet werden können, wenn sich die einzelnen Polyphile nicht durch einfache Strukturvariation (im vorliegenden Fall die schrittweise Erhöhung der EO-Einheiten im Spacer) darstellen lassen. Besonders deutlich wird dies an der Untersuchung des Kontaktpräparates von **A.10-3** (*p2gg*) und **A.10-4** (*p4gm*) - da bei Verlängerung der EO-Kette um eine weitere Einheit drei Atome eingefügt werden, sind dazwischenliegende Volumenanteile der polaren Gruppen

<sup>cc</sup> Alle in dieser Arbeit aufgeführten Phasendiagramme sind rein schematischer Natur, 2-Phasengebiete wurden nicht berücksichtigt.



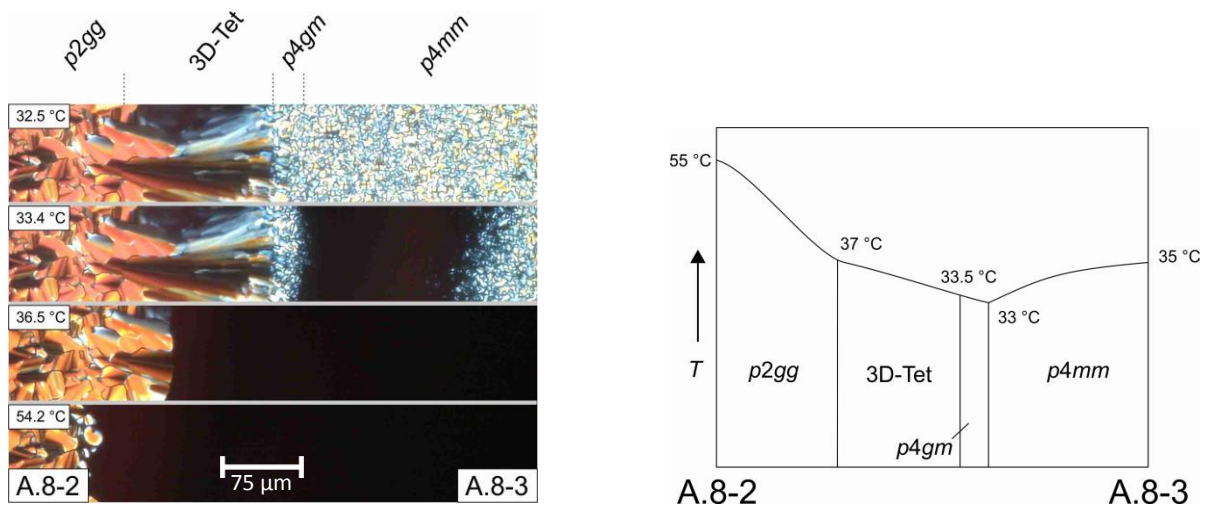
synthetisch nicht zugänglich. Im Kontaktpäparat kann allerdings durch Mischen beider Verbindungen jedes beliebige Verhältnis zwischen denen von **A.10-3** und **A.10-4** erhalten werden. Auch hier kann eine induzierte Phase im Mischungsbereich beobachtet werden (Abbildung 4.36).



**Abbildung 4.36:** Texturaufnahme der Kontaktzone **A.10-3** und **A.10-4** bei 43 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Aufgrund der Kombination von sphärolitischer Textur und hoher Viskosität handelt es sich bei der im Kontaktbereich induzierten um die 3D-tetragonale Phase, die Induktion einer  $c2mm$ -Phase konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass diese nicht ebenfalls induziert wird, sondern vielmehr, dass der Konzentrationsbereich wahrscheinlich sehr eng und aufgrund der textuellen Ähnlichkeit mit der  $p2gg$ -Phase in diesem Fall nicht erkannt werden kann.

Ganz ähnlich können zwischen den Verbindungen **A.8-2** ( $p2gg$ ) und **A.8-3** ( $p4mm$ ) zwei induzierte Mesophasen beobachtet werden, wobei die induzierte Mesophase im **A.8-2**-reichen Konzentrationsbereich eine sphärolitische Textur aufweist (Abbildung 4.37). Diese konnte aufgrund ihrer hohen Viskosität als 3D-Tet-Phase identifiziert werden. Bei der induzierten Mesophase im **A.8-3**-reichen Konzentrationsbereich handelt es sich höchstwahrscheinlich um die  $p4gm$ -Phase, eine  $c2mm$ -Phase konnte wie im vorherigen Beispiel auch hier nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.



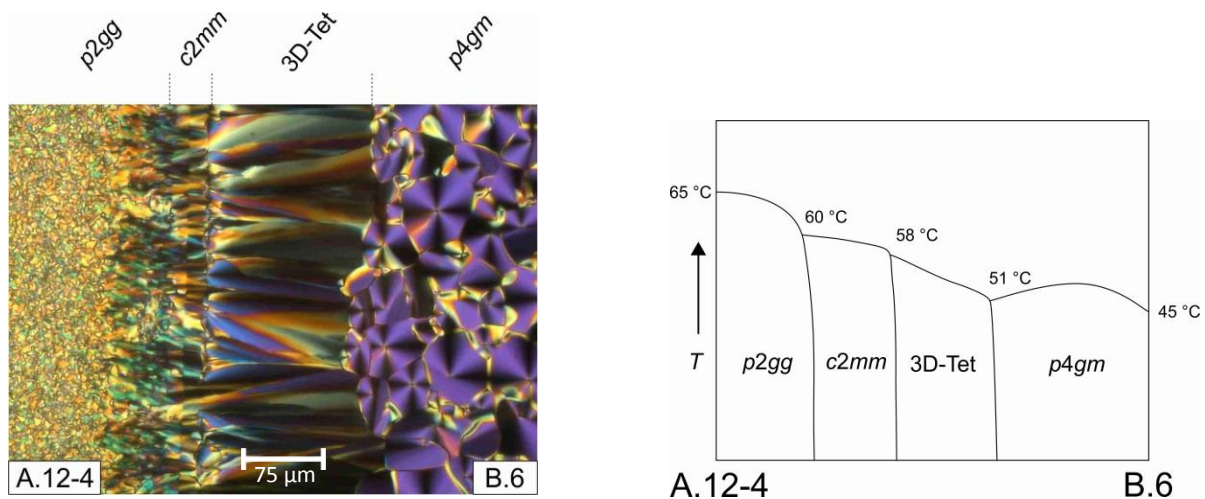
**Abbildung 4.37:** Texturaufnahmen der Kontaktzone **A.8-2** und **A.8-3** bei verschiedenen Temperaturen, rechts das schematische Phasendiagramm.

Die Untersuchungen binärer Mischungen innerhalb der Reihe **A.m-n** belegen, dass die Phasensequenz  $SmA-p2gg-c2mm-3D-Tet-p4gm-p4mm$  bei allen Alkylkettenlängen ab acht Kohlenstoffatomen pro Kohlenwasserstoffkette gebildet werden kann. Sie tritt also nicht nur bei den langkettigeren Verbindungen (ab 11 Kohlenstoffatomen pro Kette, vgl. thermotropes Mesophasenverhalten) am Übergang  $p2gg \rightarrow p4gm$  auf.

#### 4.5.1.2 Mischungen zwischen symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Polyphilen

Betrachtet man nun die Kontaktzone von Polyphilen, deren strukturelle Variation nicht nur die Länge der verwendeten Alkylketten und EO-Spacer, sondern auch die Verteilung der Alkylketten auf die beiden Enden betrifft, so können auch hier beim Übergang von einer  $p2gg$ -Phase einer symmetrisch substituierten Verbindung der Reihe **A.m-n** zu einer  $p4gm$ -Phase einer unsymmetrisch substituierten Verbindung der Reihe **B.n** induzierte Mesophasen beobachtet werden.

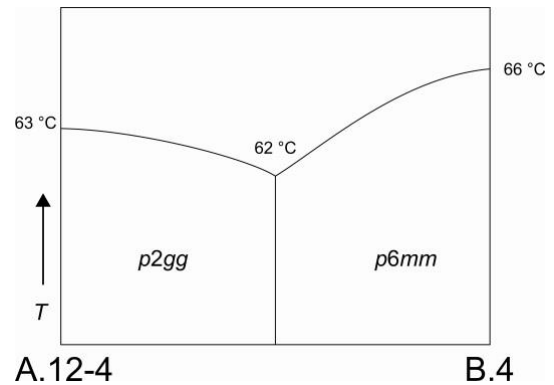
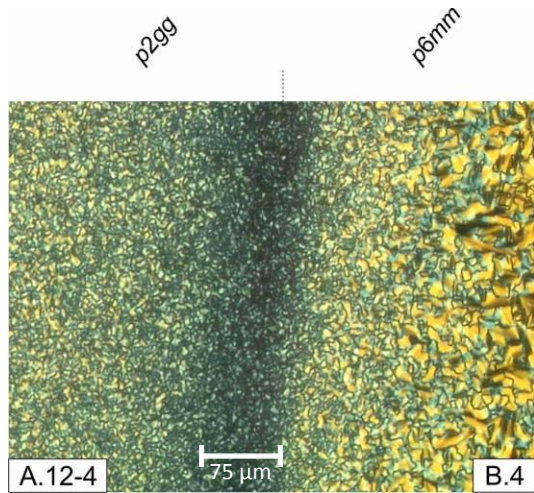
Abbildung 4.38 zeigt die Texturen der Kontaktzone von **A.12-4** ( $p2gg$ ) und **B.6** ( $p4gm$ ) - hier kann ebenfalls die in der Verbindungsreihe **A.m-n** beobachtete Sequenz  $p2gg-c2mm-3D-Tet-p4gm$  beobachtet werden.



**Abbildung 4.38:** Texturaufnahme der Kontaktzone **A.12-4** und **B.6** bei 48 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Wie bereits in den vorherigen Beispielen konnten  $c2mm$ - und 3D-Tet-Phase anhand ihrer Viskosität identifiziert werden. Das Auftreten der beiden induzierten Mesophasen kann so gedeutet werden, dass die Ausbildung der rechteckig kolumnaren  $c2mm$ -Phase, ebenso wie das der 3D-Tet-Phase, nicht allein auf die symmetrischen Verbindungen **A.m-n** beschränkt ist, sondern bereits bei einem geringeren Grad der Unsymmetrie zu erwarten ist.

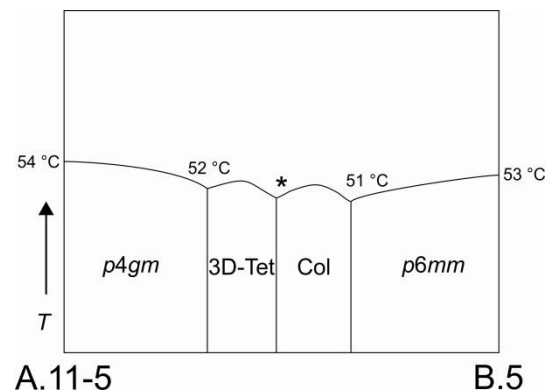
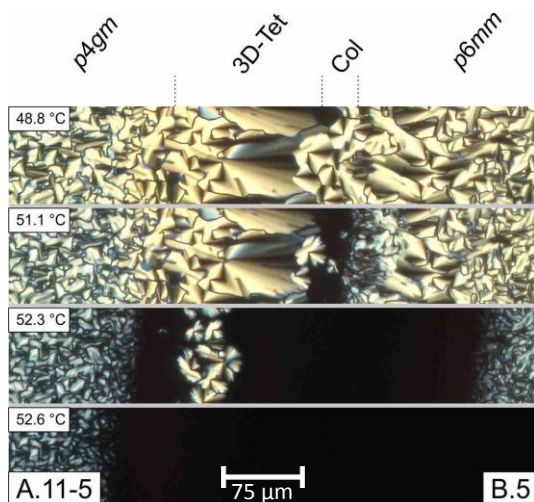
Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Verbindungsreihen **A.m-n** und **B.n** besteht in den kolumnaren Phasen mit kleinen Zylinderquerschnitten mit nur drei Molekülen im Umfang. Während die Verbindungen der symmetrisch substituierten Reihe **A.m-n** eine  $p2gg$ -Phase mit trapezförmigen Zylinderquerschnitten ausbilden (elliptische Säulen der Alkylketten), werden bei den Verbindungen der Reihe **B.n** gleichseitige Dreiecke und damit letztlich eine hexagonal kolumnare Phase mit  $p6mm$ -Symmetrie gebildet (kreisförmige Säulen der Alkylketten). Um nun zu untersuchen, ob zwischen diesen eventuell noch eine weitere Phase vorhanden ist, wurde der Kontaktbereich zwischen Verbindung **A.12-4** ( $p2gg$ ) und Verbindung **B.4** ( $p6mm$ ) untersucht (Abbildung 4.39).



**Abbildung 4.39:** Texturaufnahme der Kontaktzone **A.12-4** und **B.4** bei 62 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Es wird deutlich, dass zwischen der  $p2gg$ - und der  $p6mm$ -Phase ein Minimum ausgebildet und keine weitere Mesophase induziert wird. Es gibt somit keine Zwischenphase zwischen diesen beiden Strukturen.

Der Übergang von der  $p6mm$ -Phase einer unsymmetrisch substituierten Verbindung der Reihe **B.n** zu einer  $p4gm$ -Phase einer symmetrisch substituierten Verbindung der Reihe **A.m-n** wurde schließlich anhand eines Kontaktpräparates von **A.11-5** und **B.5** untersucht (Abbildung 4.40).



**Abbildung 4.40:** Texturaufnahmen der Kontaktzone **A.11-5** und **B.5** bei verschiedenen Temperaturen, rechts das schematische Phasendiagramm. \* keine genaue Temperaturangabe möglich da, da nur durch Schären der Probe ermittelt.

Auch hier konnte die 3D-Tet-Phase anhand der Textur und Viskosität identifiziert werden. Zwischen der  $p6mm$ - und der 3D-Tet-Phase befindet sich eine weitere Mesophase, bei der es sich um eine  $c2mm$ - oder auch  $p2gg$ -Phase handeln kann. Es ergibt sich also kein klarer Hinweis auf die Existenz neuer LC-Phasen oder einer eventuellen flüssig-quasikristallinen Phase.

#### 4.5.2 Lyotropes Mesophasenverhalten

Bei lyotropen Mesophasen handelt es sich um flüssigkristalline Zustände, die von amphiphilen Molekülen mit einem Überschuss von Wasser oder anderen protischen Lösungsmitteln ausgebildet werden. Hierbei werden Micellen gebildet, welche oberhalb einer kritischen Packungsdichte eine Orientierungs- und Positionsfernordnung aufweisen können. Werden geringere Mengen eines Lösungsmittels zum Amphiphil gegeben, so spricht man von Lösungsmittel-induzierten Mesophasen. Hier werden bestimmte Domänen der LC-Phasen aufgequollen, der Effekt des Lösungsmittels entspricht somit einer Verlängerung der Alkylketten (lipophile Lösungsmittel) oder auch der polaren Gruppen (polare Lösungsmittel). Bei den hier betrachteten „lyotropen Mesophasen“ handelt es sich um solche Lösungsmittel-induzierten und Lösungsmittel-modifizierten LC-Phasen.

Im einfachsten Fall werden hier binäre Gemische aus Polyphil und Lösungsmittel, in den hier dokumentierten Fällen Wasser, untersucht.

In Anlehnung an die beobachteten Phasensequenzen aus den Untersuchungen des thermotropen Mesophasenverhaltens soll hier das lyotrope Mesophasenverhalten der Verbindungen mit der Reihenfolge SmA -  $p2gg/(p6mm)$ - 3D-Tet -  $p4gm$  -  $p4mm$  untersucht werden. Die Zugabe von Wasser kann in den hier betrachteten Fällen auch als eine weitere Erhöhung des polaren Volumenanteils betrachtet werden.

Als Vertreter für SmA-Phasen soll hier die Verbindung **A.12-3** dienen. In Abbildung 4.41 ist die Kontaktzone zwischen gekreuzten Polarisatoren dargestellt. Zu erkennen ist, dass bei steigender Konzentration des Wassers eine weitere Mesophase induziert wird, die sich mit ihrer Mosaiktextur deutlich von der SmA-Phase unterscheidet.

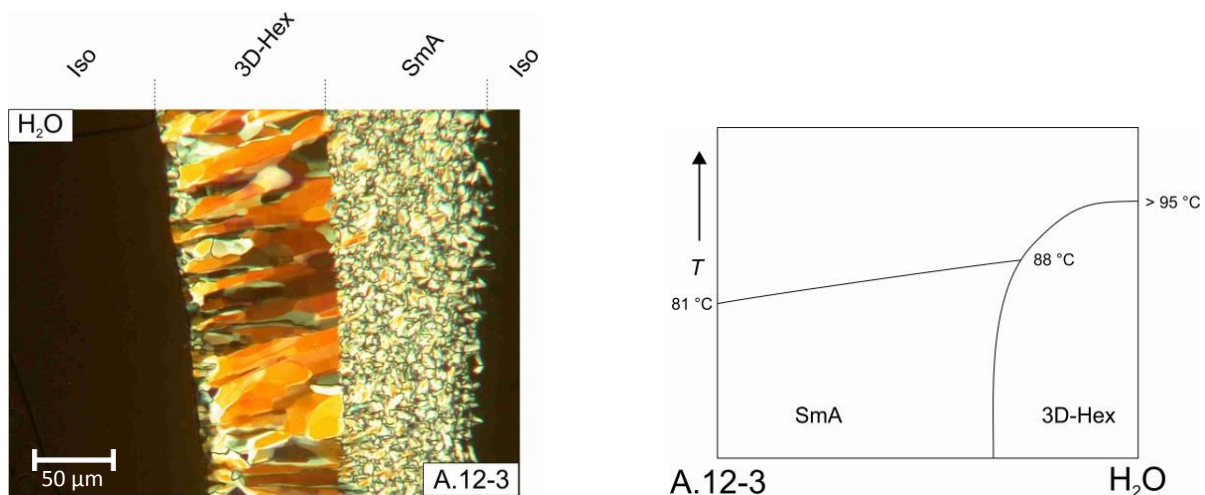
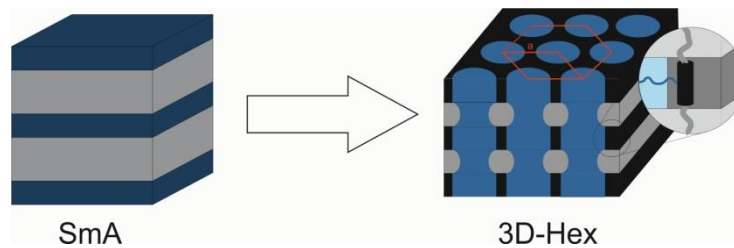


Abbildung 4.41: Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - A.12-3 bei 84 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Hierbei handelt es sich vermutlich um eine 3D-Hex-Phase. Dies legt einerseits die typische Textur nahe, andererseits hat die 3D-Hex-Phase, wie in Abbildung 4.42 dargestellt eine große Nähe zur SmA-Phase und wurde bei Erhöhung des polaren Volumenanteils bereits in einer Phasensequenz SmA -  $SmA_{fm}$  - 3D-Hex - kolumnare Phasen bei ähnlichen T-förmigen facialen Polyphilen gefunden<sup>[67]</sup>.

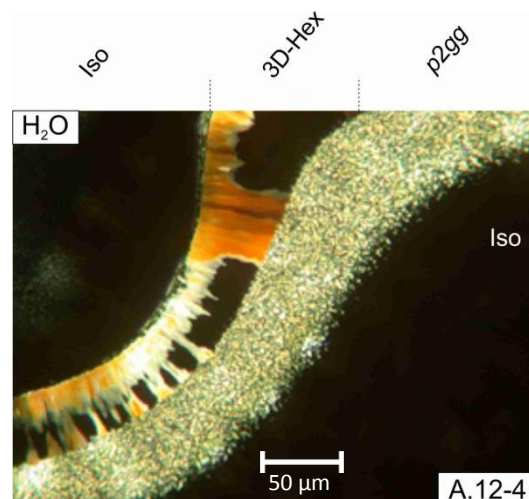


**Abbildung 4.42:** Modell der 3D-Hex-Phase, die Aromaten und Alkylgruppen liegen alternierend in Schichten vor, polare Gruppen organisieren sich in verbundenen Domänen in einem hexagonalen Gitter.

Sie ist dadurch charakterisiert, dass sich die rigiden Grundkörper und die Alkylketten in separaten Schichten segregieren, während die polaren Gruppen senkrecht dazu Kolonnen bilden, die jeweils in der Aromatenschicht verdickt und insgesamt auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Die 3D-Hex-Phase ist stabil bis über 95 °C, die thermotrope SmA-Phase wird durch Zugabe von Wasser stabilisiert, so dass sich, wie im Phasendiagramm in Abbildung 4.41 dargestellt, ihr Klärpunkt von 81 °C auf 88 °C erhöht.

Die Tendenz, dass Verbindungen mit thermotroper SmA-Phase lyotrop eine zusätzliche 3D-Hex-Phase ausbilden, konnte bei allen Verbindungen beobachtet werden, unabhängig, ob diese symmetrisch (Reihe **A.m-n**) oder unsymmetrisch substituiert sind (Reihe **B.n**).

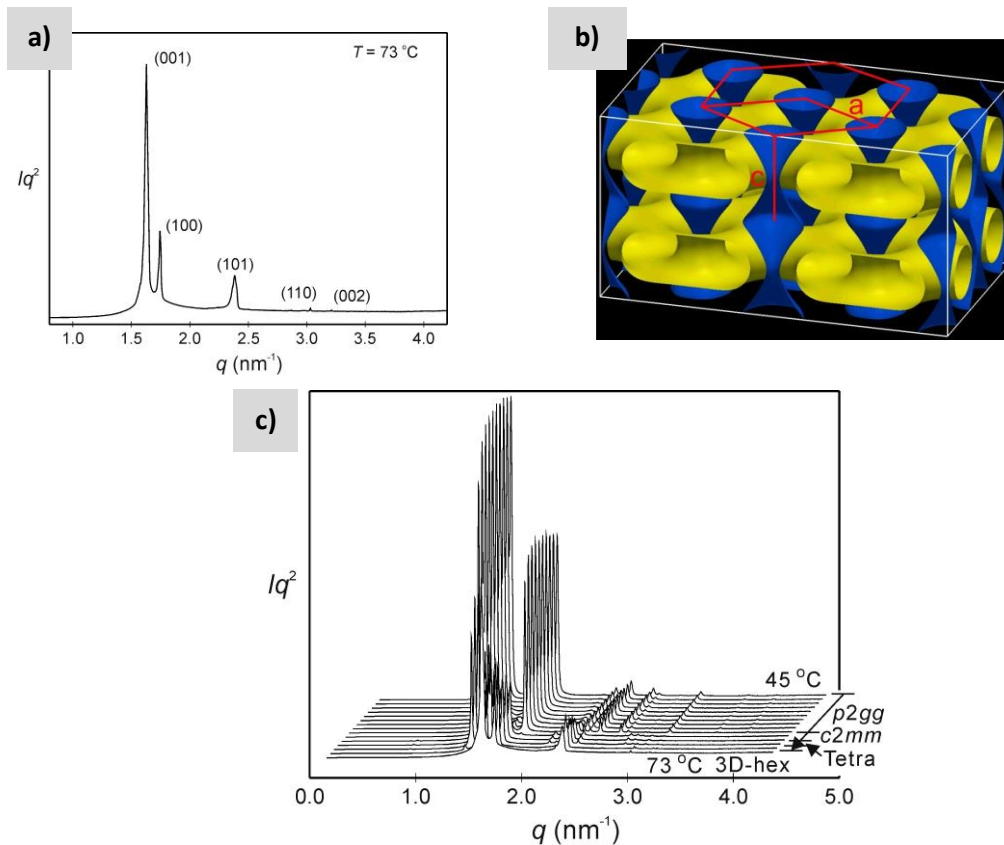
Betrachtet man nun Verbindungen, welche thermotrop die  $p2gg$ -Phasen bestehend aus Trapezoid-Zylindern ausbilden, so werden verschiedene lyotrope Mesophasen beobachtet. Im Fall der in Abbildung 4.43 dargestellten Verbindung **A.12-4** tritt erneut eine Mosaiktextur auf, die auch hier der 3D-Hex-Phase zugeordnet werden kann. Dies wirkt auf den ersten Blick ungewöhnlich, da diese lösungsmittelinduzierte Mesophase eine andere (um 90° gedrehte) Orientierung der Aromaten in Bezug auf die polaren Kolonnen aufweist, also nicht als Erweiterung der kolumnaren Phase aufgefasst werden kann, wird aber nachvollziehbarer, wenn man berücksichtigt, dass die  $p2gg$ -Phase in unmittelbarer Nachbarschaft zur SmA-Phase auftritt. Prinzipiell kann daher durch Wasserzugabe eine Ausbildung von polaren Säulen parallel zu den Schichten und somit ein Übergang zur  $p2gg$ -Phase erfolgen. Alternativ kann die einheitliche Schichtstruktur auch unter Ausbildung von zusätzlichen polaren Säulen senkrecht zu den Schichten verändert werden, was dann zur 3D-Hex-Phase führt.



**Abbildung 4.43:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **A.12-4** bei 70 °C.

Die kolumnare *p2gg*-Phase der Verbindung **A.12-4** erfährt durch Wasserzugabe eine relativ starke Stabilisierung, sodass ihr Klärpunkt um 14 °C auf 75 °C erhöht wird. Bei steigender Wasserkonzentration wird diese durch die 3D-Hex-Phase ersetzt, welche bis über 95 °C stabil ist. Die mit der Wasserzugabe verbundene Erhöhung der Polarität der polaren Gruppen begünstigt offensichtlich die Ausbildung einer mit den Zylinderphasen konkurrierenden 3D-Hex-Phase. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die Ausbildung von Kolumnen größeren Querschnitts die Grenzfläche zwischen den polaren und unpolaren Bereichen minimiert werden kann. Da der Querschnitt der Trapezoidzylinder in der *p2gg*-Phase durch die Länge der Moleküle begrenzt ist, erfolgt eine vollständige Reorganisation der Moleküle zur 3D-Hex-Phase. In dieser kann die Ausbildung eines größeren Säulenquerschnittes realisiert werden, da sich eine größere Anzahl an Molekülen parallel zu den polaren Säulen organisieren kann.

Die 3D-Hex-Phase konnte in diesem Fall auch durch ein Experiment mit Synchrotronstrahlung bestätigt werden. Hierzu wurden die Verbindung **A.12-4** und Wasser in eine Kapillare eingeschmolzen, die wassergesättigte Probe wurde röntgenografisch untersucht. Die Reflexe des in Abbildung 4.44a dargestellten Diffraktogramms können basierend auf der Raumgruppe *P6/mmm* indiziert werden, die berechnete und in Abbildung 4.44b dargestellte Elektronendichtekarte passt dabei zum bereits in Abbildung 4.42 vorgeschlagenen Modell.

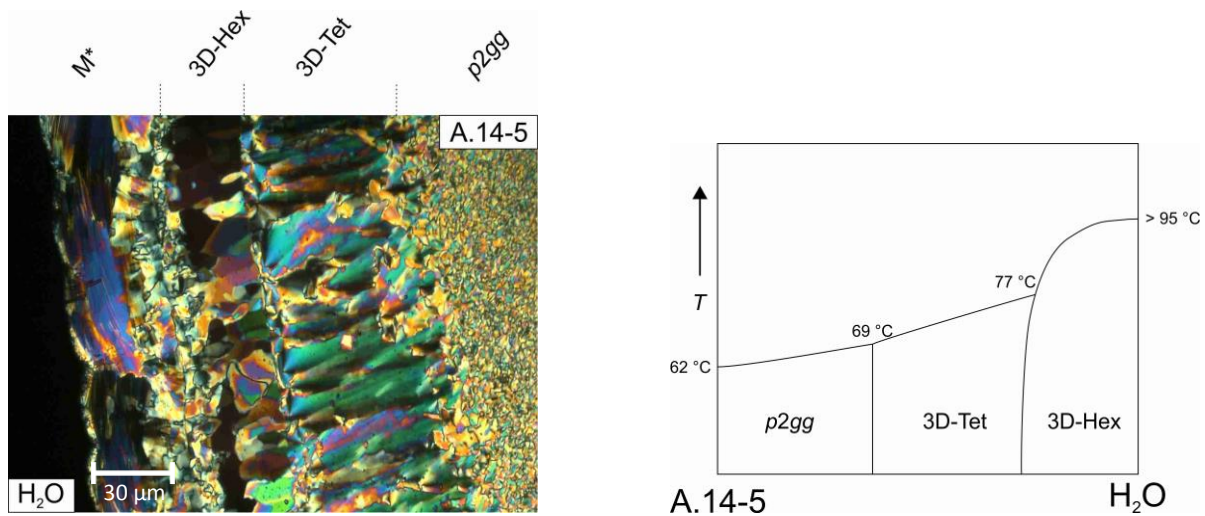


**Abbildung 4.44:** a) Diffraktogramm der SAXS-Messung mit Synchrotronstrahlung von der wassergesättigten Verbindung **A.12-4** bei 73 °C. b) Berechnete Elektronendichtekarte. c) Kaskade von Diffraktogrammen der SAXS-Messungen der wassergesättigten Verbindung **A.12-4** von 45 °C bis 73 °C. <sup>[104]</sup>

Die in Abbildung 4.44c dargestellte Kaskade von Diffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen belegt zudem, dass bei Temperaturen unterhalb der 3D-Hex-Phase auch eine  $c2mm$ - und eine 3D-Tet-Phase induziert werden, sodass für die wassergesättigte Probe die Phasensequenz  $p2gg$  63  $c2mm$  67 3D-Tet 70 3D-Hex (T / °C) gefunden wird. Die  $c2mm$ -, sowie die 3D-Tet-Phase waren bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen nicht zu beobachten. Ursache hierfür ist, dass  $p2gg$ -,  $c2mm$  und 3D-Tet-Phase schlecht nur anhand ihrer Textur zu unterscheiden sind.

Neben dem Potential dieses neuen Experimentes zur Detektion von Lösungsmittel-induzierten Mesophasen ist der für diese Arbeit wesentlich Punkt, dass die 3D-Hex-Phase in der wassergesättigten Zone bestätigt wurde und ihre Identifikation anhand der typischen Mosaiktextur experimentell gestützt wird.

Wird der polare Volumenanteil durch den Einbau einer weiteren EO-Einheit erhöht - von 26 % bei **A.12-4** auf 27 % bei **A.14-5**, so kann neben der 3D-hexagonalen auch eine lösungsmittelinduzierte 3D-tetragonale Mesophase mikroskopisch beobachtet werden (Abbildung 4.45).



**Abbildung 4.45:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **A.14-5** bei 60 °C, rechts das schematische Phasendiagramm. ( $M^*$  - keine zusätzliche induzierte Mesophase, entsättigter Randbereich.)

Bei verlängerter EO-Kette wird nur noch wenig Wasser zum Erreichen des für die 3D-Tet-Phase notwendigen Volumenanteils der polaren Gruppe benötigt. Die Polarität wird dabei nur geringfügig erhöht und die 3D-Tet-Phase ist zunächst über einen breiteren Temperatur- und Konzentrationsbereich stabil. Erst bei weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration erfolgt die Bildung der 3D-Hex-Phase.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Verbindung **A.16-6** (polarer Volumenanteil 28 %) im Kontakt mit Wasser ergaben die in Abbildung 4.46 dargestellten Texturen. Dem nebenstehenden Phasendiagramm ist zu entnehmen, dass die  $p2gg$ -Phase auch hier bei Erhöhung des Wasseranteils stabilisiert wird (im Gegensatz zur kristallinen Phase, welche im Texturbild der

Kontaktzone von rechts nach links hineinwächst). Im Grenzbereich zum Wasser tritt hier jedoch keine Mosaiktextur auf, es wird somit keine 3D-Hex-Phase mehr induziert.

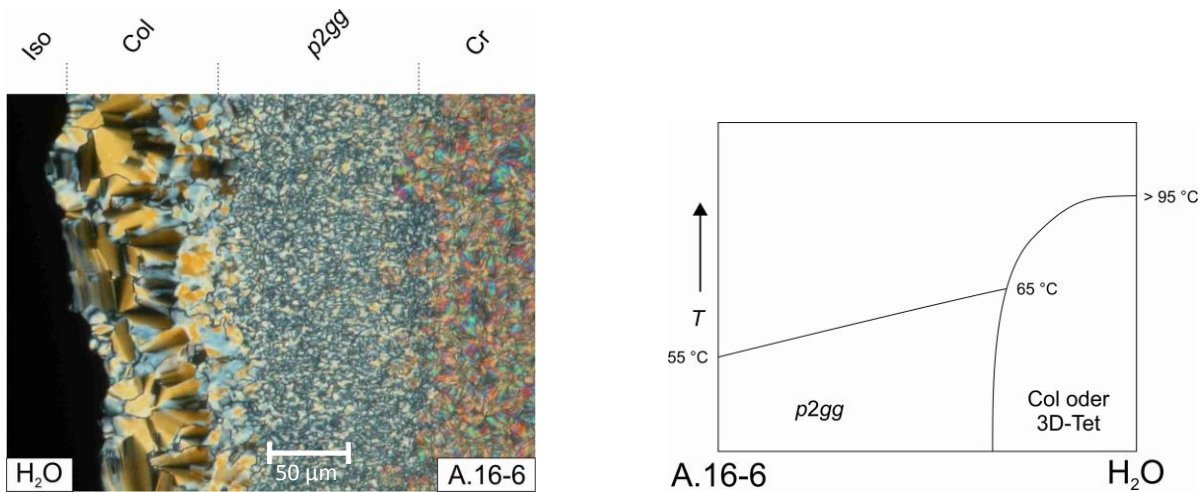


Abbildung 4.46: Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - A.16-6 bei 42 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Die induzierte Mesophase zeichnet sich durch eine sphärolitische Textur aus. Denkbar sind somit die schon bei A.14-5 auftretende 3D-tetragonale, aber auch eine kolumnare Mesophase, wobei eine genaue Mesophasenidentifizierung, wie bereits eingangs beschrieben, hier noch nicht möglich ist. Könnte die 3D-tetragonale Phase bei der Untersuchung der thermotropen Mesophasen durch Schären relativ einfach von angrenzenden kolumnaren Mesophasen unterschieden werden, so ist dies bei den lyotropen Kontaktpräparaten nicht so einfach - das Ausüben eines mechanischen Drucks führt hier in nahezu allen Fällen zu einer Zerstörung der definierten Kontaktzone. Die erschwert die Unterscheidung von kolumnaren und 3D-Tet-Phasen.

Abbildung 4.47 liefert eine Übersicht über die möglichen kolumnaren Mesophasen. Im Fall der hier betrachteten p2gg-Phase kann ein höheres Volumen der polaren Bereiche durch Bildung günstigerer Säulenquerschnitte kompensiert werden, zum einen, wie schon von den Betrachtungen der thermotropen Eigenschaften bekannt, durch die Bildung von Quadraten+Dreiecken in einer p4gm- oder von Quadraten in einer p4mm-Phase, zum anderen durch die Bildung von pentagonalen Säulenquerschnitten. Diese, wie auch andere hexagonale (und lamellare), Mesophasen wurden bei lyotropen Untersuchungen ähnlicher Verbindungen bereits diskutiert, letztere konnten jedoch nur bei Amphiphilen mit Kohlenhydratkopfgruppe nachgewiesen werden<sup>[67]</sup>.

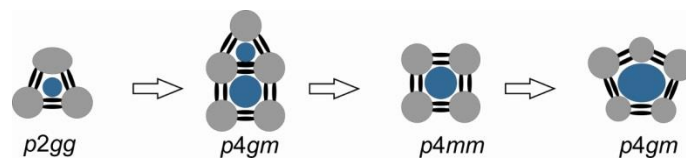


Abbildung 4.47: Auswahl der Möglichkeiten zur Aufweitung von kolumnaren Phasen.

Betrachtet man das thermotrope Verhalten der Verbindungsreihe A.m-n und die Stabilität der quadratisch kolumnaren p4mm-Phase über einen großen Bereich bzgl. des polaren Volumenanteils, so liegt nahe, dass auch bei den lyotrop gebildeten Mesophasen p4mm-Mesophasen mit hoher



Stabilität auftreten sollten. Als lyotrope Mesophasen bei **A.16-6** kommen also sowohl die 3D-Tet-, die  $p4gm$ , aber auch die  $p4mm$ -Phase in Frage.

An dieser Stelle muss jedoch noch einmal erwähnt werden, dass ohne zusätzliche Experimente, wie etwa Röntgenbeugungsmessungen, keine seriöse Mesophasenidentifizierung erfolgen kann. Erschwert wird dieser Umstand durch die Tatsache, dass es sich bei allen aufgeführten Möglichkeiten in Abbildung 4.47 (außer  $p2gg$ ) um uniaxiale Mesophasen handelt, optisch also keine Unterscheidung durch das Auftreten pseudoisotroper Bereiche vorgenommen werden kann.

Ein anderes Verhalten zeigen die Verbindungen der Reihe **B.n** mit  $p6mm$ -Phase. Die in Abbildung 4.48 dargestellte Texturaufnahme der Kontaktzone von **B.4** und Wasser weist hier neben der auch thermotrop auftretenden  $p6mm$ -Phase gleich zwei induzierte Mesophasen auf. Die erste kolumnare Mesophase ( $Col_1^{dd}$ ) ist hier auch bis über 95 °C stabil (s. Phasendiagramm in Abbildung 4.48), bei 85 °C wird bei niedrigerer Lösungsmittelkonzentration eine weitere kolumnare Mesophase gebildet. Bei 71 °C tritt schließlich die stabilisierte  $p6mm$ -Phase in Erscheinung.

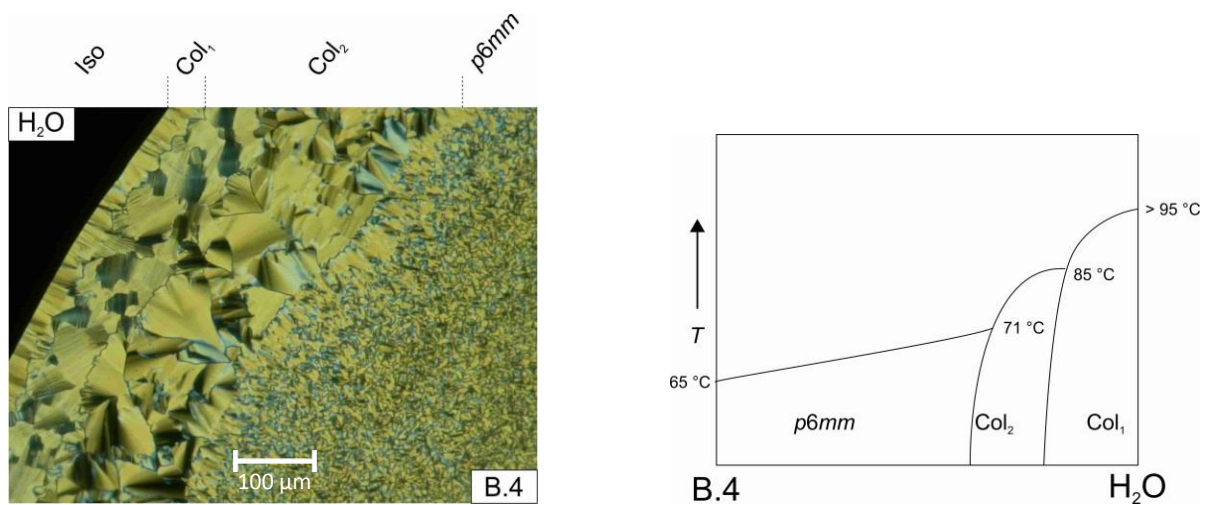
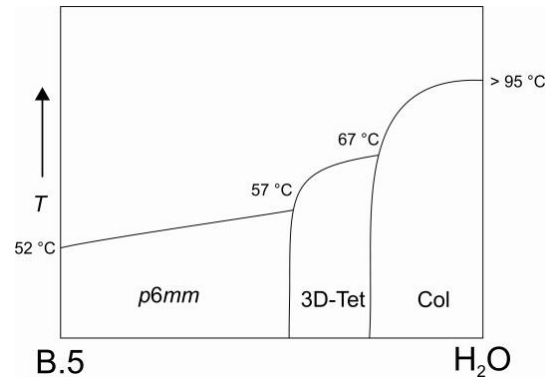
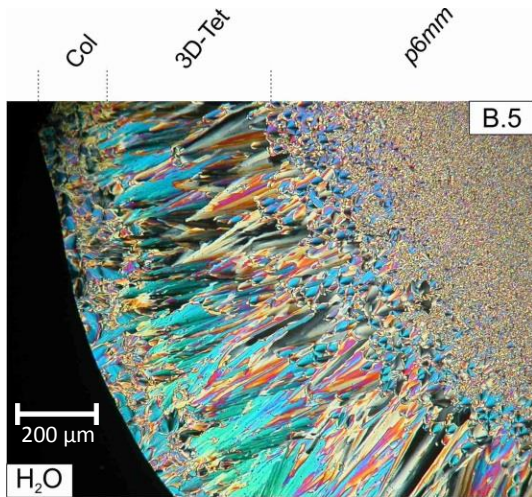


Abbildung 4.48: Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **B.4** bei 63 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Am wahrscheinlichsten ist hier die Phasensequenz  $p6mm$ - $p4gm$ - $p4mm$ , eine  $c2mm$ - oder 3D-Tet-Phase kann ohne röntgenografische Untersuchungen jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Untersuchung von Verbindung **B.5**, deren EO-Spacer gegenüber **B.4** um eine EO-Einheit verlängert wurde, ergeben sich die in Abbildung 4.49 dargestellten Texturen.

<sup>dd</sup> Der tiefgestellte Index bezieht sich hier und im Folgenden nur auf die jeweilige Abbildung und die Stellung innerhalb der Sequenz einer einzelnen Verbindung/binären Mischung und dient lediglich der Unterscheidung. Eine  $Col_1$ -Phase steht mit anderen später auftauchenden also in keinem Verhältnis.

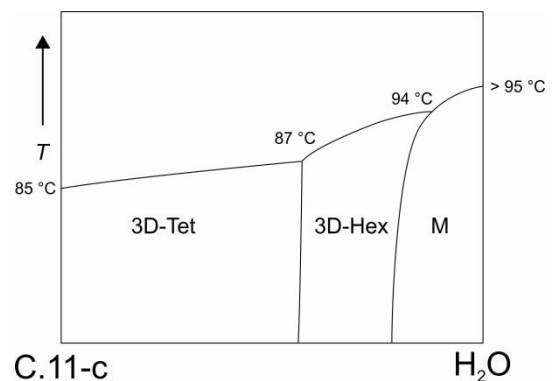
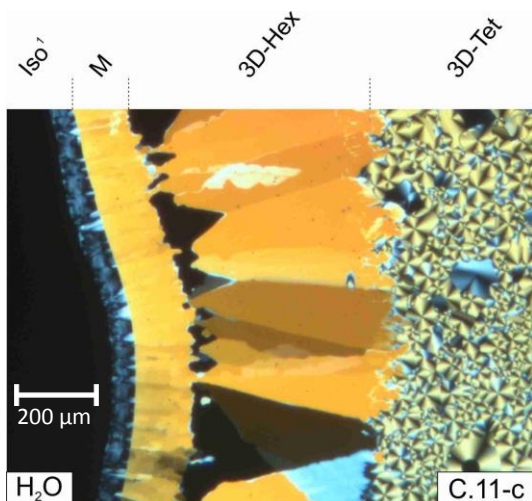


**Abbildung 4.49:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **B.5** bei 48 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

Neben einer kolumnaren Phase im direkten Grenzbereich zum Wasser kann hier die Ausbildung einer zweiten Mesophase beobachtet werden, deren Textur stark an die bereits bei **A.14.5** (Abbildung 4.45) erinnert, es wird daher eine 3D-Tet-Phase angenommen.

Die Verbindungen dieser Arbeit, die thermotrop relativ kleine Kolumnen mit trapezoiden ( $p2gg$ ) oder dreieckigen ( $p6mm$ ) Querschnitten ausbilden, können also offensichtlich durch Wasser induziert sowohl 3D-Hex-, 3D-Tet-, als auch verschiedene andere kolumnare Phasen ausbilden. Die 3D-Hex-Phase konnte hierbei nur bei symmetrisch substituierten Polyphilen beobachtet werden, 3D-Tet- und verschiedene kolumnare Phasen können offensichtlich unabhängig der Gewichtung Alkylkettenlängen gebildet werden. Die Stabilität der thermotrop auftretenden Mesophasen wird in allen Fällen durch die Zugabe von Wasser erhöht.

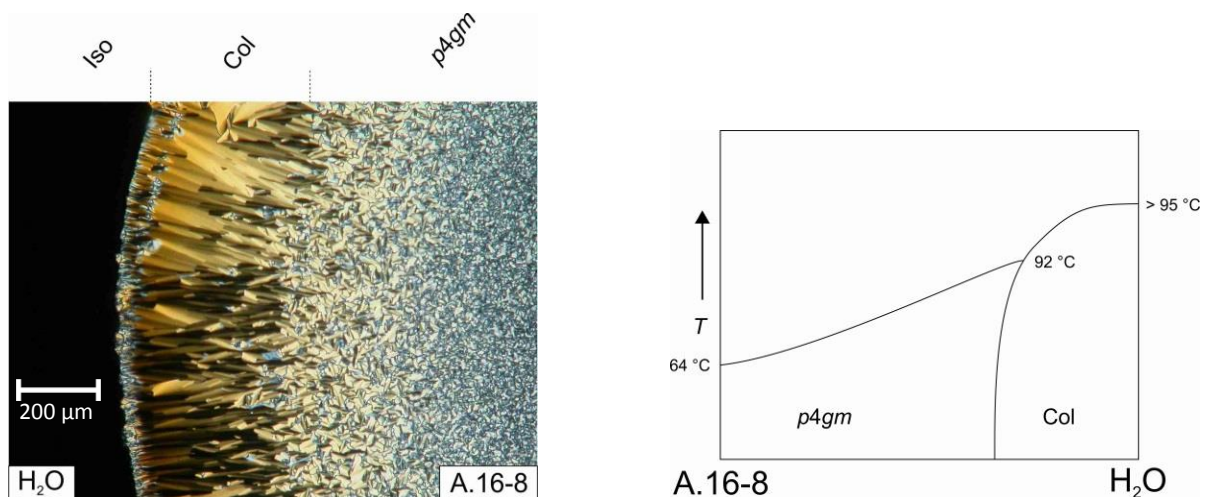
Die Verbindungen mit 3D-tetragonaler Hochtemperaturphase sollen nun am Beispiel von **C.11-c** betrachtet werden. Der Texturaufnahme in Abbildung 4.50 ist zu entnehmen, dass hier im Kontaktbereich mit Wasser die 3D-Tet-Phase bis 87 °C stabilisiert wird. Bei höherer Konzentration wird die 3D-Hex-Phase und schließlich eine weitere unbekannte Mesophase M induziert.



**Abbildung 4.50:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **C.11-c** bei 79 °C, rechts das schematische Phasendiagramm. (1<sup>1</sup>partiell entsättigte lyotrope Mesophase)

Gestützt wird diese Zuordnung durch die Tatsache, dass auch schon bei den thermotropen Untersuchungen der Verbindung **C.11-c** bei relativ niedrigen Kühlraten von  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  neben den charakteristischen Sphäroliten auch Domänen mit Mosaiktextur beobachtet werden konnten (s. Abbildung 4.30, Abschnitt 4.3, S.73). Bei der 3D-Hex-Phase handelt es sich somit um eine Konkurrenzphase zur 3D-Tet-Phase, die durch Lösungsmittelzugabe und der damit verbundenen Erhöhung der Polarität stabilisiert werden kann. Die erklärt auch, warum bei ähnlichen Verbindungen mit vergleichbaren Volumenverhältnissen, deren Kopfgruppe jedoch aus diversen Carbonsäuresalzen (also Gruppen hoher Polarität) bestehen, nur die 3D-Hex-, nicht aber die 3D-Tet-Phase nachgewiesen werden konnte<sup>[67]</sup>.

Bei den *p4gm*-Phasen wurde in allen Fällen eine wasserinduzierte Stabilisierung der thermotropen Mesophase, sowie zusätzlich mindestens eine weitere lyotrope kolumnare Mesophase detektiert. Abbildung 4.51 zeigt hier stellvertretend die Texturaufnahme der Kontaktzone von Verbindung **A.16-8** mit Wasser bei  $70 \text{ °C}$ . Gut sichtbar die Textur einer weiteren Mesophase, die sich deutlich von der Textur der thermotropen *p4gm*-Phase unterscheidet.

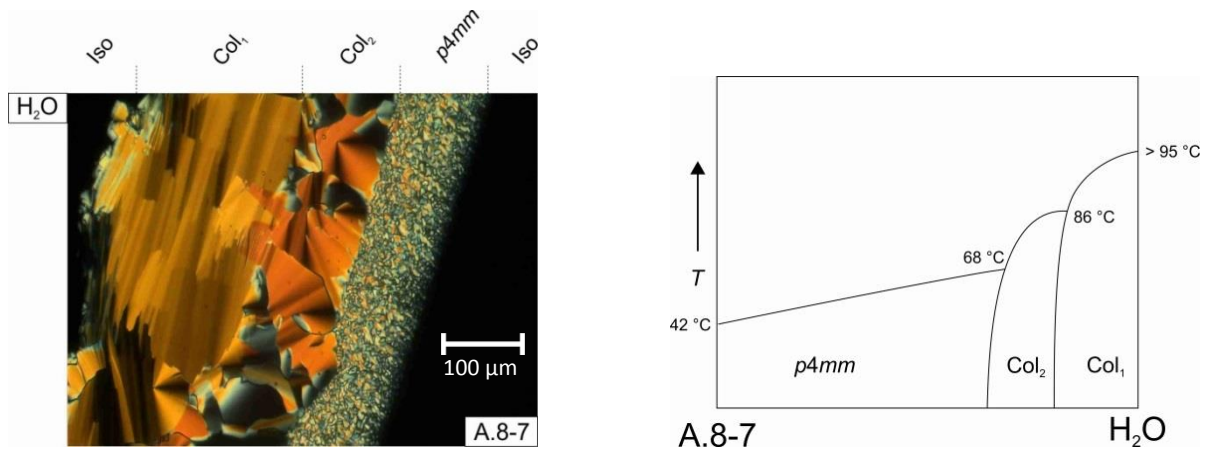


**Abbildung 4.51:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - **A.16-8** bei  $70 \text{ °C}$ , rechts das schematische Phasendiagramm.

Die wasserinduzierte Mesophase ist auch hier stabil bis über  $95 \text{ °C}$ , die thermotrope *p4gm*-Phase wird durch das Wasser so stark stabilisiert, dass ihr Klärpunkt um  $28 \text{ °C}$  gegenüber der reinen Substanz angehoben wird. Bei der lyotropen Phase könnte es sich um eine *p4mm*-Phase handeln, es kommen jedoch auch wie bereits erwähnt andere Möglichkeiten in Frage (s. Abbildung 4.47).

Bei den lyotropen Untersuchungen der Verbindungen mit *p4mm*-Phase werden nun schließlich diejenigen Moleküle betrachtet, die im Rahmen der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen die größten polaren Volumenanteil aufweisen. **A.8-7** verfügt über einen Spacer aus sieben Ethylenoxideinheiten, die *p4mm*-Phase kann in der homologen Reihe bereits ab drei Ethylenoxideinheiten, also bei Verbindung **A.8-3**, nachgewiesen werden. Bei Verbindung **A.8-4** wird keine lyotrope Mesophase gebildet, es erfolgt lediglich eine Stabilisierung der *p4mm*-Phase.

Wie Abbildung 4.52 zu entnehmen ist, können im Kontakt mit Wasser zwei kolumnare Mesophasen beobachtet werden. Die erste (mit dem höchsten Wasseranteil) ist auch über 95 °C stabil, die Col<sub>2</sub>-Phase tritt ab 86 °C in Erscheinung (s. Phasendiagramm in Abbildung 4.52).



**Abbildung 4.52:** Texturaufnahme der Kontaktzone Wasser - A.8-7 bei 67 °C, rechts das schematische Phasendiagramm.

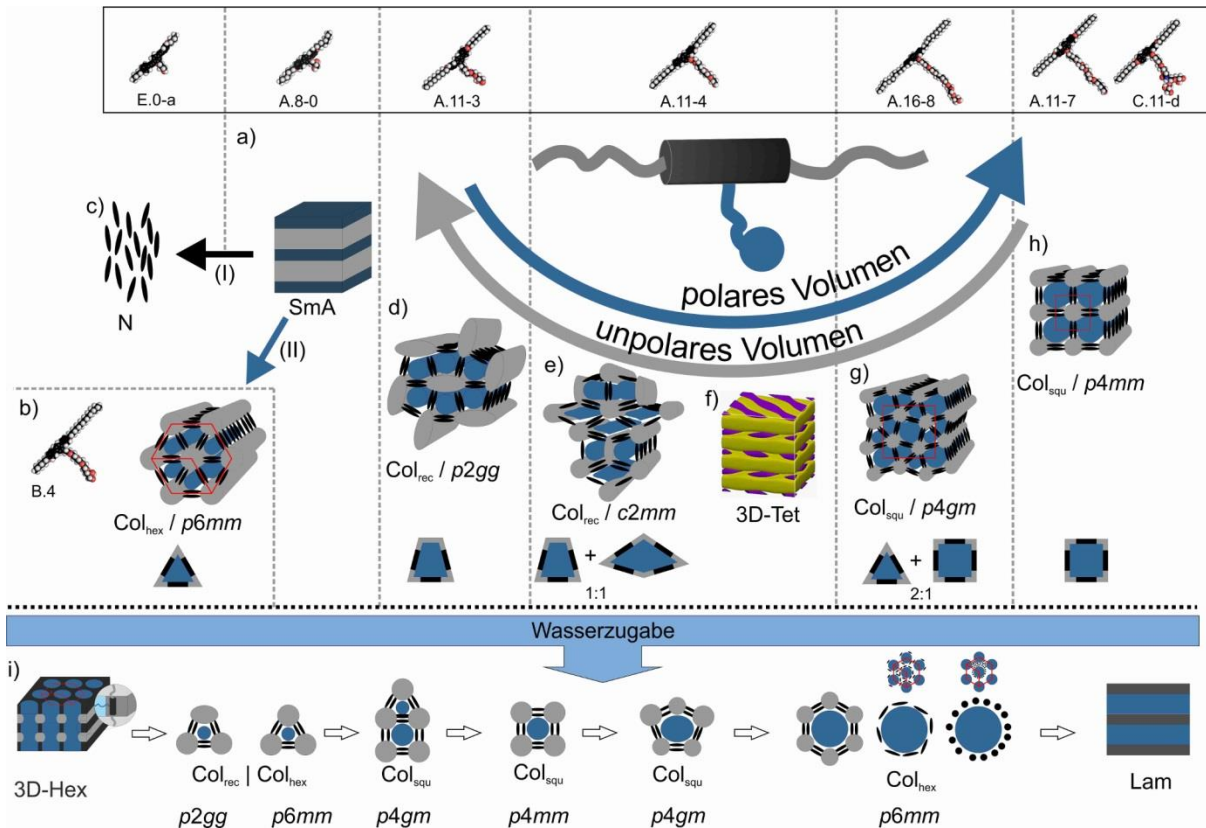
Die ursprüngliche *p4mm*-Phase wird schließlich stark stabilisiert, was sich in einer Erhöhung des Klärpunktes um 26 °C äußert.

Bei diesen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die synthetisierten Verbindungen in der Lage sind, mit Wasser zu interagieren. Dieses stabilisiert die Mesophasen und verschiebt sie zudem zu Zylinderphasen mit großen Querschnitten (*SmA* → *p6mm/p2gg* → *p4gm* → *p4mm* → ?). Die Phasensequenz entspricht somit im Wesentlichen der bei Verlängerung der lateralen Ketten beobachteten Sequenz. Auch die 3D-Tet-Phase kann bei geringen Wasserkonzentrationen induziert werden. In Konkurrenz zu ihr, sowie der *SmA*- und *p2gg*-Phase, steht die Bildung der 3D-Hex-Phase.

Die Entwicklung einer geeigneten Technik zur Probenpräparation für Röntgenbeugungsexperimente sollte hier in Zukunft eine genauere Phasenzuordnung erlauben.

#### 4.6 Zusammenfassung

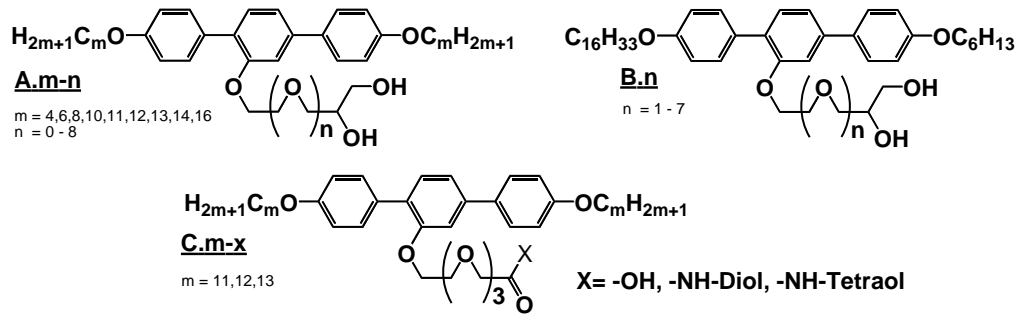
Als Resultat der durchgeführten Untersuchungen kann das allgemeine Mesophasenverhalten von T-förmigen facialen Polyphilen auf Basis der in dieser Arbeit betrachteten neuen Verbindungen nach dem in Abbildung 4.53 dargestellten Schema formuliert werden. Insbesondere beim Phasenübergang von rechtwinkling kolumnarer  $p2gg$ - zu quadratisch kolumnarer  $p4gm$ -Phase konnte das aus früheren Arbeiten abgeleitete Schema um zwei weitere neue Phasen ergänzt werden - die rechtwinkling kolumnare  $c2mm$ -Phase, welche Zylinder mit trapezoider und deltoider Querschnittsfläche im Verhältnis 1:1 kombiniert, und die 3D-Tet-Phase, in der die lateralen polaren Segmente modulierte Bänder ausbilden, welche parallel in Schichten angeordnet sind und deren Orientierung von Schicht zu Schicht um  $90^\circ$  verdreht ist.



**Abbildung 4.53:** Allgemeines Mesophasenverhalten T-förmiger facialer Polyphile in Abhängigkeit von den Volumina der polaren und unpolaren Molekülsegmente, Kernverlängerung (I), unsymmetrischer Substitution (II), sowie Lösungsmittel. Dargestellt sind die jeweiligen 3D-Modelle der ausgebildeten Mesophasen, sowie typische Vertreter im CPK-Modell. a) SmA-Phase. b) Hexagonal kolumnare Phase mit gleichseitigen Dreiecken als Säulenquerschnitt. c) NematISChe Phase. d) Rechtwinkling kolumnare Phase mit Trapezen als Säulenquerschnitt. e) Rechtwinklig kolumnare Phase mit trapezoiden und deltoiden Säulenquerschnitten im Verhältnis 1:1. f) 3D-tetragonale Phase. g) Quadratisch kolumnare Phase mit dreieckigen und quadratischen Säulenquerschnitten im Verhältnis 2:1. h) Quadratisch kolumnare Phase mit quadratischen Säulenquerschnitten. i) Auswahl möglicher lyotrop gebildeter Mesophasen.

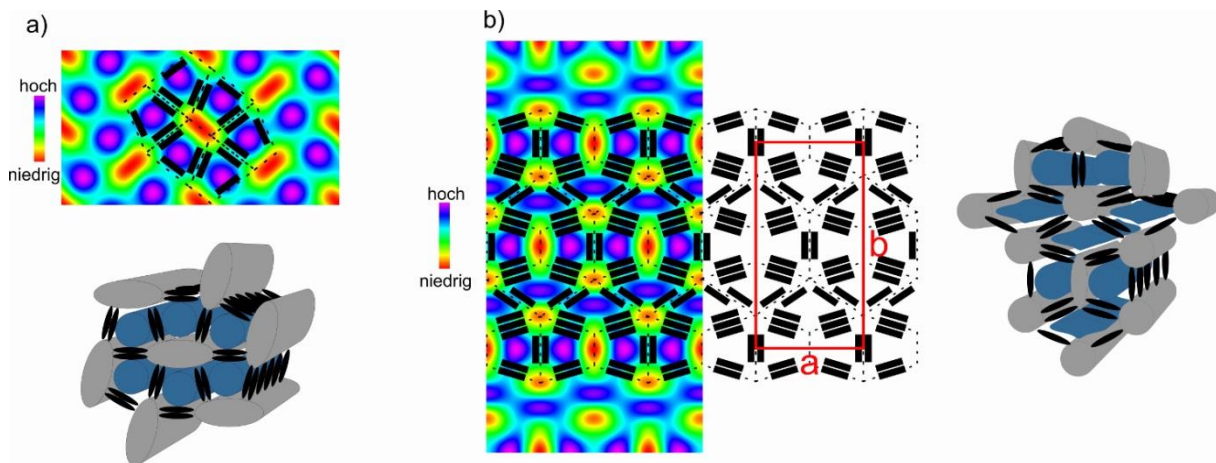
Die nun vermutlich vollständige allgemeine Phasensequenz für T-förmige faciale Polyphile dieses Typs mit gleichen terminalen Alkylketten (symmetrische Substitution) kann somit bei Vergrößerung des Volumens der polaren Gruppen als SmA -  $p2gg$  -  $c2mm$  - 3D-Tet -  $p4gm$  -  $p4mm$  -  $p4gm$  -  $p6mm$  - Lam formuliert werden. Es erfolgt also ein Übergang von smektischen Schichtstrukturen mit Anordnung der rigiden Segmente senkrecht zu den Schichten über verschiedene Zylinderphasen zu einer lamellaren Anordnung, in der die Aromaten parallel zu den Schichten ausgerichtet sind.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit waren auf dem Übergang von der SmA-Phase zur  $p4mm$ -Zylinderphase in dieser Phasensequenz fokussiert und wurden im Wesentlichen mit 2'-substituierten 4,4''-Dialkyloxyterphenylen durchgeführt. Dazu wurden die Verbindungsreihen **A.m-n**, **B.n** und **C.m-x** (s. Abbildung 4.54) synthetisiert und differentialkalorimetrisch, polarisationsmikroskopisch und röntgenografisch untersucht. Darüber hinaus wurden Mischungen verschiedener Polyphile untereinander und mit protischem Lösungsmittel qualitativ untersucht.



**Abbildung 4.54:** Übersicht über die synthetisierten und untersuchten 2'-substituierten 4,4''-Dialkyloxyterphenyle.

Wie auch aus den bisherigen Arbeiten bekannt, überwiegt bei niedrigem polarem Volumenanteil in der Molekülstruktur das Segregationsbestreben der unpolaren Alkylgruppen. Dies äußert sich in der Ausbildung von SmA-Phasen, bei denen die Alkylketten und die rigiden aromatischen Systeme (mit polaren Segmenten gemischt) abwechselnd in getrennten Schichten angeordnet sind. Die stäbchenförmigen rigiden Einheiten stehen hierbei im Durchschnitt senkrecht zur Schichtebene (s. Abbildung 4.53a). Bei Erhöhung des polaren Volumenanteils können zunächst rechtwinklig kolumnare Mesophasen nachgewiesen werden, welche eine Wabenstruktur aus Zylindern mit polygonaler Querschnittsfläche darstellen (d, e). Bei den Säulenquerschnitten handelt es sich um nicht-gleichwinklige Polygone - Trapeze im Fall der  $p2gg$ -, sowie Deltoide und Trapeze in der  $c2mm$ -Phase (s. Abbildung 4.55).



**Abbildung 4.55:** Rekonstruierte Elektronendichtekarten<sup>[104]</sup> mit eingezeichneten rigiden aromatischen Segmenten (schwarze Balken) und den Zylinderquerschnittsflächen (gestrichelt), sowie das daraus entwickelte 3D-Modell a) der  $p2gg$ -Phase. b) der  $c2mm$ -Phase.

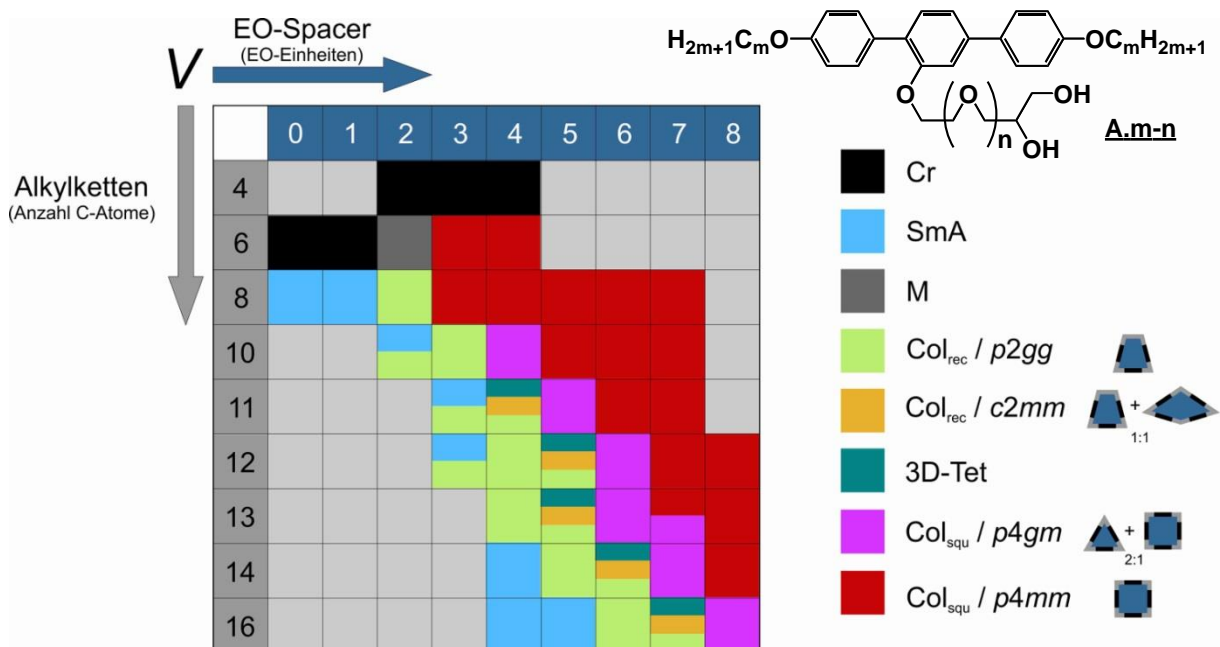
Die polygonalen Zylinder werden von den rigiden Segmenten aufgebaut, welche an den Kanten über Säulen der Alkylketten verknüpft sind. Die Zylinderinnenräume sind mit den polaren lateralen Gruppen gefüllt. Somit bestimmt das Volumen dieser lateralen Gruppen in Bezug auf die Länge der rigiden Segmente ganz wesentlich die Form der Zylinder. In der  $p2gg$ -Phase weisen alle und in der  $c2mm$ -Phase einige der aus den Alkylketten gebildeten Säulen einen elliptischen Querschnitt auf. Dieser resultiert aus der parallelen Anordnung der Alkylketten. Eine wesentliche Besonderheit der  $p2gg$ - und  $c2mm$ -Phasen ist, dass einige Zylinderwände von den Alkylketten aufgebaut werden,

während diese bei allen anderen bisher bekannten Zylinderphasen lediglich aus den rigiden aromatischen Systemen bestehen.

Als Hochtemperaturphase neben der rechtwinklig kolumnaren  $c2mm$ -Phase kann in allen Fällen eine neuartige 3D-tetragonale Phase beobachtet werden (e). In dieser liegen die Alkylketten und die rigiden aromatischen Segmente in alternierenden separierten Schichten vor. In den Schichten der Terphenyle organisieren sich die polaren Molekülsegmente in parallel zur Schichtebene liegenden Bändern mit alternierender Orientierung. Diese 3D-Tet-Phase tritt beim Übergang  $p2gg \rightarrow p4gm$  auf.

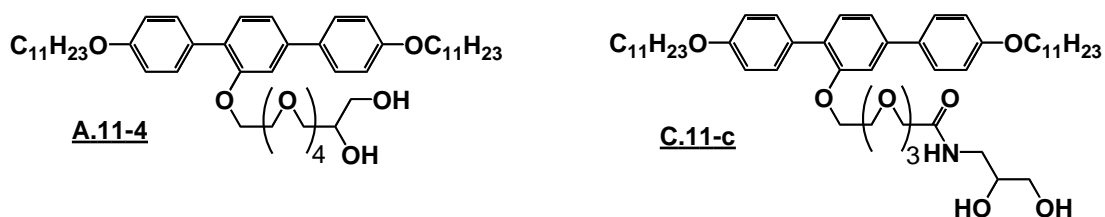
Die weitere Erhöhung des polaren Volumenanteils führt schließlich zu bereits bekannten quadratisch kolumnaren Mesophasen, bei deren Säulenquerschnitten es sich um gleichseitige Dreiecke und/oder Quadrate handelt (g, h).

Die abgeleitete Phasensequenz beruht auf den Ergebnissen der Untersuchungen der Verbindungsmatrix der Reihe **A.m-n** (s. Abbildung 4.56), kann aber auch auf Moleküle mit anderer Kopfgruppenarchitektur übertragen werden.



**Abbildung 4.56:** Matrixdarstellung des in der Verbindungsreihe **A.m-n** ermittelten Mesophasenverhaltens in Abhängigkeit von den Volumina der Ethylenoxid-Spacer und Alkylketten.

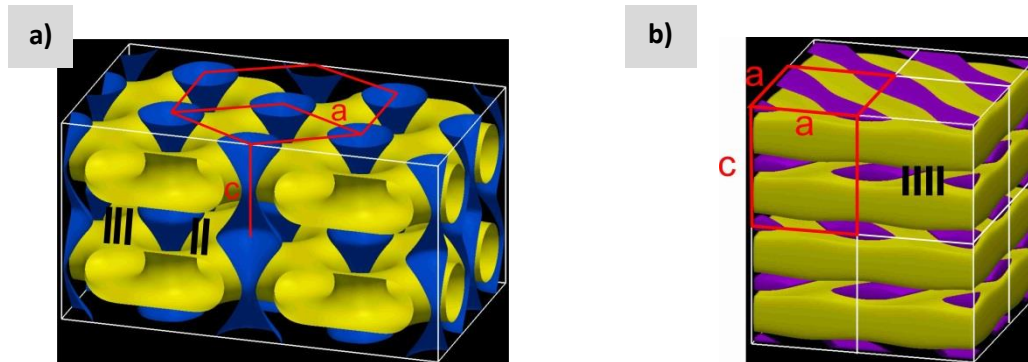
So weist die Verbindung **C.11-c** mit amidisch gebundener Diolfunktion und einem Ethylenoxid-Spacer aus drei EO-Einheiten ein sehr ähnliches Volumenverhältnis zu **A.11-4** auf und verhält sich auch in ihrem Mesophasenverhalten entsprechend (s. Abbildung 4.57).



**Abbildung 4.57:** Strukturformeln der Verbindungen **A.11-4** und **C.11-c**.



Eine wesentliche Erkenntnis besteht in der in dieser Arbeit erstmals nachgewiesenen Konkurrenz von 3D-Tet- und 3D-Hex-Phasen. Bei beiden handelt es sich Mesophasen mit 3D-Gitter, bestehend aus alternierenden Schichten aus Terphenylen und Alkylketten, in denen aber die Säulen der polaren Gruppen eine unterschiedliche Orientierung aufweisen (s. Abbildung 4.58).



**Abbildung 4.58:** a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der 3D-Hex-Phase (blau: hohe Elektronendichte/polare Gruppen, gelb: niedrige Elektronendichte/Alkylketten, schwarze Balken: Terphenyle) b) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der 3D-Tet-Phase (violett: hohe Elektronendichte/polare Gruppen, gelb: niedrige Elektronendichte/Alkylketten, schwarze Balken: Terphenyle).<sup>[104]</sup>

Während sich früher untersuchte Verbindungen mit ähnlichen polaren Volumenanteilen wie **C.11-c** und **A.11-4** durch die Ausbildung von 3D-Hex-Phasen auszeichneten, wurde die Konkurrenz bei **C.11-c** in Abhängigkeit von der Kühlrate und der verwendeten Oberflächen in den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen durch Koexistenz direkt sichtbar, während **A.11-4** nur die 3D-Tet-Phase ausbildet. Die 3D-Hex-Phase wird bevorzugt bei höherer Polarität des polaren lateralen Segmentes gebildet - sei es durch eine andere Kopfgruppenarchitektur (Carbonsäuren, Carbonsäuresalze und Carbonsäureamide<sup>[58,67]</sup>), durch polarere Oberflächen (Glasoberflächen) oder durch Wasserzugabe.

Verzweigte polare laterale Gruppen (die Verbindungen **C.m-d**, s. Kapitel 4.3, Seite 73) führen nicht zur Ausbildung neuer Mesophasen, alle dargestellten und untersuchten Verbindungen bilden hier eine quadratisch kolumnare Mesophase mit  $p4mm$ -Symmetrie aus. Die bei sehr großen polaren Gruppen auftretenden Wabenstrukturen mit pentagonalen und hexagonalen Zylinderquerschnitten<sup>[67]</sup> konnten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

Bei unsymmetrischer Substitution, d.h. bei der Verbindungsreihe **B.n** mit verschiedenen Alkylkettenlängen (s. Abbildung 4.59), konnte keine Ausbildung von kolumnaren Mesophasen mit ungleichseitigen Säulenquerschnitten beobachtet werden. Die dafür nötige elliptische Deformation der Alkylkettensäulen wird durch die alternierende Packung der unterschiedlichen Alkylketten gestört. Die Alkylketten sind somit weniger geordnet und es resultieren ausschließlich kreisförmige Zylinderquerschnitte. Es erfolgt somit die Ausbildung von Zylindern mit gleichseitig dreieckigen Querschnittsflächen, welche sich im hexagonalen Gitter anordnen.

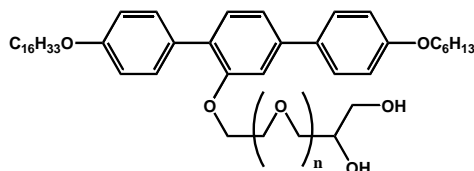


Abbildung 4.59: Die unsymmetrisch Alkyl-substituierten Verbindungen B.n.

Eine Verlängerung der aromatischen Systeme führt dagegen bei gleichzeitig relativ kleinen polaren Volumenanteilen zu nematischen Phasen.

Vergleicht man das thermotrope Mesophasenverhalten von T-förmigen facialen Polyphilen mit dem von Bolapolyphilen (s. Abbildung 1.9), so können in beiden Fällen ausgehend von smektischen Schichtstrukturen mit durchschnittlich senkrecht zur Schichtebene orientierten rigiden Segmenten durch Erhöhung der Volumina (der polaren Segmente bei T-förmigen facialen Polyphilen und der unpolaren Alkylketten bei Bolapolyphilen) diverse Mesophasen vorwiegend mit Wabenstrukturen und schließlich lamellare Mesphasen induziert werden, bei denen die rigiden Segmente im Durchschnitt parallel zur Schichtebene orientiert sind. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Arten von Mesogenen besteht darin, dass Bolapolyphile beim Übergang zwischen diesen beiden Strukturen ausschließlich zur Ausbildung von Wabenstrukturen neigen<sup>ee</sup>, während T-förmige faciale Polyphile auch Phasen mit einer komplexeren dreidimensionalen Struktur ausbilden.

Die Mesophasenvielfalt äußert sich bei Bolapolyphilen einerseits in der Aufweitung und Verlängerung der Wände einfacher kolumnarer Phasen zu *giant-cylinder*-Phasen mit bis zu drei Molekülen pro Wand<sup>[69]</sup>, aber auch zum Beispiel in der Kombination verschiedener Säulentypen (u.a. mit octagonalem Querschnitt und zusätzlich gebündelten Aromaten) in hochkomplexen Zeolith-artigen Strukturen<sup>[109]</sup>. Bei T-förmigen facialen Polyphilen konnte bisher keine vergleichbare Aufweitung über hexagonale Zylinderquerschnitte hinaus oder eine Wandverlängerung durch Einbau mehrerer aromatischer Segmente beobachtet werden. Als wesentliche Ursache hierfür kann die Rolle der polaren Säulen angesehen werden, die im Fall der Bolapolyphile verhältnismäßig klein sind und die aromatischen Systeme an beiden Enden über relativ starke Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken) miteinander verknüpfen, während sie sich bei T-förmigen facialen Polyphilen in den Zylindern befinden. Die Verknüpfung der Zylinderwände erfolgt hier durch die schwächeren Dispersionswechselwirkungen, was relativ lange Alkylketten erfordert. Diese benötigen somit ein größeres Volumen, besitzen aber gleichzeitig eine gewisse Tendenz zur parallelen Ausrichtung. Dies erleichtert die Ausbildung von verzerrten bzw. nicht-gleichseitigen Säulenquerschnitten wie Trapezen oder Deltoiden (in denen einige Wände von den Alkylketten gebildet werden können), aber auch dreidimensionalen Strukturen wie der 3D-Hex- oder 3D-Tet-Phase, in denen eine Parallelausrichtung der Alkylketten in Schichten realisiert werden kann.

Bei der Untersuchung des lyotropen Mesophasenverhaltens durch Kontaktpräparation mit Wasser konnte einerseits die Stabilisierung der bereits thermotrop in Erscheinung tretenden Phasen, in den meisten Fällen aber auch die Bildung weiterer lösungsmittelinduzierter Mesophasen verzeichnet werden.

<sup>ee</sup> Diese Aussage ist auf den angesprochenen Übergang von smektischen Phasen mit senkrecht zur Schichtebene orientierten Aromaten zu lamellaren Phasen mit parallel orientierten Aromaten beschränkt. Bolapolyphile bilden im weiteren Verlauf auch kubische und invertierte kolumnare Phasen (s. Abbildung 1.9).

Die vorliegende Arbeit liefert somit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Selbstorganisation T-förmiger facialer Polyphile. Frühere Strukturmodelle der kolumnaren Phasen von eng verwandten facialen Polyphilen mit über einen EO-Spacer verknüpften Diol-Gruppen (s. Abbildung 1.15) konnten widerlegt und durch neue Modelle ersetzt werden, welche mit den Resultaten der Arbeiten zu Polyphilen mit Carboxylat- und Kohlenhydratgruppen kompatibel sind. Somit können die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Struktur und Selbstorganisation T-förmiger facialer Polyphile als weitgehend verstanden formuliert werden. Neueste XRD-Untersuchungen der in Abbildung 1.15 dargestellten Mesogene (symmetrisch Decyloxy-substituierte *p*-Terphenyle mit als Benzylether gebundendem EO-Spacer und Diolgruppe) belegen zudem, dass es sich bei der beschriebenen kolumnaren Phase nicht um die ursprünglich postulierte  $c2mm$ -<sup>ff</sup>, sondern vielmehr um die auch in dieser Arbeit beschriebene  $p2gg$ -Phase handelt. Das Mesophasenverhalten früher untersuchter Verbindungen fügt sich somit nach erneuten Messungen in das hier vorgestellte Gesamtkonzept.

Insbesondere die in dieser Arbeit vorgestellte  $c2mm$ -Phase und ihre Verwandtschaft zur bei ABC-Triblock Copolymeren beschriebenen „knitting phase“ verdeutlicht die wichtige Rolle der Untersuchung von Flüssigkristallen zum allgemeinen Verständnis der Organisation von Molekülen und Strukturbildung. Geordnete Strukturen, welche durch Multiblock Copolymere ausgebildet werden, und solche von den durch klassische Flüssigkristalle ausgebildeten Mesophasen sind dabei unter anderem hinsichtlich ihrer Größenordnung unterscheidbar<sup>[110]</sup>. Die Gitterparameter der  $c2mm$ -Phase unterscheiden sich dabei um etwa eine Zehnerpotenz von den bei Triblock-Copolymeren<sup>[106]</sup> gefundenen. Dies belegt, dass die bei der Untersuchung von definierten (monodispersen) Molekülen niederer Molmasse gewonnenen Erkenntnisse bzgl. der Ordnungsprinzipien auch auf Moleküle mit weitaus höheren Molmassen und polydisperse Systeme übertragbar sind (und umgekehrt).

Weitere wichtige Erkenntnisse auf dem Gebiet der molekularen Selbstorganisation könnten durch die Erhöhung der Komplexität der Moleküle erreicht werden. Dabei können beispielsweise die polaren Gruppen hinsichtlich ihrer Polarität durch Einsatz anderer Kopfgruppen, aber auch in ihrer Natur beispielsweise durch Verzweigung des Spacers variiert werden. Interessant wäre zudem, welche Auswirkung der Einsatz verzweigter Alkylketten und somit die Erhöhung der Alkylkettendichte in der Peripherie der aromatischen Systeme hätte.

Auch das Einbringen eines weiteren Substituenten hin zu X-förmigen Polyphilen, wie bei Bolapolyphilen bereits geschehen<sup>[41]</sup>, stellt ein interessantes zukünftiges Forschungsgebiet dar. Dabei können sowohl bisherige -philen der ternären Polyphile erweitert werden - durch hydrophile oder lipophile Substituenten, aber auch neue integriert werden - so wären durch den Einsatz (semi-)perfluorierter Substituenten auch quarternäre Polyphile zugänglich.

Die hier besprochenen Verbindungen können weiterhin einen interessanten Forschungsgegenstand im physikochemischen Bereich darstellen, sei es in Bezug auf ihr Grenzflächenverhalten oder auch potentieller membranmodifizierender Wechselwirkungen. So wurde durch die bereits beschriebene Selbst-Assemblierung des T-förmiges faciales Polyphils **A6/6**<sup>[67]</sup> mit DPPC zu bicellaren Strukturen (s. Abbildung 1.11)<sup>[49]</sup> der Nachweis erbracht, dass derartige Mesogene imstande sind, mit Phospholipiden zu wechselwirken. Neben der Assemblierung in der Peripherie einer Lipid-Doppelschicht (Bicelle) ist auch eine invertierte Organisation innerhalb einer Membran denkbar. T-förmige faciale Polyphile können somit als potentielle Membran-Kanalbildner aufgefasst werden. Grundlage hierfür sollte die Verwendung einer polaren Gruppe mit einer gegenüber des bei **A6/6**

<sup>ff</sup> Es handelt sich hierbei jedoch nicht um die in dieser Arbeit beschriebene  $c2mm$ -Phase, vgl. Abbildung 1.15.

verwendeten (amidisch geknüpften) Kohlenhydrates verringerten Polarität sein, um so das Wechselwirkungsbestreben mit umgebendem Wasser abzuschwächen. Dies ist bei den in dieser Arbeit vorwiegend verwendeten und über Etherbindungen verknüpften Glycerolen der Fall und bedarf weiterer Untersuchungen.

Abseits von membranmodifizierenden Wechselwirkungen könnten die hier beschriebenen Mesogene aufgrund ihres vielfältigen Mesophasenverhaltens, sei es in reiner Form oder mit Lösungsmittel-Unterstützung, und den damit verbundenen periodischen Strukturen in weicher Materie von großem Interesse auf dem Gebiet der Materialwissenschaften sein oder zumindest einen wichtigen Beitrag zum Design neuartiger Materialien liefern. Aus der Vereinigung von aromatischen Systemen, Alkylketten und polaren Gruppen in den einzelnen Molekülen resultiert im Verbund eine geordnete bzw. organisierte Struktur ebendieser Molekülsegmente im Nanometerbereich. Die Organisation und somit die geordnete Struktur funktionaler  $\pi$ -Systeme spielt dabei insbesondere auf dem Gebiet der Photovoltaik eine große Rolle, während organisierte polare Gruppen, insbesondere die technisch verhältnismäßig einfach zu handhabenden Polyethylenglycole (PEG's) als potentielle strukturierte Ionenleiter fungieren könnten<sup>[24,111]</sup>.

## 5 Experimenteller Teil - Synthese, Reinigung und Stoffcharakterisierung

Die für die Synthese verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren gereinigt und getrocknet<sup>[70]</sup>. Kommerziell erworbene Reagenzien wurden, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung umgesetzt. Reagenzien, die aufgrund vergangener Projekte in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen, wurden erneut auf ihre Reinheit untersucht und gegebenenfalls den in früheren Arbeiten beschriebenen Methoden entsprechend zur der für die Synthese erforderlichen Reinheit gebracht. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Die genannten Ausbeuten beziehen sich auf die nach den angegebenen Methoden erhaltenen reinen Produkte und sind nicht optimiert.

### Stofftrennung

Zur Trennung der nach den Reaktionen erhaltenen Stoffgemische dienten Extraktionen, chromatografische Methoden, Umkristallisationen, Destillationen und Filtrationen.

#### Präparative Chromatografie

Alle für chromatografische Trennungen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Für die Säulenchromatografie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63  $\mu\text{m}$  bzw. 63-200  $\mu\text{m}$ ) der Firma MERCK verwendet, für die *Flash-Chromatografie* wurden statt Glassäulen geeignete Fritten und Saugflaschen verwendet und zusätzlich ein geringer Unterdruck angelegt.

Fliehkraftvermittelte Chromatografie wurde mit einem Chromatotron der Firma HARRISON RESEARCH durchgeführt. Die dafür nötigen Scheiben wurden mit gipshaltigem Kieselgel 60 (PF<sub>254</sub>) der Firma MERCK für jede Trennung neu hergestellt<sup>88</sup>. Als Pumpe kam eine *Lab Pump Jr.* von FLUID METERING INC. mit einer Flußrate von 3 mL/min zum Einsatz.

Für die Mitteldruck-Flüssigkeitschromatografie stand eine MPLC-Anlage, bestehend aus einer Pumpe *AZURA P.4.1.S.*, einem UV-Detektor *Smartline 2500* (beide KNAUER) und einem *Foxy R1* Fraktionssammler der Firma TELEDYNE zur Verfügung. Die Steuerung des Systems erfolgte mit der Software *OpenLAB CDS EZChrom* von KNAUER. Als Säulen wurden vorgepackte *Puri Flash* Kartuschen von INTERCHIM verwendet, diese enthielten jeweils 40 g sphärisches, unmodifiziertes Kieselgel mit einer Korngröße von 15  $\mu\text{m}$ . Die Kartuschen wurden mit einer Flußrate von 25 mL/min auf den jeweiligen Eluenten bis zu einem minimalen Grundrauschen (< 5 mAU) bei der Detektionswellenlänge von 254 nm konditioniert. Die Probenzugabe erfolgte anschließend, in dem das Stoffgemisch, gelöst in wenig Eluent, über eine Probenschleife dem System zugeführt wurde, die Stofftrennung erfolgte mit einer Flußrate von 15 mL/min. Die Fraktionierung erfolgte ab einer Signalstärke von 50 mAU in

---

<sup>88</sup> Für eine Scheibe, bei der die stationäre Phase 4 mm stark ist, werden 115.0 g des gipshaltigen Kieselgels und 240 mL Wasser in verschiedenen geschlossenen Gefäßen bei 5°C im Kühlschrank für 3 h temperiert. Anschließend wird das Wasser zum Gips gegeben, kräftig geschüttelt und auf die vorher mit Malerkrepp präparierte Glasscheibe gegeben. Vorsichtiges Klopfen auf eine Korkunterlage und Lagern auf einem ebenen Untergrund sorgen für eine luftblasenfreie und gleichmäßige Schicht. Nach 3tägiger Trocknung bei Raumtemperatur wird die Kieselgel/Gipsschicht abschließend mit dem entsprechenden Radialschaber auf eine einheitliche Dicke gebracht.

Reagenzgläsern zu 18 mL. Die Fraktionen wurden erneut dünnschichtchromatografisch untersucht und gegebenenfalls vereinigt und eingengt.

### Hochvakuum- und Kugelrohrdestillation

Zur Erzeugung eines Hochvakuums wurde eine Pumpe *RZ 9* der Firma VACUUBRAND in Verbindung mit einem Vakuumstand mit zwei mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfallen verwendet. Zur Druckmessung diente eine *VAP 5* Kontrolleinheit von VACUUBRAND in Verbindung mit einer PIRANI-Messröhre *TPR 010* der Firma PFEIFFER VACUUM. Für die Kugelrohrdestillationen wurde dieses System mit einer Kugelrohrdestille *GKR-51* der Firma BÜCHI erweitert. Die bei der Kugelrohrdestillation angegebenen Siedepunkte sind dabei hinsichtlich ihrer Genauigkeit nicht mit denen bei einer konventionellen Apparatur vergleichbar. Es handelt sich vielmehr um die eingestellte Zieltemperatur des Thermogläselementes, nicht um einen gemessenen Wert.

### Filtration

Zur Entfernung von nichtlöslichen Feststoffen (ausgespültes Kieselgel, Fusseln) aus den dargestellten Endprodukten wurden *Whatman* PTFE-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm der Firma GE HEALTHCARE verwendet. Hierfür wurde das Produkt in wenig HPLC-reinem Dichlormethan gelöst, filtriert und anschließend wieder bis zur Trockene eingengt.

### Ozonolyse

Zu Erzeugung von Ozon aus Sauerstoff dienten ein Ozongenerator *COM-AD-02* in Verbindung mit einem Ozongasanalysator *GM-6000-OEM* (beide ANSEROS). Als Sauerstoffquelle kam medizinischer Sauerstoff im System *TIG Med 300* der Firma TYCZKA INDUSTRIE-GASE zum Einsatz<sup>hh</sup>. Bei der Durchführung einer Ozonolyse sind aufgrund der Reaktionsfreudigkeit des gasförmigen Ozons einige Dinge zu beachten. So müssen alle gasführenden Leitungen und Dichtungen aus Teflon bestehen, sowie besonderer Wert darauf gelegt werden, dass kein Ozon aus dem Reaktor entweichen kann bzw. dieses sofort durch entsprechende Waschlösungen zerstört wird. Der Aufbau einer dafür nötigen Apparatur ist in älteren Ausgaben des Organikums beschrieben<sup>[89]</sup>.

## **Analytik und Charakterisierung**

### Dünnschichtchromatografie

Dünnschichtchromatogramme wurden mit kieselgelbeschichteten Aluminiumplatten (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) der Firma MERCK angefertigt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ( $\lambda=254$  bzw. 366 nm), Ioddämpfe oder Besprühen mit CAM-Stain<sup>ii</sup> und anschließendem Erhitzen.

<sup>hh</sup> Der Einsatz von medizinischem Sauerstoff ist aus synthetischer Sicht nicht erforderlich. Das angegebene Produkt wurde gewählt, da es mit recht geringer Größe (8 L) und integriertem Druckminderer das praktikabelste war.

<sup>ii</sup> Cer-Ammonium-Molybdat-Färbereagenz

20.0 g Ammoniummolybdat Tetrahydrat werden mit 0.4 g Cer(IV)-Sulfat Tetrahydrat in 360 mL Wasser und 40 mL konz. Schwefelsäure gelöst, aufgeköcht und für weitere 20 min gerührt. Die resultierende gelbe Lösung wird in einer gläsernen Sprühflasche bei Raumtemperatur im Abzug gelagert.

### NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Geräte *Gemini 2000* (400MHz) und *Unity Inova* (500 MHz) der Firma VARIAN verwendet. Die genaue Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale bei Endverbindungen erfolgte durch *C, H-COSY<sup>jj</sup>*- und *HMBC<sup>kk</sup>*-Experimente mit der Verbindung **A.10-3** als Referenzsubstanz. Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde die Software *MestReNova* von MESTRELAB RESEARCH SL verwendet. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), dd (Duplett eines Dupletts), t (Triplet), td (Triplet eines Dubletts), 2t (zwei überlagerte Triplets mit gleicher Kopplung) und m (Multiplet). Teilspektren höherer Ordnung wurden dabei in geeigneten Fällen nach den Regeln für Teilspektren erster Ordnung ausgewertet, um so den typischen Signalcharakter in Näherung zu dokumentieren. Die angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich auf *H,H*-Kopplungen.

Bei Endverbindungen erfolgt, soweit möglich, eine Zuordnung zu den einzelnen Kohlenstoffatomen. Die dafür verwendete Beschriftung (Buchstaben für das konjugierte System, Ziffern für die übrigen Kohlenstoffatome) dient lediglich der Signalzuordnung bei jeder einzelnen Verbindung. Sie ist nicht an die IUPAC-Nomenklatur oder ähnliche Systeme angelehnt.

### Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden an einem BOETIUS-Heiztischmikroskop oder einem Schmelzpunktbestimmungsgerät *IA9200 MK2* der Firma ELECTROTHERMAL ermittelt. Die Bestimmung der Schmelz-, Klär- und Phasenumwandlungstemperaturen der Endverbindungen erfolgte, wie in Kapitel 3 (s. Seite 37) beschrieben, per DSC-Messungen und polarisationsmikroskopisch.

### Hochauflösende Massen-Spektroskopie

HR-MS-Spektren wurden zum größten Teil am *Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Halle-Wittenberg* in der Arbeitsgruppe von PROF. BINDER aufgenommen. Hierfür stand ein ESI-Flugzeit-Massenspektrometer *micrOTOF* der Firma BRUKER zur Verfügung. Die Proben wurden zu 1 mg/mL in THF/MeOH (9:1, V:V) gelöst, mit 50 µL Lithiumchloridlösung (4 mg/mL in H<sub>2</sub>O) versetzt, filtriert und injiziert. Die Messung erfolgte mit und ohne zugegeben Standard (*TuneMix* von AGILENT) im Negativ-Modus bis zur erforderlichen Genauigkeit.<sup>ll</sup>

Spektren im Positiv-Modus wurden mit einem *Orbitrap Elite* Massenspektrometer der Firma THERMOFISHER SCIENTIFIC am *Leibniz-Institut für Pflanzenbiochemie* in Halle/ Saale in der Arbeitsgruppe von PROF. WESSJOHANN, bzw. mit einem *Orbitrap Fusion „Tribrid“* Massenspektrometer der Firma THERMOFISHER SCIENTIFIC am *Institut für Pharmazie* in Halle/ Saale in der Arbeitsgruppe von PROF. SINZ aufgezeichnet.

<sup>jj</sup> Correlated Spectroscopy

<sup>kk</sup> Heteronuclear Multiple Bond Correlation

<sup>ll</sup> Als Kriterium galt die von der *Royal Society of Chemistry* für die Publikation neuer Verbindungen geforderte Abweichung von +/- 5 ppm, berechnet nach:

$$ppm = \frac{1 * 10^6 * (m_{theoretisch} - m_{gemessen})}{m_{theoretisch}}$$

## UV-Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren bei der Untersuchung der (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)benzol-basierten Verbindungen erfolgte mit einem Spektrometer *Lambda 1* von PERKIN ELMER.

## Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit aufgeführten Ausgangsstoffe wurden zum Großteil kommerziell bei den Firmen SIGMA-ALDRICH, ACROS-ORGANICS und ABCR erworben und ohne weitere Reinigung umgesetzt. Das für die Kreuzkupplungen als Katalysator verwendete Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde nach der Literatur<sup>[112]</sup> dargestellt, 4,4''-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'ol (**7.10**) und 2-Benzyloxy-4-iodphenylacetat standen durch Vorarbeiten von BIN CHEN und CONSTANCE NÜRNBERGER in unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung.

## 5.1 Übersicht der Arbeitsvorschriften

In der folgenden Übersicht sind alle zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Ziel- und Zwischenverbindungen thematisch geordnet aufgelistet. Wurden mehrere Varianten angegeben, so ist durch die Kurzbeschreibung eine Unterscheidung möglich. Die Vorschriften sind unter den angegebenen Seitennummern zu finden, sie sind logisch an der Ordnung der Verbindungen orientiert und an den Positionen im Dokument aufgeführt, an denen sie erstmalig zu Darstellung verwendet wurden.

**Darstellung von Phenolen** (*Diazotierung und Verkochung von Anilinen*) ..... **AAV 04** | S. 169

### WILLIAMSON-Veretherungen

Variante 1 (*mit Phenolen, deren Phenolate gut wasserlöslich sind*) ..... **AAV 06** | S. 170

Variante 2 (*mit hydrophoberen Phenolen*)..... **AAV 28** | S. 207

Variante 3 (*von aliphatischen Alkoholen | mit Natriumhydrid*) ..... **AAV 19** | S. 191

Variante 4 (*von aliphatischen Alkoholen | mit elementarem Natrium*) ..... **AAV 21** | S. 193

### Darstellung von Benzolboronsäurederivaten

*p*-Alkyloxybenzolboronsäuren (*Halogen-Metallaustausch und Transmetallierung | Br-Li-B*) ..... **AAV 07** | S. 174

MIYAUURA-Borylierung..... **AAV 09** | S. 175

### Reaktionen mit Bildung von C-C-Bindungen

SUZUKI -Kupplung ..... **AAV 10** | S. 179

HECK-Reaktion ..... **AAV 13** | S. 184

SONOGASHIRA-Kupplung ..... **AAV 16** | S. 188

WITTIG-Reaktion..... **AAV 12** | S. 183

**Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung** (*Überführung von Olefinen in Alkohole*) ..... **AAV 27** | S. 203

### Überführung von Hydroxyfunktionen in gute Abgangsgruppen

Tosylierung - Variante 1 (*im wässrigen Milieu*)..... **AAV 22** | S. 197

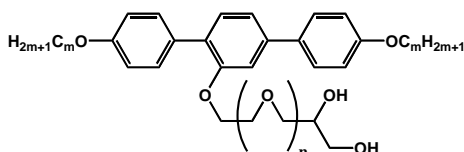
Tosylierung - Variante 2 (*im wasserfreien Milieu*)..... **AAV 23** | S. 201



Darstellung von Mesylaten .....	AAV 24   S. 202
Darstellung von Triflaten.....	AAV 14   S. 185
<b>Darstellung von Aziden</b> ( <i>aus Mesylaten</i> ) .....	AAV 25   S. 202
<b>Darstellung von Aminen</b> ( <i>Hydrierung von Aziden</i> ) .....	AAV 26   S. 203
<b>Darstellung von Amid</b>	
Verseifung von Carbonsäureestern .....	AAV 02   S. 153
Amidbildung ( <i>Carbonsäureaktivierung mit CDI und anschließende Aminolyse</i> ) .....	AAV 29   S. 235
<b>Schutzgruppen – Einführung und Abspaltung</b>	
Darstellung von Boronsäurepinakolestern ( <u>E</u> ).....	AAV 08   S. 175
Acetylschutzgruppe ( <u>E</u> ).....	AAV 05   S.169
Acetylschutzgruppe ( <u>A</u> ).....	AAV 11   S. 179
Benzylschutzgruppe ( <u>E</u> ).....	AAV 18   S. 189
Benzylschutzgruppe ( <u>A</u> ) – Variante 1 ( <i>Pd/C bei RT</i> ).....	AAV 20   S. 193
Benzylschutzgruppe ( <u>A</u> ) – Variante 3 ( <i>Variante 2 + Pd/C</i> ).....	AAV 15   S. 186
Isopropylidenschutzgruppe ( <u>A</u> ) – Variante 1 ( <i>mit 10%iger HCl-Lsg.</i> ).....	AAV 01   S. 108
Isopropylidenschutzgruppe ( <u>A</u> ) – Variante 2 ( <i>Verwendung von PPTS</i> ).....	AAV 03   S. 154
Trimethylsilylschutzgruppe ( <u>A</u> ) .....	AAV 17   S. 188

## 5.2 Synthese und Charakterisierung der T-förmigen facialem Polyphile

### 5.2.1 Faciale Polyphile A.m-n mit symmetrischer Alkylkettenverteilung



#### Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppe – Variante 1 (AAV 01)<sup>[113]</sup>

##### a) Schutzgruppenabspaltung

100 mg der Isopropyliden-geschützten Verbindung **a.m-n** oder **b.n** (s. Kapitel 5.3.3, Seite 207) werden in 50 mL eines Gemisches aus Tetrahydrofuran und Methanol (V/V = 1/1) gelöst. Nach Zugabe von 15 mL 10%-iger Salzsäure wird kurz bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend für weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 70 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Anschluss bis zur Trockene eingeeengt.

##### b) Reinigung

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über fließkraftvermittelte Chromatografie. Hierzu werden, abhängig von der Länge der Ethylenoxidkette (bzw. des polaren Anteils am Gesamtmolekül), Chloroform/Methanol-Gemische mit Volumenverhältnissen von 99.5/0.5 bis 97/3 verwendet. Die vereinigten Produktfraktionen werden bis zur Trockene eingeeengt, erneut in 5 mL Dichlormethan gelöst und unlösliche anorganische Bestandteile per Mikrofiltration entfernt<sup>mm</sup>. Das bis zur Trockene eingeeengte Filtrat wird für 30 Minuten in der Kugelrohrdestille bei 150 °C und  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar getrocknet<sup>nn</sup>, beim abschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Vakuum beibehalten.

#### 9-(4,4''-Dibutyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7-dioxanonan-1,2-diol [A.4-2]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 132 mg 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-p-terphenyl (**a.4-2**) (0.22 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

<sup>mm</sup> Es handelt sich vermutlich um mitgeschlepptes Kieselgel bzw. Abrieb des für die Scheiben verwendeten gipshaltigen Kieselgels. Ohne diesen Schritt sind kleine Kristalle bei den mikroskopischen Untersuchungen sichtbar.

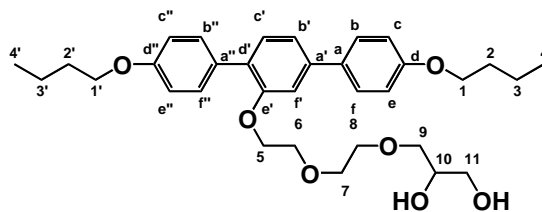
<sup>nn</sup> Grund ist die Entfernung von 4-Chlorbutanol (gespaltenes THF), welches bei der Entschützung gebildet wird und chromatografisch nicht ausreichend abgetrennt werden kann (mit der hier verwendeten Methode). Die Abdestillation des Spaltproduktes stellt aber einen guten und vor allem effektiven Kompromiss dar und wurde daher der Chromatografie- oder auch Syntheseoptimierung (PPTS statt HCl, s. AAV 03) vorgezogen.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 74 mg (60 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 65 Iso

Analytik:  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_7$   $M_w = 552.70$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.57 - 7.52$  (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.37 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.23 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.17 (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 6.99 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c,e}$ ), 6.95 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c'',e''}$ ), 4.22 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 4.03 (2t,  $^3J = 6.5$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.79 (m, 3H,  $\text{CH}^{10}$ ,  $\text{CH}_2^{11}$ ), 3.70 - 3.50 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{6-9}$ ), 1.85 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.59 - 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.01 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4,4'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.83$  ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.88 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.88 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.15 ( $\text{C}^a$ ), 130.85 ( $\text{C}^c$ ), 130.55 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.16 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.75 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.73 ( $\text{C}^f$ ), 72.96 ( $\text{C}^9$ ), 70.86, 70.66 ( $\text{C}^{7,8}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{10}$ ), 69.77 ( $\text{C}^6$ ), 68.47 ( $\text{C}^5$ ), 67.79, 67.72 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.93 ( $\text{C}^{11}$ ), 31.37 ( $\text{C}^{2,2'}$ ), 19.26, 19.25 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 13.85 ( $\text{C}^{4,4'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  587.2765 berechnet: 587.2781

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 12-(4,4''-Dibutyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [A.4-3]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 110 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-p-terphenyl (**a.4-3**) (0.17 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

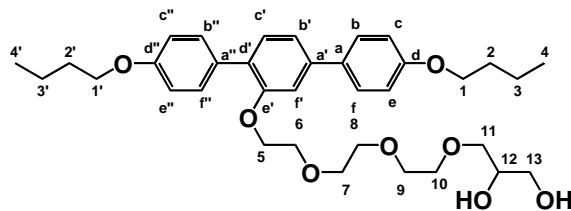
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 55 mg (53 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 45 Iso

Analytik:  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}_8$   $M_w = 596.75$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.97 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, Ar-H<sup>c, e</sup>), 6.95 - 6.91 (m, 2H, Ar-H<sup>c'', e''</sup>), 4.25 - 4.10 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.5, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.87 - 3.75 (m, 3H,  $\text{CH}^{12}$ ,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 3.69 - 3.42 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{6-11}$ ), 1.95 - 1.70 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.62 - 1.40 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.01 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4,4'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.82 ( $\text{C}^d$ ), 158.14 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.93 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.93 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^c$ ), 130.57 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.64 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^f$ ), 72.96 ( $\text{C}^{11}$ ), 70.84, 70.75, 70.60, 70.47 ( $\text{C}^{7-10}$ ), 70.39 ( $\text{C}^{12}$ ), 69.73 ( $\text{C}^6$ ), 68.39 ( $\text{C}^5$ ), 67.79, 67.69 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{13}$ ), 31.38, 31.34 ( $\text{C}^{2,2'}$ ), 19.27, 19.25 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 13.84 ( $\text{C}^{4,4'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  631.3062 berechnet: 631.3043

(gemessen mit *microTOF* von BRUKER)

#### 15-(4,4''-Dibutyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.4-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 98 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-p-terphenyl (**a.4-4**) (0.14 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

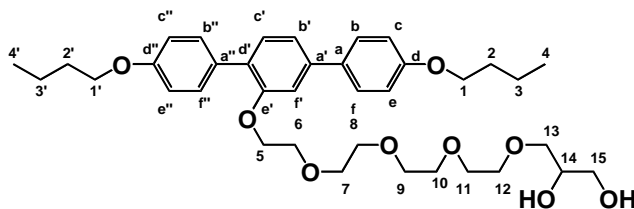
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 43 mg (44 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 37 Iso

Analytik:  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_9$   $M_w = 640.80$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.97 (m, 2H, Ar-H<sup>c, e</sup>), 6.96 - 6.92 (m, 2H, Ar-H<sup>c'', e''</sup>), 4.22 - 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 4.02 (2t,  $^3J$  = 6.5, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.87 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{14}$ ,  $\text{CH}_2^{15}$ ), 3.70 - 3.53 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{6-13}$ ), 1.85 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.56 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.01 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4,4'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.83 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.96 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 140.93 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 133.22 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.58 ( $\text{C}^{\text{b'',f''}}$ ), 130.41 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{b,f}}$ ), 119.63 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c,e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c'',e''}}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f'}}$ ), 72.99 ( $\text{C}^{\text{13}}$ ), 70.87, 70.75, 70.65, 70.57, 70.52, 70.49 ( $\text{C}^{\text{7-12}}$ ), 70.46 ( $\text{C}^{\text{14}}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{\text{6}}$ ), 68.37 ( $\text{C}^{\text{5}}$ ), 67.69 ( $\text{C}^{\text{1,1'}}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{\text{11}}$ ), 31.40, 31.35 ( $\text{C}^{\text{2,2'}}$ ), 19.29, 19.26 ( $\text{C}^{\text{3,3'}}$ ), 13.87, 13.85 ( $\text{C}^{\text{4,4'}}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  663.3504 berechnet: 663.3512

(gemessen mit *Orbitrap Elite* von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

### 3-(4,4''-Dihexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-propan-1,2-diol [A.6-0]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 110 mg 2'-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyloxy)-4,4''-dihexyloxy-p-terphenyl (**a.6-0**) (0.27 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

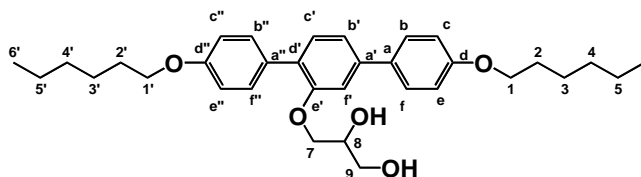
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99.5/0.5 (V/V)

Ausbeute: 116 mg (84 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 110 Iso

Analytik:  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_5$   $M_w$ = 520.70 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.56 - 7.46 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{b,f,b'',f''}}$ ), 7.35 (d,  $^3J$ = 7.8 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{c'}}$ ), 7.25 (dd,  $^3J$ = 7.8 Hz,  $^4J$ = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{b'}}$ ), 7.17 (d,  $^4J$ = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{f'}}$ ), 7.01 - 6.95 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{c,e,c'',e''}}$ ), 4.18 - 4.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{\text{7}}$ ), 4.05 - 3.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{1,1'}}$ ), 3.80 - 3.65 (m, 3H,  $\text{CH}^{\text{8}}$ ,  $\text{CH}_2^{\text{9}}$ ), 1.87 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{2,2'}}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{3,3'}}$ ), 1.42 - 1.24 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{\text{4-5,4'-5'}}$ ), 0.91 (t,  $^3J$ = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{6,6'}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.93 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.40 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.51 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 141.26 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 132.97 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.95 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.32 ( $\text{C}^{\text{b'',f''}}$ ), 130.09 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.47 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 128.01 ( $\text{C}^{\text{b,f}}$ ), 120.18 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.83 ( $\text{C}^{\text{c,e}}$ ), 114.23 ( $\text{C}^{\text{c'',e''}}$ ), 111.80 ( $\text{C}^{\text{f'}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{\text{9}}$ ), 70.66 ( $\text{C}^{\text{7}}$ ), 70.15 ( $\text{C}^{\text{8}}$ ), 68.15, 68.05 ( $\text{C}^{\text{1,1'}}$ ), 63.65 ( $\text{C}^{\text{9}}$ ), 31.82 ( $\text{C}^{\text{4,4'}}$ ), 29.38, 29.24 ( $\text{C}^{\text{2,2'}}$ ), 26.09, 26.06 ( $\text{C}^{\text{3,3'}}$ ), 22.65 ( $\text{C}^{\text{5,5'}}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{\text{6,6'}}$ ) ppm.

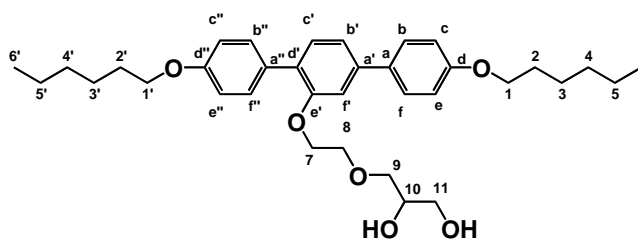
HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  555.2890 berechnet: 555.2883

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**6-(4,4''-Dihexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4-oxahexan-1,2-diol [A.6-1]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 101 mg 2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabut-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-p-terphenyl (**a.6-1**) (0.17 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99.5/0.5(V/V)
- Ausbeute: 71 mg (75 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 66 Iso
- Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 564.75 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.48 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.19 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>7</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J = 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.82 - 3.75 (m, 3H, CH<sup>10</sup>, CH<sub>2</sub><sup>11</sup>), 3.65 - 3.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>8, 9</sup>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.42 - 1.24 (m, 12H, CH<sub>2</sub><sup>3-5, 3'-5'</sup>), 0.95 - 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>6, 6'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.85 (C<sup>d</sup>), 158.26 (C<sup>d''</sup>), 155.81 (C<sup>e'</sup>), 141.02 (C<sup>a'</sup>), 133.14 (C<sup>a</sup>), 130.93 (C<sup>c'</sup>), 130.53 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.32 (C<sup>a''</sup>), 129.28 (C<sup>d'</sup>), 128.00 (C<sup>b, f</sup>), 119.86 (C<sup>b'</sup>), 114.80 (C<sup>c, e</sup>), 113.98 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.68 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>9</sup>), 70.44 (C<sup>10</sup>), 70.04 (C<sup>8</sup>), 68.34 (C<sup>7</sup>), 68.13, 68.04 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.89 (C<sup>11</sup>), 31.60, 31.58 (C<sup>2, 2'</sup>), 29.29, 29.25 (C<sup>4, 4'</sup>), 25.75, 25.73 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.60 (C<sup>5, 5'</sup>), 14.02 (C<sup>6, 6'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 599.3141 berechnet: 599.3145

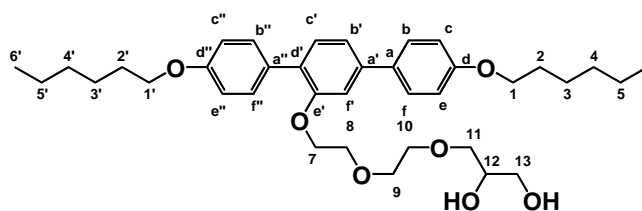
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**9-(4,4''-Dihexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7-dioxanonan-1,2-diol [A.6-2]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 130 mg 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-p-terphenyl (**a.6-2**) (0.20 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)
- Ausbeute: 88 mg (72 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 44 Iso

Analytik:

 $C_{37}H_{52}O_7$   $M_w = 608.80$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.55 - 7.50$  (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.95 (m, 2H, Ar-H<sup>c, e</sup>), 6.95 - 6.91 (m, 2H, Ar-H<sup>c'', e''</sup>), 4.20 - 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2^7$ ), 4.00 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.85 - 3.77 (m, 3H,  $\text{CH}^{12}$ ,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 3.68 - 3.48 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{8-11}$ ), 1.55 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.42 - 1.29 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{3-5, 3'-5'}$ ), 0.97 - 0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3^{6, 6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.83$  ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.89 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.97 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.16 ( $\text{C}^a$ ), 130.85 ( $\text{C}^c$ ), 130.56 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.17 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.75 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.73 ( $\text{C}^f$ ), 72.97 ( $\text{C}^{11}$ ), 70.89, 70.75 ( $\text{C}^{9, 10}$ ), 70.41 ( $\text{C}^{12}$ ), 69.75 ( $\text{C}^8$ ), 68.48 ( $\text{C}^7$ ), 68.12, 68.05 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.94 ( $\text{C}^{13}$ ), 31.60, 31.58 ( $\text{C}^{2, 2'}$ ), 29.29, 29.25 ( $\text{C}^{4, 4'}$ ), 25.75, 25.72 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.60 ( $\text{C}^{5, 5'}$ ), 14.02 ( $\text{C}^{6, 6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  643.3434 berechnet: 643.3407

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 12-(4,4''-Dihexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [A.6-3]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 150 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-p-terphenyl (**a.6-3**) (0.22 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

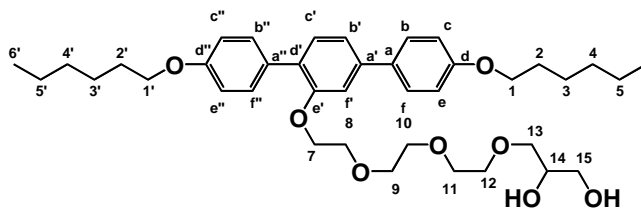
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 96 mg (68 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 32 M 37 Col<sub>squ</sub> / p4mm 47 Iso

Analytik:  $C_{39}H_{56}O_8$   $M_w = 652.86$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.53 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.37 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.17 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 6.99 ((d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c,e}$ ), 6.94 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c'',e''}$ ), 4.20 (t,  $J$  = 4.8 Hz, 2H,  $\text{CH}_2^7$ ), 4.02 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{14}$ ,  $\text{CH}_2^{15}$ ), 3.70 - 3.51 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{8-13}$ ), 1.86 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.54 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.42 - 1.33 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{4-5,4'-5'}$ ), 0.93 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{6,6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.95 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.84 ( $\text{C}^{c'}$ ), 130.58 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{d'}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.66 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.80 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.65 ( $\text{C}^{f'}$ ), 72.98 ( $\text{C}^{13}$ ), 70.86, 70.76, 70.62, 70.49 ( $\text{C}^{9-12}$ ), 70.41 ( $\text{C}^{14}$ ), 69.75 ( $\text{C}^8$ ), 68.42 ( $\text{C}^7$ ), 68.14, 68.04 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.91 ( $\text{C}^{15}$ ), 31.61, 31.60 ( $\text{C}^{2,2'}$ ), 29.31, 29.27 ( $\text{C}^{4,4'}$ ), 25.77, 25.74 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.62, 22.61 ( $\text{C}^{5,5'}$ ), 14.03 ( $\text{C}^{6,6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  687.3635 berechnet: 687.3669

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 15-(4,4''-Dihexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.6-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 137 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-p-terphenyl (**a.6-4**) (0.19 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

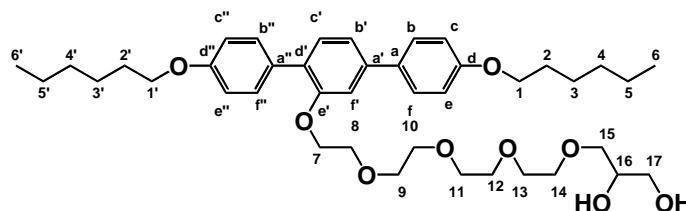
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 61 mg (47 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl, Cr 23 Col<sub>squ</sub> / p4mm 45 Iso

Analytik:  $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{O}_9$   $M_w$  = 696.91 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.55 - 7.52 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 6.97 ((d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c,e}$ ), 6.93 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c'',e''}$ ), 4.21 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^7$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.85 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{16}$ ,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 3.70 - 3.52 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{8-15}$ ), 1.85 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.31 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{4-5,4'-5'}$ ), 0.92 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{6,6'}$ ) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.15 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.94 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.83 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.80 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.65 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{15}$ ), 70.85, 70.72, 70.62, 70.55 ( $\text{C}^{9-14}$ ), 70.41 ( $\text{C}^{16}$ ), 69.68 ( $\text{C}^8$ ), 68.35 ( $\text{C}^7$ ), 68.12, 68.00 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{17}$ ), 31.58 ( $\text{C}^{2, 2'}$ ), 29.30, 29.25 ( $\text{C}^{4, 4'}$ ), 25.75, 25.72 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.59 ( $\text{C}^{5, 5'}$ ), 14.01 ( $\text{C}^{6, 6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  731.3897 berechnet: 731.3931  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 3-(4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-propan-1,2-diol [A.8-0]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

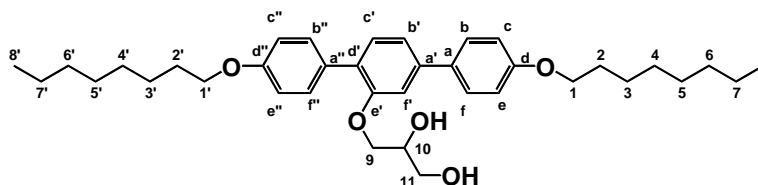
Ansatz: 115 mg 2'-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyloxy)-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl (**a.8-0**) (0.19 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99.5/0.5 (V/V)

Ausbeute: 75 mg (70 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr1 97 Cr2 121 SmA 131 Iso

Analytik:  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_5$   $M_w = 576.81$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.57 - 7.46 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{b}, \text{f}, \text{b}'', \text{f}''}$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{c}'}$ ), 7.25 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{b}'}$ ), 7.17 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{f}'}$ ), 7.01 - 6.95 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{c}, \text{e}, \text{c}'', \text{e}''}$ ), 4.18 - 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2^9$ ), 4.05 - 3.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.80 - 3.65 (m, 3H,  $\text{CH}^{10}$ ,  $\text{CH}_2^{11}$ ), 1.87 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.24 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{4-7, 4'-7'}$ ), 0.91 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{8, 8'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.93 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.40 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.51 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 141.26 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 132.97 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.95 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.32 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.09 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.47 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 128.01 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 120.18 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.83 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 114.23 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.80 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{15}$ ), 70.66 ( $\text{C}^9$ ), 70.15 ( $\text{C}^{10}$ ), 68.15, 68.05 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.65 ( $\text{C}^{11}$ ), 31.82 ( $\text{C}^{6, 6'}$ ), 29.38, 29.36, 29.33, 29.29, 29.24 ( $\text{C}^{2, 2', 4-5, 4'-5'}$ ), 26.09, 26.06 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.65 ( $\text{C}^{7, 7'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{8, 8'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  611.3508 berechnet: 611.3509  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**6-(4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4-oxahexan-1,2-diol [A.8-1]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 110 mg 2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl (**a.8-1**) (0.17 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

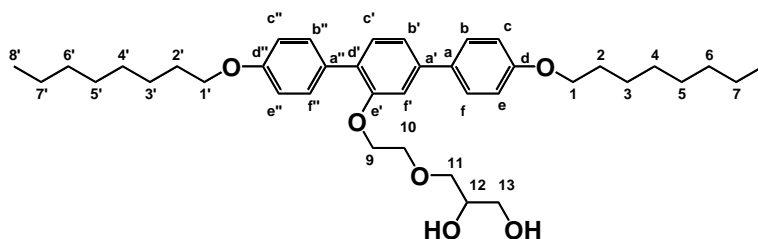
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 86 mg (85 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 89 SmA 94 Iso

Analytik: C<sub>39</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 620.86 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.48 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.19 - 4.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J = 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.82 - 3.75 (m, 3H, CH<sup>12</sup>, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 3.65 - 3.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>10, 11</sup>), 1.85 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.24 (m, 16H, CH<sub>2</sub><sup>4-7, 4'-7'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>8, 8'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.27 (C<sup>d''</sup>), 155.82 (C<sup>e'</sup>), 141.04 (C<sup>a'</sup>), 133.15 (C<sup>a</sup>), 130.94 (C<sup>c'</sup>), 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.50 (C<sup>a''</sup>), 129.37 (C<sup>d'</sup>), 128.01 (C<sup>b, f</sup>), 119.88 (C<sup>b'</sup>), 114.81, 114.09 (C<sup>c, e</sup>), 113.99, 113.88 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.70 (C<sup>f'</sup>), 72.99 (C<sup>11</sup>), 70.45 (C<sup>12</sup>), 70.05 (C<sup>10</sup>), 68.35 (C<sup>9</sup>), 68.14, 68.06 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.90 (C<sup>13</sup>), 31.82 (C<sup>6, 6'</sup>), 29.38, 29.36, 29.34, 29.29, 29.24 (C<sup>2, 2', 4-5, 4'-5'</sup>), 26.09, 26.06 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.65 (C<sup>7, 7'</sup>), 14.09 (C<sup>8, 8'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 655.3775 berechnet: 655.3771

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**9-(4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7-dioxanonan-1,2-diol [A.8-2]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 102 mg 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl (**a.8-2**) (0.14 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

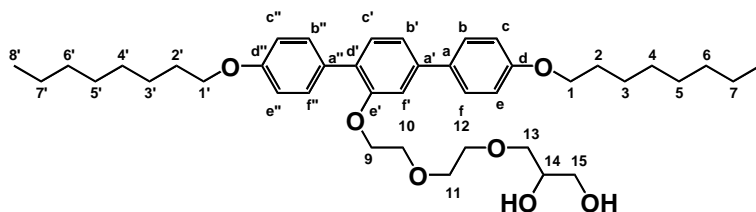
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 80 mg (82 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 28 Col<sub>rec</sub> / p2gg 56 M 58 Iso

Analytik: C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub>= 664.91 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J= 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.84 - 3.78 (m, 3H, CH<sup>14</sup>, CH<sub>2</sub><sup>15</sup>), 3.69 - 3.48 (m, 8H, CH<sub>2</sub><sup>10-13</sup>), 1.85 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.23 (m, 16H, CH<sub>2</sub><sup>4-7, 4'-7'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>8, 8'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.83 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.88 (C<sup>e'</sup>), 140.97 (C<sup>a'</sup>), 133.15 (C<sup>a</sup>), 130.85 (C<sup>c'</sup>), 130.55 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.42 (C<sup>a''</sup>), 129.17 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.75 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c, e</sup>), 113.94 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.73 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>13</sup>), 70.89, 70.75 (C<sup>11, 12</sup>), 70.39 (C<sup>14</sup>), 69.75 (C<sup>10</sup>), 68.48 (C<sup>9</sup>), 68.12, 68.05 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.94 (C<sup>15</sup>), 31.80 (C<sup>6, 6'</sup>), 29.37, 29.35, 29.33, 29.28, 29.22 (C<sup>2, 2', 4-5, 4'-5'</sup>), 26.08, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.64 (C<sup>7, 7'</sup>), 14.07 (C<sup>8, 8'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 699.4027 berechnet: 699.4033  
(gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

### 12-(4,4''-Dioctyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [A.8-3]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 74 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-p-terphenyl (**a.8-3**) (0.10 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

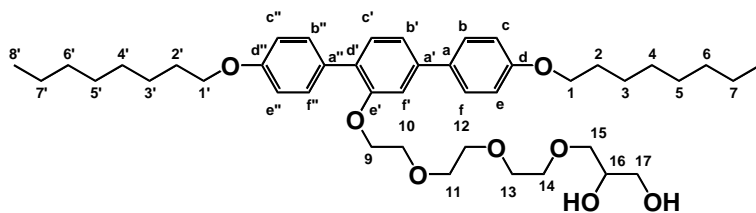
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98.5/1.5 (V/V)

Ausbeute: 53 mg (75 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 34 Col<sub>squ</sub> / p4mm 36 Iso

Analytik: C<sub>43</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 708.96 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.37 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.17 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.22 - 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2^9$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{16}$ ,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 3.69 - 3.54 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{10-15}$ ), 1.86 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.42 - 1.28 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{4-7,4'-7'}$ ), 0.91 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{8,8'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.94 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.83 ( $\text{C}^c$ ), 130.58 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.52 ( $\text{C}^{d'}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.66 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.80 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.65 ( $\text{C}^f$ ), 72.97 ( $\text{C}^{15}$ ), 70.85, 70.77, 70.62, 70.48 ( $\text{C}^{11-14}$ ), 70.41 ( $\text{C}^{16}$ ), 69.74 ( $\text{C}^{10}$ ), 68.40 ( $\text{C}^9$ ), 68.14, 68.05 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.91 ( $\text{C}^{17}$ ), 31.82 ( $\text{C}^{6,6'}$ ), 29.39, 29.37, 29.35, 29.30, 29.25, 29.24 ( $\text{C}^{2,2',4-5,4'-5'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.65 ( $\text{C}^{7,7'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{8,8'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 743.4266 berechnet: 743.4295

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 15-(4,4''-Dioctyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.8-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 83 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-p-terphenyl (**a.8-4**) (0.10 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

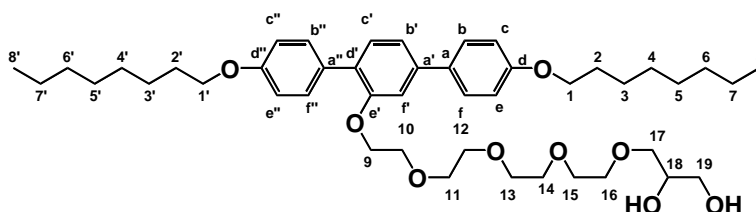
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98.5/1.5 (V/V)

Ausbeute: 57 mg (73 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 25 Col<sub>Squ</sub> / p4mm 54 Iso

Analytik:  $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{O}_9$   $M_w = 753.02$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^9$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{18}$ ,  $\text{CH}_2^{19}$ ), 3.70 - 3.52 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{10-17}$ ), 1.86 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.42 - 1.26 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{4-7,4'-7'}$ ), 0.91 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{8,8'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.83 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.96 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.92 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.57 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.41 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.63 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.98 ( $\text{C}^{17}$ ), 70.86, 70.74, 70.65, 70.57, 70.52, 70.49 ( $\text{C}^{11-16}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{18}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{10}$ ), 68.36 ( $\text{C}^9$ ), 68.14, 68.03 ( $\text{C}^{1', 1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{19}$ ), 31.83, 31.82 ( $\text{C}^{6, 6'}$ ), 29.39, 29.37, 29.36, 29.30, 29.26, 29.24 ( $\text{C}^{2', 2', 4-5, 4'-5'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.66 ( $\text{C}^{7, 7'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{8, 8'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  787.4534 berechnet: 787.4557

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.8-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 103 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl (**a.8-5**) (0.12 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

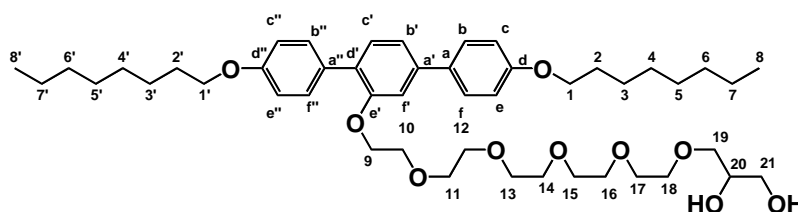
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98.5/1.5 (V/V)

Ausbeute: 82 mg (85 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 16 Col<sub>squ</sub> / p4mm 56 Iso

Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{O}_{10}$   $M_w = 797.07$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{b}, \text{f}, \text{b}'', \text{f}''}$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{c}}$ ), 7.22 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{b}'}$ ), 7.16 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{f}'}$ ), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{c}, \text{e}, \text{c}'', \text{e}''}$ ), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^9$ ), 4.03 - 3.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1', 1'}$ ), 3.87 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{20}$ ,  $\text{CH}_2^{21}$ ), 3.70 - 3.53 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{10-19}$ ), 1.85 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2', 2'}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.25 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{4-7, 4'-7'}$ ), 0.91 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{8, 8'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.82 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.97 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.57 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.40 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.63 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{19}$ ), 70.83, 70.71, 70.62, 70.59, 70.52, 70.50 ( $\text{C}^{11-18}$ ), 70.49 ( $\text{C}^{20}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{10}$ ), 68.36 ( $\text{C}^9$ ), 68.14, 68.02 ( $\text{C}^{1', 1'}$ ), 63.89 ( $\text{C}^{21}$ ), 31.83, 31.82 ( $\text{C}^{6, 6'}$ ), 29.39, 29.37, 29.30, 29.25, 29.24 ( $\text{C}^{2', 2', 4-5, 4'-5'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.65 ( $\text{C}^{7, 7'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{8, 8'}$ ) ppm.

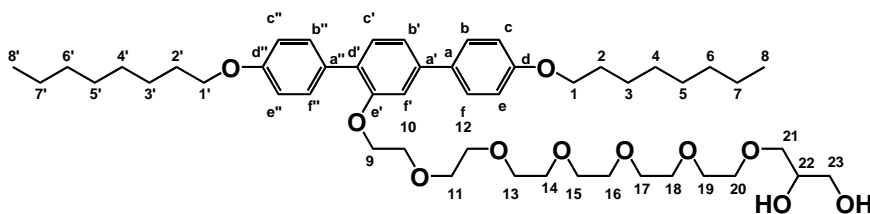
HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  831.4783 berechnet: 831.4820

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**21-(4,4''-Diocetyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol [A.8-6]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz:	79 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-diocetyloxy- <i>p</i> -terphenyl [ <b>a.8-6</b> ] (0.09 mmol)
	50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)
	15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.
	Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 98/2 (V/V)
Ausbeute:	58 mg (79 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloses hochviskoses Öl, Col <sub>squ</sub> / p4mm 44 M 52 Iso
Analytik:	C <sub>49</sub> H <sub>76</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 841.12 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.93 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>9</sup>), 4.02 - 3.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.87 - 3.81 (m, 3H, CH<sub>2</sub><sup>22</sup>, CH<sub>2</sub><sup>23</sup>), 3.71 - 3.54 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>10-21</sup>), 1.86 - 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.53 - 1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.42 - 1.25 (m, 16H, CH<sub>2</sub><sup>4-7,4'-7'</sup>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>8,8'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.97 (C<sup>e'</sup>), 140.91 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.56 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b,f</sup>), 119.63 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c,e</sup>), 113.94 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.63 (C<sup>f'</sup>), 72.97 (C<sup>21</sup>), 70.83, 70.71, 70.63, 70.57, 70.54, 70.52, 70.51 (C<sup>11-20</sup>), 70.49 (C<sup>22</sup>), 69.69 (C<sup>10</sup>), 68.35 (C<sup>9</sup>), 68.14, 68.02 (C<sup>1,1'</sup>), 63.89 (C<sup>23</sup>), 31.83, 31.82 (C<sup>6,6'</sup>), 30.32, 29.39, 29.37, 29.30, 29.25, 29.24 (C<sup>2,2',4-5,4'-5'</sup>), 26.10, 26.07 (C<sup>3,3'</sup>), 22.65 (C<sup>7,7'</sup>), 14.09 (C<sup>8,8'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:                    *m/z*[M+Cl]<sup>-</sup> 875.5115                    berechnet: 875.5082

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**24-(4,4''-Diocetyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaocatetacosan-1,2-diol [A.8-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

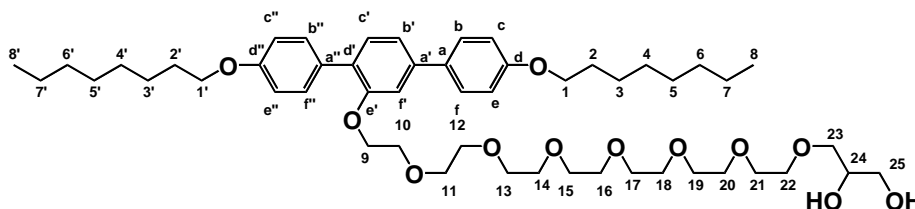
Ansatz:	120 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaocadocos-1-yloxy]-4,4''-diocetyloxy- <i>p</i> -terphenyl [ <b>a.8-7</b> ] (0.13 mmol)
	50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)
	15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 97/3 (V/V)

Ausbeute: 73 mg (68 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl,  $\text{Col}_{\text{sq}} / p4\text{mm } 37 \text{ M } 45 \text{ Iso}$

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$   $M_w = 885.17 \text{ g/mol}$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.57 - 7.51$  (m, 4H, Ar-H $^{b,f,b'',f''}$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H $^c$ ), 7.22 (dd,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H $^{b'}$ ), 7.16 (d,  $^4J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H $^{f'}$ ), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H $^{c,e,c'',e''}$ ), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^9$ ), 4.03 - 3.98 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.89 - 3.79 (m, 3H,  $\text{CH}^{24}$ ,  $\text{CH}_2^{25}$ ), 3.71 - 3.54 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{10-23}$ ), 1.86 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.24 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{4-7,4'-7'}$ ), 0.91 (t,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3^{8,8'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.82$  ( $\text{C}^d$ ), 158.17 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.97 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.90 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^c$ ), 130.56 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.38 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.61 ( $\text{C}^f$ ), 72.97 ( $\text{C}^{23}$ ), 70.84, 70.73, 70.64, 70.58, 70.55, 70.53 ( $\text{C}^{11-22}$ ), 70.53 ( $\text{C}^{24}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{10}$ ), 68.35 ( $\text{C}^9$ ), 68.14, 68.01 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.91 ( $\text{C}^{25}$ ), 31.82, 31.82 ( $\text{C}^{6,6'}$ ), 29.39, 29.36, 29.30, 29.25, 29.24 ( $\text{C}^{2,2',4-5,4'-5'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.65 ( $\text{C}^{7,7'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{8,8'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  919.5357 berechnet: 919.5344  
 (gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 9-(4,4''-Didecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7-dioxanonan-1,2-diol [A.10-2]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 91 mg 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-didecyl-oxy-p-terphenyl (**a.10-2**) (0.12 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

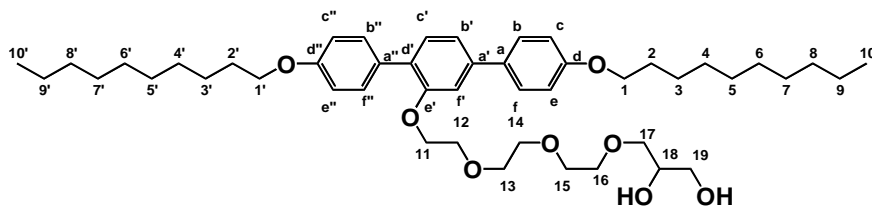
Ausbeute: 62 mg (72 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 28  $\text{Col}_{\text{rec}} / p2\text{gg } 42 \text{ SmA } 86 \text{ Iso}$

Analytik:  $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{O}_7$   $M_w = 721.02 \text{ g/mol}$







$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.37 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.17 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.22 - 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{11}$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.77 (m, 3H,  $\text{CH}^{18}$ ,  $\text{CH}_2^{19}$ ), 3.69 - 3.52 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{12-17}$ ), 1.86 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.42 - 1.23 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{4-9,4'-9'}$ ), 0.90 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{10,10'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^e$ ), 140.94 ( $\text{C}^a$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.87 ( $\text{C}^c$ ), 130.58 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{d'}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.66 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.80 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.65 ( $\text{C}^{f'}$ ), 72.98 ( $\text{C}^{17}$ ), 70.90, 70.77 ( $\text{C}^{13-16}$ ), 70.41 ( $\text{C}^{18}$ ), 69.74 ( $\text{C}^{12}$ ), 68.40 ( $\text{C}^{11}$ ), 68.14, 68.05 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.92 ( $\text{C}^{19}$ ), 31.89 ( $\text{C}^{8,8'}$ ), 29.60, 29.58, 29.57, 29.56, 29.43, 29.41, 29.35, 29.32, 29.30 ( $\text{C}^{2,2',4-7,4'-7'}$ ), 26.10, 26.06 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{10,10'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Na]<sup>+</sup> 787.5120 berechnet: 787.5119

(gemessen mit *Orbitrap Elite* von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

#### 15-(4,4''-Didecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.10-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 75 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-p-terphenyl (**a.10-4**) (0.09 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

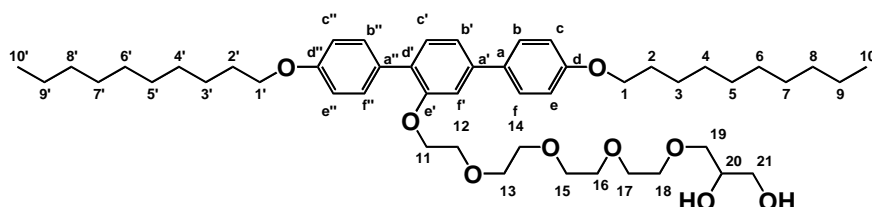
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 53 mg (76 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 29 Col<sub>5qu</sub> / p4gm 50 M 53 Iso

Analytik:  $\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_9$   $M_w$  = 809.12 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{11}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{20}$ ,  $\text{CH}_2^{21}$ ), 3.69 - 3.51 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{12-19}$ ), 2.24 (sb, -OH), 1.85 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.21 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{4-9,4'-9'}$ ), 0.89 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{10,10'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.15 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.94 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.55 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.39 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.92 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.60 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{19}$ ), 70.85, 70.72, 70.63, 70.55, 70.50, 70.47 ( $\text{C}^{13-18}$ ), 70.45 ( $\text{C}^{20}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{12}$ ), 68.34 ( $\text{C}^{11}$ ), 68.12, 68.01 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{21}$ ), 31.88 ( $\text{C}^{8, 8'}$ ), 29.59, 29.54, 29.42, 29.39, 29.35, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-7, 4'-7'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.66 ( $\text{C}^{9, 9'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  843.5204 berechnet: 843.5183

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.10-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 70 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl (**a.10-5**) (0.08 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

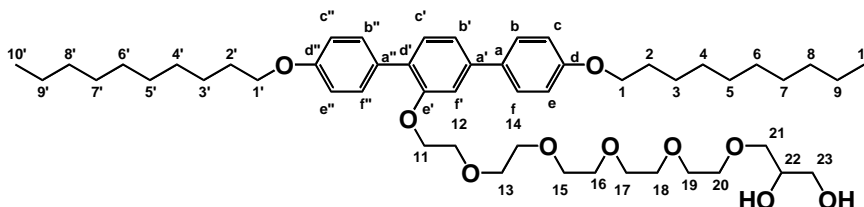
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 44 mg (65 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 25 Col<sub>squ</sub> / p4mm 53 Iso

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{80}\text{O}_{10}$   $M_w = 853.17$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{11}$ ), 4.01 (2t,  $^3J = 6.5$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.87 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{22}$ ,  $\text{CH}_2^{23}$ ), 3.70 - 3.55 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{12-21}$ ), 1.86 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.23 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{4-9, 4'-9'}$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{10, 10'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.82 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.97 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.40 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{21}$ ), 70.84, 70.72, 70.62, 70.60, 70.52, 70.50, 70.49 ( $\text{C}^{13-20}$ ), 70.49 ( $\text{C}^{22}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{12}$ ), 68.35 ( $\text{C}^{11}$ ), 68.14, 68.02 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.89 ( $\text{C}^{23}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{8, 8'}$ ), 29.66, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.37, 29.34, 29.31 ( $\text{C}^{2, 2', 4-7, 4'-7'}$ ), 26.11, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.68 ( $\text{C}^{9, 9'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ) ppm.

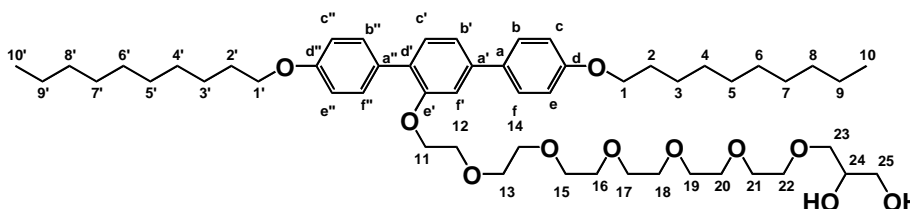
HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  887.5467 berechnet: 887.5446

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**21-(4,4''-Didecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol [A.10-6]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 69 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxanona-dec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-p-terphenyl (**a.10-6**) (0.07 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)
- Ausbeute: 45 mg (72 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Col<sub>squ</sub> / p4mm 55 M 59 Iso
- Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>84</sub>O<sub>11</sub> M<sub>w</sub>= 897.23 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>11</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J= 6.5, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.86 - 3.80 (m, 3H, CH<sub>2</sub><sup>24, 25</sup>), 3.71 - 3.54 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>12-23</sup>), 1.85 - 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.42 - 1.24 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>4-9, 4'-9'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>10, 10'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.96 (C<sup>e'</sup>), 140.91 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.56 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.62 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c, e</sup>), 113.94 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.62 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>23</sup>), 70.84, 70.73, 70.64, 70.55 (C<sup>13-22</sup>), 70.52 (C<sup>24</sup>), 69.70 (C<sup>12</sup>), 68.35 (C<sup>11</sup>), 68.14, 68.02 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.89 (C<sup>25</sup>), 31.89 (C<sup>8, 8'</sup>), 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.37, 29.31 (C<sup>2, 2', 4-7, 4'-7'</sup>), 26.10, 26.07 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>9, 9'</sup>), 14.10 (C<sup>10, 10'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 931.5744 berechnet: 931.5708

(gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

**24-(4,4''-Didecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaoxatetracosan-1,2-diol [A.10-7]**

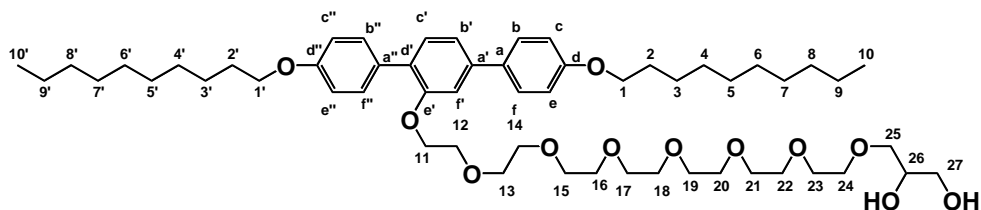
Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 51 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-p-terphenyl (**a.10-7**) (0.05 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 97/3 (V/V)

Ausbeute: 39 mg (79% d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Col<sub>squ</sub> / p4mm 58 M 64 Iso

Analytik: C<sub>55</sub>H<sub>88</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 941.28 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.58 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>11</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J= 6.5, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.89 - 3.79 (m, 3H, CH<sup>26</sup>, CH<sub>2</sub><sup>27</sup>), 3.72 - 3.54 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>12-25</sup>), 3.16 (d, <sup>3</sup>J= 5.2 Hz, 1H, C<sup>16</sup>-OH), 2.45 (dd, <sup>3</sup>J= 6.7, <sup>4</sup>J= 5.7 Hz, 1H, C<sup>17</sup>-OH), 1.86 - 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.54 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.42 - 1.24 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>4-9, 4'-9'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>10, 10'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.97 (C<sup>e'</sup>), 140.90 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.56 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.62 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c, e</sup>), 113.94 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.61 (C<sup>f'</sup>), 72.97 (C<sup>25</sup>), 70.84, 70.74, 70.64, 70.59, 70.55, 70.54, 70.53, 70.52 (C<sup>13-24</sup>), 70.52 (C<sup>26</sup>), 69.70 (C<sup>12</sup>), 68.34 (C<sup>11</sup>), 68.14, 68.01 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.92 (C<sup>27</sup>), 31.89 (C<sup>8, 8'</sup>), 29.60, 29.58, 29.57, 29.56, 29.44, 29.41, 29.37, 29.31 (C<sup>2, 2', 4-7, 4'-7'</sup>), 26.10, 26.07 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>9, 9'</sup>), 14.10 (C<sup>10, 10'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 975.5923 berechnet: 975.5970  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 12-(4,4''-Diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [A.11-3]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 60 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-p-terphenyl (**a.11-3**) (0.07 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

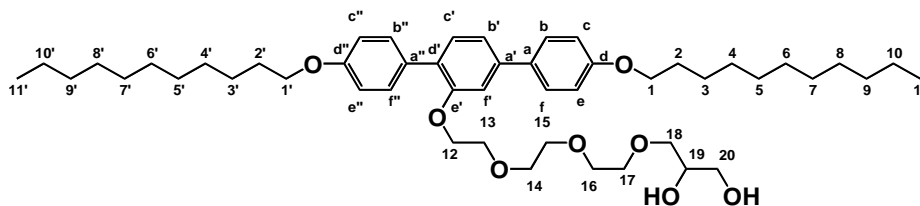
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 47 mg (84 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 43 Col<sub>rec</sub> / p2gg 53 SmA 61 Iso

Analytik: C<sub>49</sub>H<sub>76</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 793.12 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{12}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.86 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{19}$ ,  $\text{CH}_2^{20}$ ), 3.68 - 3.50 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{13-18}$ ), 2.96 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H, C<sup>19</sup>-OH), 2.19 (dd,  $^3J$  = 7.0,  $^4J$  = 5.5 Hz, 1H, C<sup>20</sup>-OH), 1.84 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.51 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.20 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-10, 4'-10'}$ ), 0.89 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{11, 11'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.15 (C<sup>d''</sup>), 155.93 (C<sup>e'</sup>), 140.93 (C<sup>a'</sup>), 133.18 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.56 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.42 (C<sup>a''</sup>), 129.09 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b, f</sup>), 119.65 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c, e</sup>), 113.93 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.65 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>18</sup>), 70.83, 70.74, 70.60, 70.47 (C<sup>14-17</sup>), 70.41 (C<sup>19</sup>), 69.73 (C<sup>13</sup>), 68.39 (C<sup>12</sup>), 68.13, 68.03 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.90 (C<sup>20</sup>), 31.89 (C<sup>9, 9'</sup>), 29.60, 29.59, 29.57, 29.42, 29.39, 29.34, 29.32, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-8, 4'-8'</sup>), 26.08, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.66 (C<sup>10, 10'</sup>), 14.09 (C<sup>11, 11'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 827.5259                      berechnet: 827.5234

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

#### 15-(4,4''-Diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.11-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz:                      94 mg    2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-p-terphenyl (**a.11-4**) (0.11 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

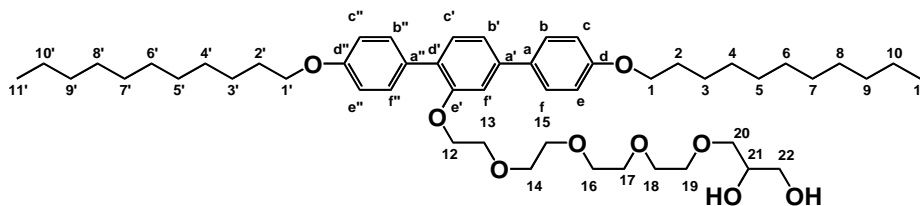
Reinigung:                      Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute:                      73 mg (77 % d. Theorie)

Eigenschaften:                      farbloser glasartiger Feststoff, Cr 46 Col<sub>squ</sub> / p4gm 62 Iso

Analytik:                      C<sub>51</sub>H<sub>80</sub>O<sub>9</sub>                      M<sub>w</sub> = 837.18 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^f$ ), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.21 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{12}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{21}$ ,  $\text{CH}_2^{22}$ ), 3.70 - 3.50 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{13-20}$ ), 1.84 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.22 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-10,4'-10'}$ ), 0.89 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{11,11'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.82 ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^e$ ), 140.91 ( $\text{C}^a$ ), 133.19 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^c$ ), 130.56, 130.54 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.40 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.61 ( $\text{C}^f$ ), 72.97 ( $\text{C}^{20}$ ), 70.85, 70.74, 70.64, 70.56, 70.51, 70.48 ( $\text{C}^{14-19}$ ), 70.46 ( $\text{C}^{21}$ ), 69.69 ( $\text{C}^{13}$ ), 68.35 ( $\text{C}^{12}$ ), 68.13, 68.02 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{22}$ ), 31.89 ( $\text{C}^{9,9'}$ ), 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.32, 29.29 ( $\text{C}^{2,2',4-8,4'-8'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{11,11'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl] $^-$  871.5498 berechnet: 871.5496

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.11-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

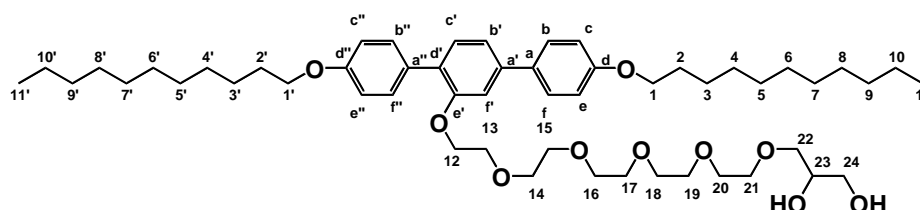
Ansatz: 106 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-p-terphenyl (**a.11-5**) (0.12 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 75 mg (74 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 29 M 42 Col<sub>squ</sub> / p4gm 56 Iso

Analytik:  $\text{C}_{53}\text{H}_{84}\text{O}_{10}$   $M_w$  = 881.23 g/mol



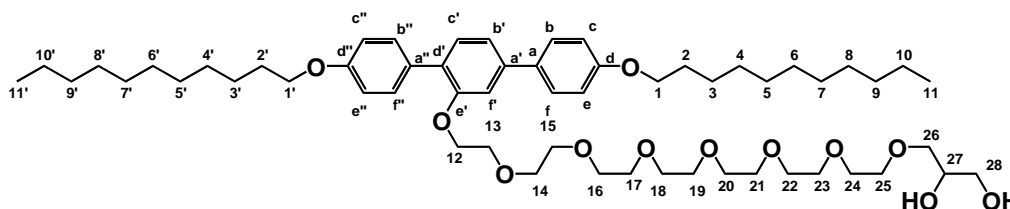
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^f$ ), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.21 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{12}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{23}$ ,  $\text{CH}_2^{24}$ ), 3.70 - 3.51 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{13-22}$ ), 1.97 (sb, -OH), 1.85 - 1.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.20 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-10,4'-10'}$ ), 0.89 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{11,11'}$ ) ppm.



**24-(4,4''-Diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaoxatetracosan-1,2-diol**  
**[A.11-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 68 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaaxadocos-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-p-terphenyl (**a.11-7**) (0.07 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 97/3 (V/V)
- Ausbeute: 34 mg (52 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 35 Col<sub>SQU</sub> / p4mm 60 Iso
- Analytik: C<sub>57</sub>H<sub>92</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 969.33 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.8 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>12</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J= 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.88 - 3.77 (m, 3H, CH<sup>27</sup>, CH<sub>2</sub><sup>28</sup>), 3.70 - 3.52 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>13-26</sup>), 2.11 (sb, -OH), 1.85 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.20 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-10, 4'-10'</sup>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>11, 11'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.19 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.55 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.09 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b, f</sup>), 119.61 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c, e</sup>), 113.92 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.60 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>26</sup>), 70.81, 70.68, 70.60, 70.54, 70.52, 70.49 (C<sup>14-25</sup>), 70.46 (C<sup>27</sup>), 69.67 (C<sup>13</sup>), 68.33 (C<sup>12</sup>), 68.13, 68.00 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.90 (C<sup>28</sup>), 31.89 (C<sup>9, 9'</sup>), 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.32, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-8, 4'-8'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>10, 10'</sup>), 14.09 (C<sup>11, 11'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Na]<sup>+</sup> 991.6480 berechnet: 991.6481

(gemessen mit Orbitrap Elite von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

**12-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [A.12-3]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 114 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-3**) (0.13 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

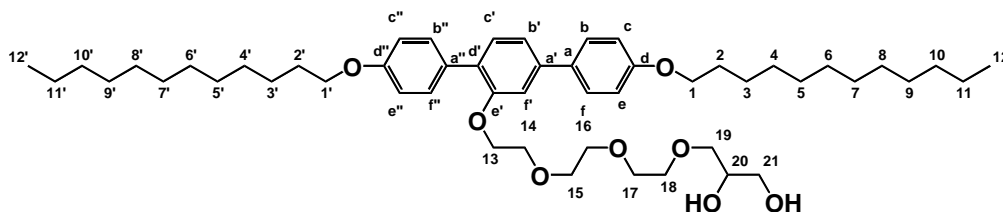


Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 65 mg (60 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 55 M 60 SmA 83 Iso

Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 821.18 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.57 - 7.52 (m, 4H, AR-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.17 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.96 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.22 - 4.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J= 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.86 - 3.80 (m, 3H, CH<sub>2</sub><sup>20</sup>, CH<sub>2</sub><sup>21</sup>), 3.69 - 3.52 (m, 12H, CH<sub>2</sub><sup>14-19</sup>), 1.85 - 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.42 - 1.23 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>4-11, 4'-11'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.83 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.94 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.83 (C<sup>c'</sup>), 130.58 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.43 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 128.00 (C<sup>b, f</sup>), 119.66 (C<sup>b'</sup>), 114.80 (C<sup>c, e</sup>), 113.95 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.64 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>19</sup>), 70.85, 70.77, 70.62, 70.48 (C<sup>15-18</sup>), 70.40 (C<sup>20</sup>), 69.74 (C<sup>14</sup>), 68.40 (C<sup>13</sup>), 68.14, 68.05 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.91 (C<sup>21</sup>), 31.91 (C<sup>10, 10'</sup>), 29.66, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.34, 29.30 (C<sup>2, 2', 4-9, 4'-9'</sup>), 26.10, 26.06 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.68 (C<sup>11, 11'</sup>), 14.10 (C<sup>12, 12'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 855.5525 berechnet: 855.5547

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

#### 15-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.12-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 72 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-4**) (0.08 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

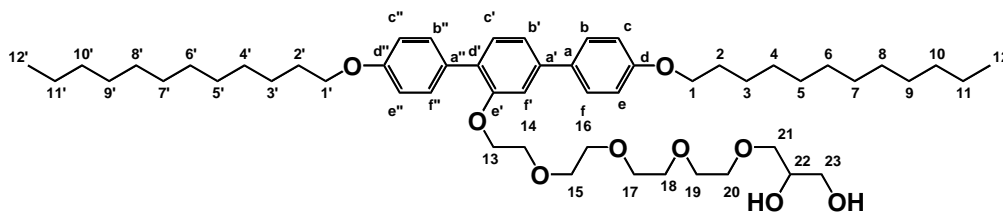
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 50 mg (73 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr1 41 Cr2 48 Col<sub>rec</sub> / p2gg 63 Iso

Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>84</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 865.23 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H,  $\text{Ar-H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^c$ ), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^{f'}$ ), 6.99 - 6.89 (m, 4H,  $\text{Ar-H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.20 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{22}$ ,  $\text{CH}_2^{23}$ ), 3.70 - 3.50 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{14-21}$ ), 1.84 - 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.41 - 1.21 (m, 32H,  $\text{CH}_2^{4-11,4'-11'}$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{12,12'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.17 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.93 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^c$ ), 130.57 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.41 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{d'}$ ), 128.00 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.63 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^f$ ), 72.99 ( $\text{C}^{21}$ ), 70.87, 70.74, 70.64, 70.57, 70.52, 70.48 ( $\text{C}^{15-20}$ ), 70.46 ( $\text{C}^{22}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.36 ( $\text{C}^{13}$ ), 68.14, 68.03 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{23}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{10,10'}$ ), 29.67, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.36, 29.34, 29.30 ( $\text{C}^{2,2',4-9,4'-9'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3,3'}$ ), 22.68 ( $\text{C}^{11,11'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{12,12'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  899.5779 berechnet: 899.5809

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.12-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 118 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-5**) (0.12 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

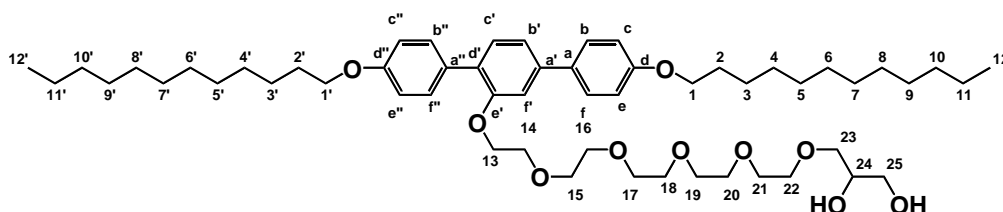
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 98 mg (89 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 43 Col<sub>squ</sub> / p4gm 55 3D-Tet 59 Iso

Analytik:  $\text{C}_{55}\text{H}_{88}\text{O}_{10}$   $M_w = 909.28$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.58 - 7.50 (m, 4H,  $\text{Ar-H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^c$ ), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^{b'}$ ), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H,  $\text{Ar-H}^{f'}$ ), 7.01 - 6.91 (m, 4H,  $\text{Ar-H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.87 - 3.79 (m, 3H,  $\text{CH}^{24}$ ,  $\text{CH}_2^{25}$ ), 3.70 - 3.53 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{14-23}$ ), 2.03 (sb, -OH), 1.86 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.53 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.42 - 1.22 (m, 32H,  $\text{CH}_2^{4-11,4'-11'}$ ), 0.90 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{12,12'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.82 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.97 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.39 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c}', \text{e}'}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{23}$ ), 70.84, 70.73, 70.63, 70.60, 70.53, 70.49 ( $\text{C}^{15-22}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{24}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.35 ( $\text{C}^{13}$ ), 68.14, 68.02 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.87 ( $\text{C}^{25}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ), 29.67, 29.66, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.37, 29.34, 29.31 ( $\text{C}^{2, 2', 4-9, 4'-9'}$ ), 26.11, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.68 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Na}]^+$  931.6265 berechnet: 931.6270

(gemessen mit *Orbitrap Elite* von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

### 21-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol [A.12-6]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 154 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-6**) (0.16 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

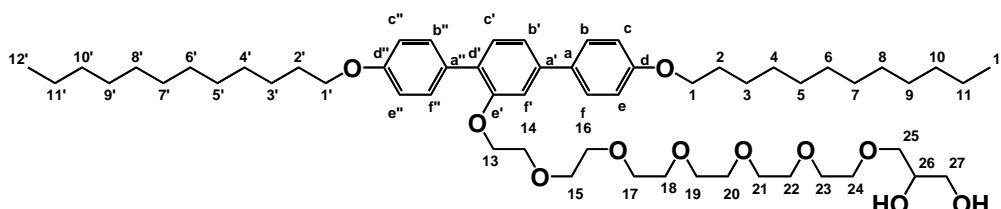
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 71 mg (48 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 37 Col<sub>sq</sub> / p4gm 56 Iso

Analytik:  $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{O}_{11}$   $M_w = 953.33$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.57 - 7.51 (m, 4H, AR-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c', e'</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 4.01 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.88 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{26}$ ,  $\text{CH}_2^{27}$ ), 3.71 - 3.54 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{14-25}$ ), 2.20 (sb, -OH), 1.86 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.23 (m, 32H,  $\text{CH}_2^{4-11, 4'-11'}$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{12, 12'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.82 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.17 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.97 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.21 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.39 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.10 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{\text{c}', \text{e}'}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{25}$ ), 70.84, 70.73, 70.64, 70.58, 70.56, 70.53, 70.52 ( $\text{C}^{15-24}$ ), 70.50 ( $\text{C}^{26}$ ), 69.70 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.35 ( $\text{C}^{13}$ ), 68.14, 68.02 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.89 ( $\text{C}^{27}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ), 29.67, 29.66, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.45, 29.41, 29.37, 29.34, 29.31 ( $\text{C}^{2, 2', 4-9, 4'-9'}$ ), 26.11, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.68 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ) ppm.

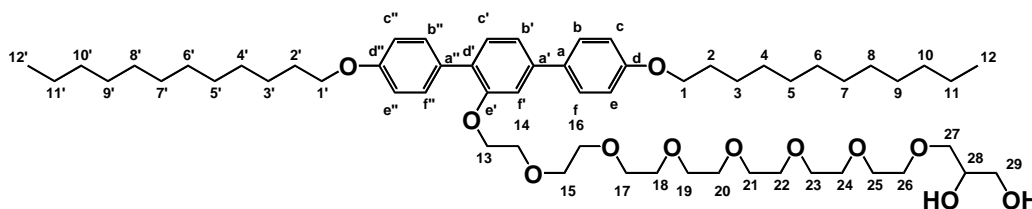
HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  987.6329 berechnet: 987.6334

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**24-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaoxatetracosan-1,2-diol**  
**[A.12-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 125 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-7**) (0.12 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)
- Ausbeute: 67 mg (56 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 26 M 36 Col<sub>squ</sub> / p4mm 60 M 73 Iso
- Analytik: C<sub>59</sub>H<sub>96</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub> = 997.39 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J = 6.2, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.89 - 3.79 (m, 3H, CH<sup>28</sup>, CH<sub>2</sub><sup>29</sup>), 3.72 - 3.55 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>14-27</sup>), 2.16 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H, C<sup>28</sup>-OH), 2.48 - 2.42 (m, 1H, C<sup>29</sup>-OH), 1.86 - 1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.42 - 1.20 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>4-11, 4'-11'</sup>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.97 (C<sup>e'</sup>), 140.90 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c</sup>), 130.56 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.62 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c, e</sup>), 113.94 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.61 (C<sup>f'</sup>), 72.97 (C<sup>27</sup>), 70.84, 70.73, 70.63, 70.58, 70.53, 70.53 (C<sup>15-26</sup>), 70.50 (C<sup>28</sup>), 69.70 (C<sup>14</sup>), 68.34 (C<sup>13</sup>), 68.14, 68.02 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.92 (C<sup>29</sup>), 31.91 (C<sup>10, 10'</sup>), 29.67, 29.66, 29.63, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.37, 29.34, 29.31 (C<sup>2, 2', 4-9, 4'-9'</sup>), 26.11, 26.07 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.68 (C<sup>11, 11'</sup>), 14.10 (C<sup>12, 12'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 1031.6588 berechnet: 1031.6596  
 (gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

**27-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22,25-octaohaheptacosan-1,2-diol**  
**[A.12-8]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

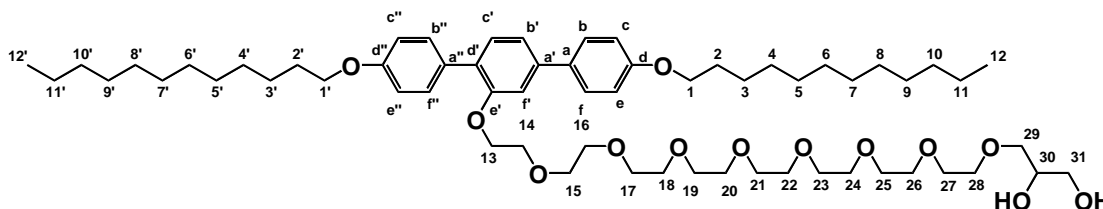
- Ansatz: 119 mg 2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaopentacos-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-p-terphenyl (**a.12-8**) (0.11 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 97/3 (V/V)

Ausbeute: 54 mg (47 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses hochviskoses Öl, Cr 25 M 35 Col<sub>squ</sub> / p4mm 62 Iso

Analytik: C<sub>61</sub>H<sub>100</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1041.44 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J= 6.5, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.88 - 3.78 (m, 3H, CH<sup>30</sup>, CH<sub>2</sub><sup>31</sup>), 3.70 - 3.53 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>14-29</sup>), 1.86 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.19 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>4-11, 4'-11'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.19 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.57, 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 128.00, 127.97 (C<sup>b, f</sup>), 119.60 (C<sup>b'</sup>), 114.79, 114.77 (C<sup>c, e</sup>), 113.94, 113.92 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.59 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>29</sup>), 70.86, 70.82, 70.72, 70.69, 70.63, 70.61, 70.56, 70.53, 70.53, 70.50 (C<sup>15-28</sup>), 70.47 (C<sup>30</sup>), 69.68 (C<sup>14</sup>), 68.33 (C<sup>13</sup>), 68.12, 68.00 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.91 (C<sup>31</sup>), 31.90 (C<sup>10, 10'</sup>), 29.67, 29.66, 29.64, 29.62, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-9, 4'-9'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>11, 11'</sup>), 14.09 (C<sup>12, 12'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 1058.7506 berechnet: 1058.7508

(gemessen mit Orbitrap Elite von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

### 15-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.13-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

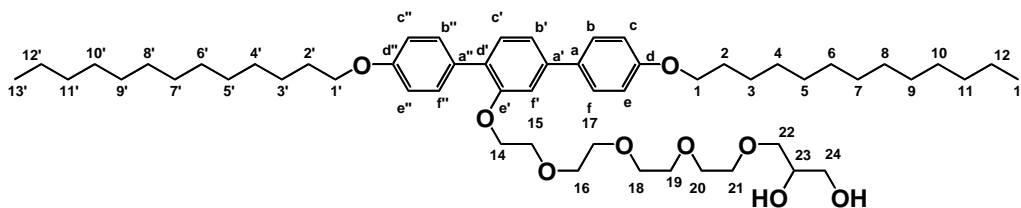
Ansatz: 114 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-p-terphenyl (**a.13-4**) 0.12 mmol  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 57 mg (52 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 59 Col<sub>rec</sub> / p2gg 69 Iso

Analytik: C<sub>55</sub>H<sub>88</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 893.28 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.22 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{14}$ ), 4.04 - 3.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.86 - 3.79 (m, 3H,  $\text{CH}^{23}$ ,  $\text{CH}_2^{24}$ ), 3.70 - 3.51 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{15-22}$ ), 3.07 (d,  $^3J$  = 5.1 Hz, 1H,  $\text{C}^{23}$ -OH), 2.34 - 2.28 (m, 1H,  $\text{C}^{24}$ -OH), 1.86 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.22 (m, 36H,  $\text{CH}_2^{4-12, 4'-12'}$ ), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{13, 13'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.17 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.92 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^c$ ), 130.57 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.41 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.63 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^f$ ), 72.98 ( $\text{C}^{22}$ ), 70.86, 70.73, 70.64, 70.56, 70.51, 70.48 ( $\text{C}^{16-21}$ ), 70.47 ( $\text{C}^{23}$ ), 69.69 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.36 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.14, 68.03 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{24}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 29.67, 29.66, 29.64, 29.62, 29.60, 29.58, 29.44, 29.41, 29.36, 29.35, 29.30 ( $\text{C}^{2, 2', 4-10, 4'-10'}$ ), 26.10, 26.07 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.68 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 14.10 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 927.6077 berechnet: 927.6122

(gemessen mit *microTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.13-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

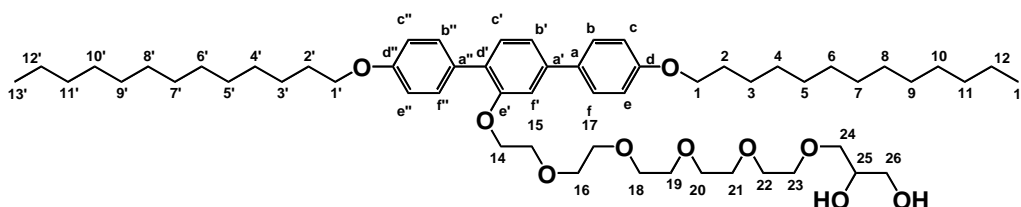
Ansatz: 124 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-p-terphenyl (**a.13-5**) 0.13 mmol  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 89 mg (75 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 49 Col<sub>squ</sub> / p4gm 59 Iso

Analytik:  $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{O}_{10}$   $M_w = 937.33$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.22 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{14}$ ), 4.02 - 3.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{25}$ ,  $\text{CH}_2^{26}$ ), 3.69 - 3.52 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{15-24}$ ), 3.11 (sb, 1H,  $\text{C}^{25}$ -OH), 2.36 (sb, 1H,  $\text{C}^{26}$ -OH), 1.88 - 1.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.19 (m, 36H,  $\text{CH}_2^{4-12, 4'-12'}$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{13, 13'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.16 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e}}$ ), 140.90 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.55 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.38 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.61 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{24}$ ), 70.82, 70.71, 70.61, 70.59, 70.51 ( $\text{C}^{16-23}$ ), 70.47 ( $\text{C}^{25}$ ), 69.69 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.34 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.13, 68.01 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.89 ( $\text{C}^{26}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 29.66, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-10, 4'-10'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  971.6396 berechnet: 971.6385

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 21-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol [A.13-6]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 120 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-p-terphenyl (**a.13-6**) (0.12 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

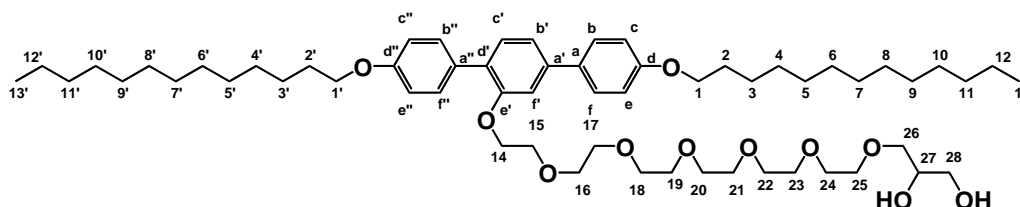
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2(V/V)

Ausbeute: 62 mg (55 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 38 Col<sub>squ</sub> / p4gm 55 Iso

Analytik:  $\text{C}_{59}\text{H}_{96}\text{O}_{11}$   $M_w = 981.39$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{14}$ ), 4.02 - 3.98 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.87 - 3.77 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{27}$ ,  $\text{CH}_2^{28}$ ), 3.68 - 3.54 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{15-26}$ ), 3.11 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 1H,  $\text{C}^{27}\text{-OH}$ ), 2.44 - 2.36 (m, 1H,  $\text{C}^{28}\text{-OH}$ ), 1.85 - 1.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.18 (m, 36H,  $\text{CH}_2^{4-12, 4'-12'}$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{13, 13'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.16 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e}}$ ), 140.89 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.55 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.37 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.77 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.92 ( $\text{C}^{\text{c}'', \text{e}''}$ ), 111.61 ( $\text{C}^{\text{f}'}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{26}$ ), 72.34, 70.82, 70.75, 70.71, 70.62, 70.56, 70.54, 70.52, 70.50 ( $\text{C}^{16-25}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{27}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.33 ( $\text{C}^{14}$ ), 68.13, 68.00 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{28}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 29.68, 29.66, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-10, 4'-10'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ) ppm.

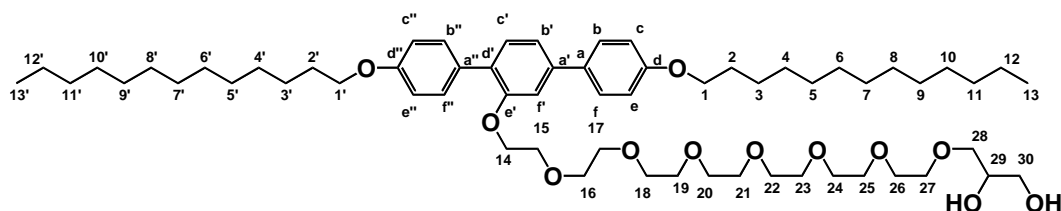
HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  1015.6601 berechnet: 1015.6647

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**24-(4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaooxatetracosan-1,2-diol**  
**[A.13-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 89 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaooxadocos-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl (**a.13-7**) (0.08 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2(V/V)
- Ausbeute: 46 mg (57 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 43 Col/ p4gm 53 Col/ p4mm 65 Iso
- Analytik: C<sub>61</sub>H<sub>100</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1025.44 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.57 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>), 4.03 - 3.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.88 - 3.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub><sup>29</sup>, CH<sub>2</sub><sup>30</sup>), 3.70 - 3.54 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>15-28</sup>), 3.13 (sb, 1H, C<sup>29</sup>-OH), 2.43 (sb, 1H, C<sup>30</sup>-OH), 1.87 - 1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.55 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.42 - 1.20 (m, 36H, CH<sub>2</sub><sup>4-12,4'-12'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>13,13'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c</sup>), 130.55 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.09 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b,f</sup>), 119.61 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c,e</sup>), 113.92 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.59 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>28</sup>), 70.83, 70.73, 70.63, 70.57, 70.53 (C<sup>16-27</sup>), 70.50 (C<sup>29</sup>), 69.69 (C<sup>15</sup>), 68.33 (C<sup>14</sup>), 68.13, 68.00 (C<sup>1,1'</sup>), 63.90 (C<sup>30</sup>), 31.90 (C<sup>11,11'</sup>), 29.66, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.36, 29.33, 29.30 (C<sup>2,2',4-10,4'-10'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3,3'</sup>), 22.67 (C<sup>12,12'</sup>), 14.09 (C<sup>13,13'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 1059.6925 berechnet: 1059.6909  
 (gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**27-(4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22,25-octaoxaheptacosan-1,2-diol**  
**[A.13-8]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 102 mg 2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacos-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl (**a.13-8**) (0.09 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)

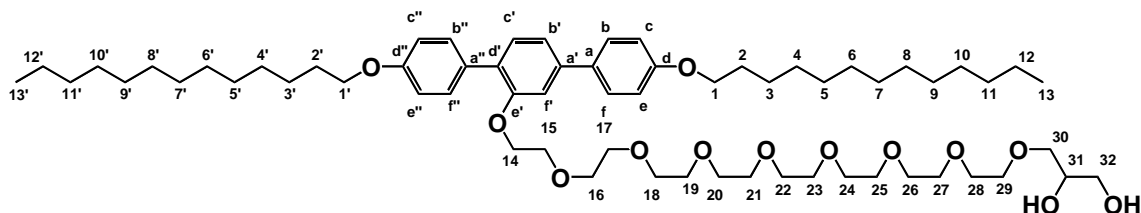


Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 97/3 (V/V)

Ausbeute: 48 mg (49 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 44 Col<sub>squ</sub> / p4mm 66 Iso

Analytik: C<sub>63</sub>H<sub>104</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1069.49 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>), 4.03 - 3.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.88 - 3.77 (m, 3H, CH<sup>31</sup>, CH<sub>2</sub><sup>32</sup>), 3.68 - 3.54 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>15-30</sup>), 3.29 (d, <sup>3</sup>J= 5.1 Hz, 1H, C<sup>31</sup>-OH), 2.56 - 2.48 (m, 1H, C<sup>32</sup>-OH), 1.86 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.53 - 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.41 - 1.19 (m, 36H, CH<sub>2</sub><sup>4-12,4'-12'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>13,13'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.96 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.19 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.56, 130.54 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.99, 127.97 (C<sup>b,f</sup>), 119.60 (C<sup>b'</sup>), 114.79, 114.77 (C<sup>c,e</sup>), 113.94, 113.92 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.59 (C<sup>f'</sup>), 72.97 (C<sup>30</sup>), 72.96, 70.83, 70.82, 70.69, 70.67, 70.62, 70.61, 70.56, 70.54, 70.53, 70.51 (C<sup>16-29</sup>), 70.49 (C<sup>31</sup>), 69.68 (C<sup>15</sup>), 68.32 (C<sup>14</sup>), 68.12, 68.00 (C<sup>1,1'</sup>), 63.88 (C<sup>32</sup>), 31.91, 31.90 (C<sup>11,11'</sup>), 29.68, 29.66, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 (C<sup>2,2',4-10,4'-10'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3,3'</sup>), 22.68, 22.67 (C<sup>12,12'</sup>), 14.10, 14.09 (C<sup>13,13'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 1103.7189 berechnet: 1103.7171  
 (gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

#### 15-(4,4''-Ditetradecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.14-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

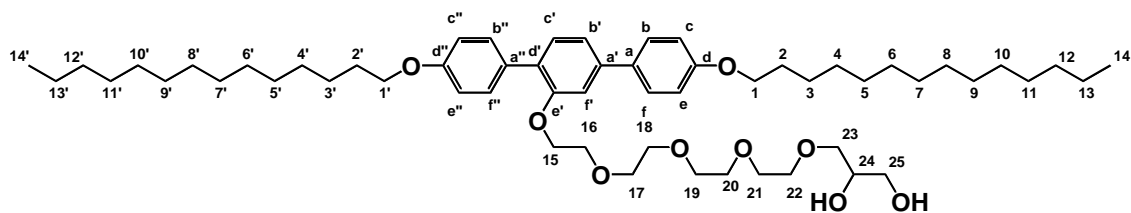
Ansatz: 93 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-p-terphenyl (**a.14-4**) (0.10 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 59 mg (66 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr1 36 Cr2 63 SmA 80 Iso

Analytik: C<sub>57</sub>H<sub>92</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 921.33 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{15}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.5, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.85 - 3.79 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{24}$ ,  $\text{CH}_2^{25}$ ), 3.69 - 3.51 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{16-23}$ ), 1.85 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.22 (m, 40H,  $\text{CH}_2^{4-13, 4'-13'}$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{14, 14'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.81 ( $\text{C}^d$ ), 158.15 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.94 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.80 ( $\text{C}^c$ ), 130.56 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.41 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.63 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{f'}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{23}$ ), 70.85, 70.73, 70.62, 70.55, 70.50 ( $\text{C}^{17-22}$ ), 70.47 ( $\text{C}^{24}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{16}$ ), 68.34 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.13, 68.02 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.86 ( $\text{C}^{25}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 29.69, 29.66, 29.63, 29.59, 29.43, 29.40, 29.34, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-11, 4'-11'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{14, 14'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 955.6418 berechnet: 955.6435

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Ditetradecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.14-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 104 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-p-terphenyl (**a.14-5**) (0.10 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

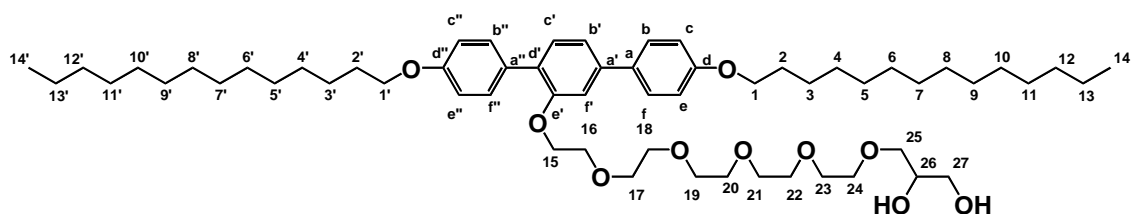
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 78 mg (79 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 52 Col<sub>rec</sub> / p2gg 64 Iso

Analytik:  $\text{C}_{59}\text{H}_{96}\text{O}_{10}$   $M_w$  = 965.39 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{15}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.86 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{26}$ ,  $\text{CH}_2^{27}$ ), 3.69 - 3.53 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{16-25}$ ), 1.85 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.40 - 1.18 (m, 40H,  $\text{CH}_2^{4-13, 4'-13'}$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{14, 14'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.16 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 140.90 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 133.20 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.55 ( $\text{C}^{\text{b'', f''}}$ ), 130.38 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{\text{b, f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{\text{c, e}}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{\text{c'', e''}}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{25}$ ), 70.83, 70.71, 70.61, 70.58, 70.51, 70.49 ( $\text{C}^{17-24}$ ), 70.46 ( $\text{C}^{26}$ ), 69.69 ( $\text{C}^{16}$ ), 68.35 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.13, 68.01 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{27}$ ), 31.91 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 29.67, 29.64, 29.61, 29.60, 29.56, 29.44, 29.40, 29.34, 29.33, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-11, 4'-11'}$ ), 26.10, 26.06 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.67, 22.66 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{14, 14'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  999.6731 berechnet: 999.6698  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 21-(4,4''-Ditetradecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol

#### [A.14-6]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

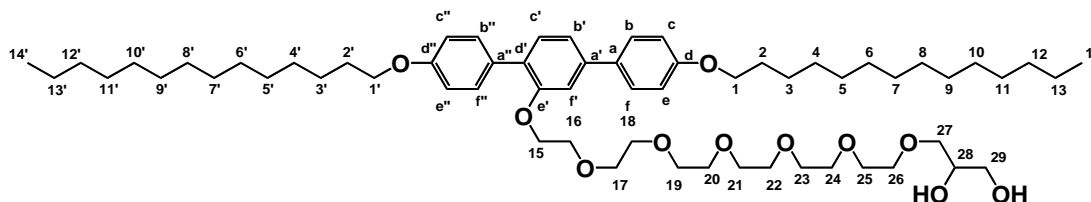
Ansatz: 98 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-p-terphenyl (**a.14-6**) (0.09 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 60 mg (64 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 45 Col<sub>sq</sub>u / p4gm 66 Iso

Analytik:  $\text{C}_{61}\text{H}_{100}\text{O}_{11}$   $M_w = 1009.44$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{b, f, b'', f''}}$ ), 7.35 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{c'}}$ ), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{b'}}$ ), 7.15 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{\text{f'}}$ ), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{\text{c, e, c'', e''}}$ ), 4.20 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{15}$ ), 4.00 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.87 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2^{28}$ ,  $\text{CH}_2^{29}$ ), 3.69 - 3.53 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{16-27}$ ), 2.01 (sb, -OH), 1.85 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.40 - 1.22 (m, 40H,  $\text{CH}_2^{4-13, 4'-13'}$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{14, 14'}$ ) ppm.

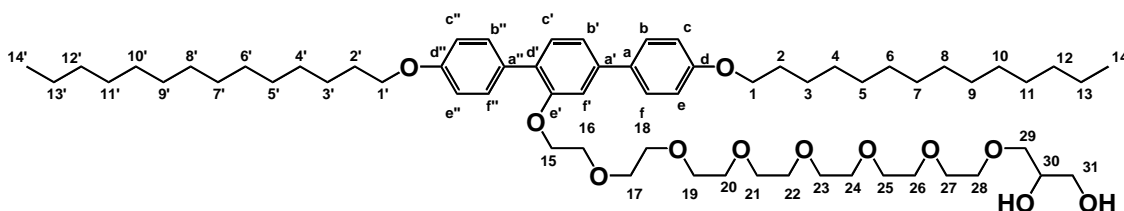
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.16 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 140.89 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.57, 130.54 ( $\text{C}^{\text{b'', f''}}$ ), 130.37 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 128.00, 127.98 ( $\text{C}^{\text{b, f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.79, 114.77 ( $\text{C}^{\text{c, e}}$ ), 113.94, 113.92 ( $\text{C}^{\text{c'', e''}}$ ), 111.61 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{27}$ ), 70.85, 70.82, 70.71, 70.70, 70.64, 70.62, 70.57, 70.56, 70.53, 70.51, 70.49 ( $\text{C}^{17-26}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{28}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{16}$ ), 68.33 ( $\text{C}^{15}$ ), 68.13, 68.00 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{29}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ), 29.69, 29.66, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-11, 4'-11'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.68, 22.67 ( $\text{C}^{13, 13'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{14, 14'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  1043.6991 berechnet: 1043.6960  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**24-(4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaooxatetracosan-1,2-diol**  
**[A.14-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 70 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaooxadocos-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-*p*-terphenyl (**a.14-7**) (0.06 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)
- Ausbeute: 45 mg (69 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 36 M 41 Col<sub>squ</sub> / p4gm 66 Iso
- Analytik: C<sub>63</sub>H<sub>104</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1053.49 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>15</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J= 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.86 - 3.80 (m, 3H, CH<sup>30</sup>, CH<sub>2</sub><sup>31</sup>), 3.69 - 3.56 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>16-29</sup>), 3.19 (sb, 1H, C<sup>30</sup>-OH), 2.45 (sb, 1H, C<sup>31</sup>-OH), 1.86 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.20 (m, 40H, CH<sub>2</sub><sup>4-13, 4'-13'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>14, 14'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.19 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.56, 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 128.00, 127.97 (C<sup>b, f</sup>), 119.61 (C<sup>b'</sup>), 114.79, 114.77 (C<sup>c, e</sup>), 113.93, 113.92 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.60 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>29</sup>), 70.83, 70.82, 70.72, 70.70, 70.62, 70.61, 70.57, 70.56, 70.54, 70.53, 70.52, 70.50 (C<sup>17-28</sup>), 70.48 (C<sup>30</sup>), 69.67 (C<sup>16</sup>), 68.33 (C<sup>15</sup>), 68.13, 68.00 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.88 (C<sup>31</sup>), 31.90 (C<sup>12, 12'</sup>), 29.69, 29.67, 29.66, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.35, 29.33, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-11, 4'-11'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.68, 22.67 (C<sup>13, 13'</sup>), 14.10, 14.09 (C<sup>14, 14'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 1087.7221 berechnet: 1087.7222

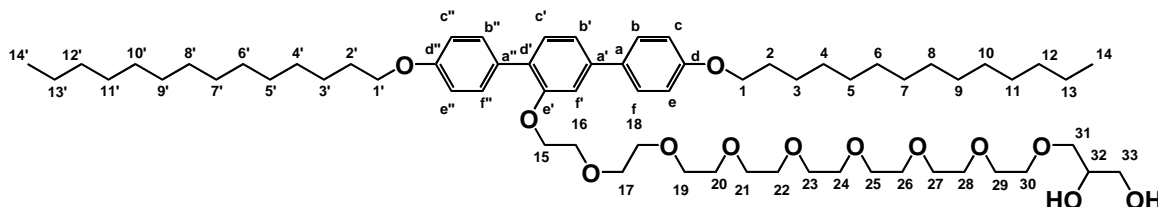
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**27-(4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22,25-octaoxaheptacosan-1,2-diol**  
**[A.14-8]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 86 mg 2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacos-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-*p*-terphenyl (**a.14-8**) (0.08 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

	15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 97/3 (V/V)
Ausbeute:	47 mg (58 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser glasartiger Feststoff, Cr 37 M 45 Col <sub>squ</sub> / p4mm 67 Iso
Analytik:	C <sub>65</sub> H <sub>108</sub> O <sub>13</sub> M <sub>w</sub> = 1097.55 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>15</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J= 6.5, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.89 - 3.79 (m, 3H, CH<sup>32</sup>, CH<sub>2</sub><sup>33</sup>), 3.71 - 3.56 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>16-31</sup>), 3.17 (d, <sup>3</sup>J= 5.1 Hz, 1H, C<sup>32</sup>-OH), 2.46 (sb, 1H, C<sup>33</sup>-OH), 1.86 - 1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.41 - 1.20 (m, 40H, CH<sub>2</sub><sup>4-13,4'-13'</sup>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>14,14'</sup>) ppm.

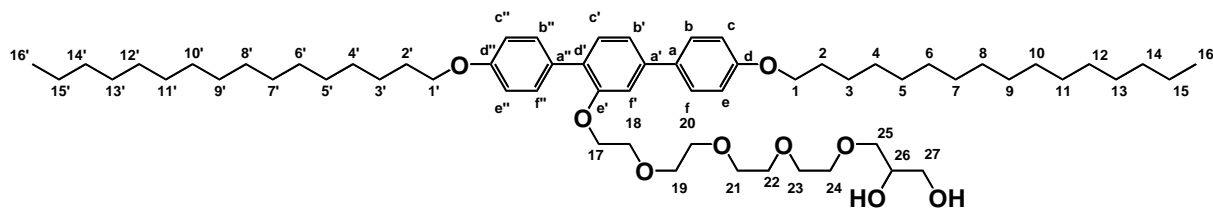
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.97 (C<sup>e'</sup>), 140.90 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.56 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b,f</sup>), 119.62 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c,e</sup>), 113.93 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.61 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>31</sup>), 70.85, 70.75, 70.65, 70.59, 70.57, 70.54 (C<sup>17-30</sup>), 70.53 (C<sup>32</sup>), 69.70 (C<sup>16</sup>), 68.34 (C<sup>15</sup>), 68.14, 68.01 (C<sup>1,1'</sup>), 63.92 (C<sup>33</sup>), 31.92 (C<sup>12,12'</sup>), 29.68, 29.67, 29.66, 29.65, 29.62, 29.61, 29.58, 29.45, 29.41, 29.37, 29.35, 29.31 (C<sup>2,2',4-11,4'-11'</sup>), 26.11, 26.07 (C<sup>3,3'</sup>), 22.68 (C<sup>13,13'</sup>), 14.10 (C<sup>14,14'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:            *m/z*[M+Cl]<sup>-</sup> 1131.7446            berechnet: 1131.7484  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 15-(4,4''-Dihexadecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [A.16-4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz:	88 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-p-terphenyl ( <b>a.16-4</b> ) (0.09 mmol) 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1) 15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 99/1 (V/V)
Ausbeute:	42 mg (50 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Cr 65 SmA 75 Iso
Analytik:	C <sub>61</sub> H <sub>100</sub> O <sub>9</sub> M <sub>w</sub> = 977.44 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.22 - 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.04 - 3.98 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.85 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^{26}$ ,  $\text{CH}_2^{27}$ ), 3.70 - 3.53 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{18-25}$ ), 3.09 (d,  $^3J$  = 5.1 Hz, 1H, C<sup>26</sup>-OH), 2.33 - 2.28 (m, 1H, C<sup>27</sup>-OH), 1.88 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.54 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.43 - 1.21 (m, 48H,  $\text{CH}_2^{4-15, 4'-15'}$ ), 0.89 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{16, 16'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.93 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.57 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.41 (C<sup>a''</sup>), 129.09 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.63 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c, e</sup>), 113.94 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.62 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>25</sup>), 70.86, 70.72, 70.63, 70.56, 70.51, 70.48 (C<sup>19-24</sup>), 70.47 (C<sup>26</sup>), 69.69 (C<sup>18</sup>), 68.36 (C<sup>17</sup>), 68.14, 68.03 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.89 (C<sup>27</sup>), 31.92 (C<sup>14, 14'</sup>), 29.69, 29.67, 29.66, 29.65, 29.63, 29.61, 29.59, 29.45, 29.41, 29.37, 29.35, 29.31 (C<sup>2, 2', 4-13, 4'-13'</sup>), 26.11, 26.07 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.68 (C<sup>15, 15'</sup>), 14.10 (C<sup>16, 16'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 1011.7067 berechnet: 1011.7061

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 18-(4,4''-Dihexadecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol [A.16-5]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 67 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadecan-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-p-terphenyl (**a.16-5**) (0.06 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

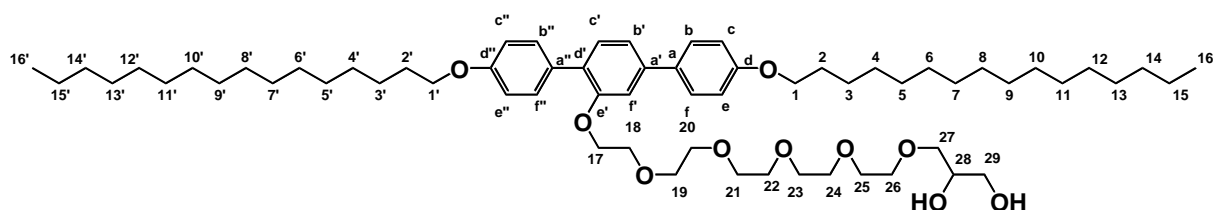
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 39 mg (61 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 60 SmA 72 Iso

Analytik:  $\text{C}_{63}\text{H}_{104}\text{O}_{10}$   $M_w = 1021.49$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.51 (m, 4H, AR-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.84 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{28}$ ,  $\text{CH}_2^{29}$ ), 3.69 - 3.54 (m, 20H,  $\text{CH}_2^{18-27}$ ), 3.10 (sb, 1H, C<sup>28</sup>-OH), 2.36 (sb, 1H, C<sup>29</sup>-OH), 1.86 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.18 (m, 48H,  $\text{CH}_2^{4-15, 4'-15'}$ ), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{16, 16'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.15 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.89 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.80 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.57, 130.55 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.38 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.99, 127.98 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.60 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.79, 114.77 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.94, 113.92 ( $\text{C}^{\text{c}', \text{e}'}$ ), 111.60 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{\text{27}}$ ), 70.84, 70.82, 70.73, 70.72, 70.63, 70.61, 70.59, 70.53, 70.51, 70.48 ( $\text{C}^{\text{19-26}}$ ), 70.47 ( $\text{C}^{\text{28}}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{\text{18}}$ ), 68.33 ( $\text{C}^{\text{17}}$ ), 68.13, 68.01 ( $\text{C}^{\text{1}, \text{1}'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{\text{29}}$ ), 31.91, 31.90 ( $\text{C}^{\text{14}, \text{14}'}$ ), 29.69, 29.67, 29.64, 29.61, 29.59, 29.57, 29.44, 29.40, 29.36, 29.34, 29.29 ( $\text{C}^{\text{2}, \text{2}'}, \text{4-13}, \text{4'-13}'$ ), 26.11, 26.05 ( $\text{C}^{\text{3}, \text{3}'}$ ), 22.68, 22.67 ( $\text{C}^{\text{15}, \text{15}'}$ ), 14.10, 14.09 ( $\text{C}^{\text{16}, \text{16}'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  1055.7360 berechnet: 1055.7324  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 21-(4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol

#### [A.16-6]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

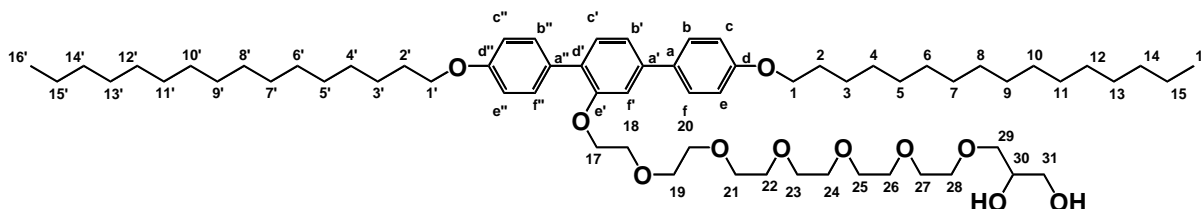
Ansatz: 115 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-*p*-terphenyl (**a.16-6**) (0.10 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
15 mL HCl (aq., 10%)

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 51 mg (47 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 53 Col<sub>rec</sub> / p2gg 56 Iso

Analytik:  $\text{C}_{65}\text{H}_{108}\text{O}_{11}$   $M_w = 1065.55$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{\text{17}}$ ), 4.00 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}_2^{\text{1}, \text{1}'}$ ), 3.84 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{\text{30}}$ ,  $\text{CH}_2^{\text{31}}$ ), 3.70 - 3.54 (m, 24H,  $\text{CH}_2^{\text{18-29}}$ ), 3.11 (sb, 1H,  $\text{C}^{\text{30}}\text{-OH}$ ), 2.39 (sb, 1H,  $\text{C}^{\text{31}}\text{-OH}$ ), 1.86 - 1.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{2}, \text{2}'}$ ), 1.53 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{3}, \text{3}'}$ ), 1.41 - 1.20 (m, 48H,  $\text{CH}_2^{\text{4-15}, \text{4'-15}'}$ ), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{\text{16}, \text{16}'}$ ) ppm.

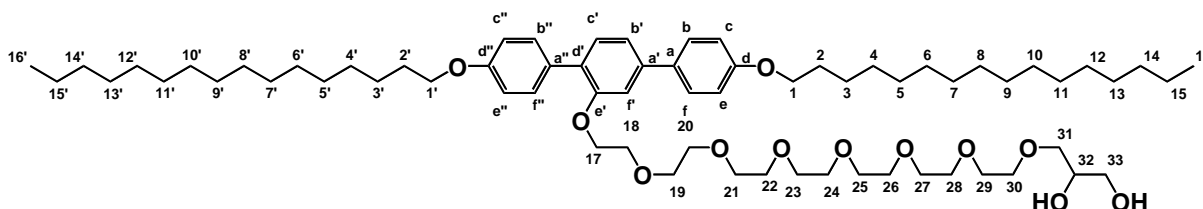
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 158.81 ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.16 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 155.95 ( $\text{C}^{\text{e}'}$ ), 140.89 ( $\text{C}^{\text{a}'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c}'}$ ), 130.54 ( $\text{C}^{\text{b}'', \text{f}''}$ ), 130.38 ( $\text{C}^{\text{a}''}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{d}'}$ ), 127.97 ( $\text{C}^{\text{b}, \text{f}}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{\text{b}'}$ ), 114.77 ( $\text{C}^{\text{c}, \text{e}}$ ), 113.92 ( $\text{C}^{\text{c}', \text{e}'}$ ), 111.60 ( $\text{C}^{\text{f}}$ ), 72.96 ( $\text{C}^{\text{29}}$ ), 70.82, 70.74, 70.72, 70.62, 70.56, 70.52 ( $\text{C}^{\text{19-28}}$ ), 70.48 ( $\text{C}^{\text{30}}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{\text{18}}$ ), 68.33 ( $\text{C}^{\text{17}}$ ), 68.13, 68.00 ( $\text{C}^{\text{1}, \text{1}'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{\text{31}}$ ), 31.92, 31.90 ( $\text{C}^{\text{14}, \text{14}'}$ ), 29.69, 29.67, 29.63, 29.59, 29.44, 29.40, 29.33 ( $\text{C}^{\text{2}, \text{2}'}, \text{4-13}, \text{4'-13}'$ ), 26.09, 26.06 ( $\text{C}^{\text{3}, \text{3}'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{\text{15}, \text{15}'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{\text{16}, \text{16}'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  1099.7555 berechnet: 1099.7586  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**24-(4,4''-Dihexadecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaooxatetracosan-1,2-diol****[A.16-7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 126 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaooxadocos-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-p-terphenyl (**a.16-7**) (0.11 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
 15 mL HCl (aq., 10%)
- Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)
- Ausbeute: 55 mg (46 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 49 Col<sub>squ</sub> / p4gm 59 Iso
- Analytik: C<sub>67</sub>H<sub>112</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1109.60 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>17</sup>), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J= 6.6, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.87 - 3.78 (m, 3H, CH<sup>32</sup>, CH<sub>2</sub><sup>33</sup>), 3.70 - 3.55 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>18-31</sup>), 1.86 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.41 - 1.21 (m, 48H, CH<sub>2</sub><sup>4-15,4'-15'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>16,16'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.80 (C<sup>c'</sup>), 130.54 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b,f</sup>), 119.60 (C<sup>b'</sup>), 114.77 (C<sup>c,e</sup>), 113.94 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.59 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>31</sup>), 70.87, 70.83, 70.74, 70.72, 70.64, 70.63, 70.58, 70.57, 70.55, 70.52 (C<sup>19-30</sup>), 70.50 (C<sup>32</sup>), 69.68 (C<sup>18</sup>), 68.33 (C<sup>17</sup>), 68.13, 68.00 (C<sup>1,1'</sup>), 63.90 (C<sup>33</sup>), 31.92, 31.90 (C<sup>14,14'</sup>), 29.69, 29.67, 29.64, 29.61, 29.59, 29.57, 29.44, 29.40, 29.36, 29.34, 29.30 (C<sup>2,2',4-13,4'-13'</sup>), 26.09, 26.06 (C<sup>3,3'</sup>), 22.68, 22.67 (C<sup>15,15'</sup>), 14.10, 14.09 (C<sup>16,16'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 1143.7858 berechnet: 1143.7848  
 (gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

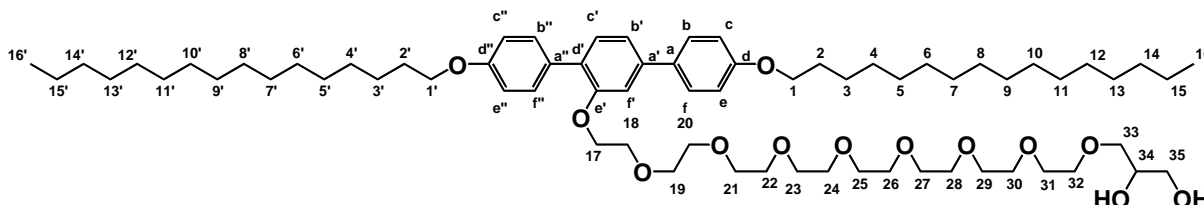
**27-(4,4''-Dihexadecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22,25-octaoxaheptacosan-1,2-diol****[A.16-8]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

- Ansatz: 94 mg 2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacos-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-p-terphenyl (**a.16-8**) (0.08 mmol)  
 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)



	15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 97/3 (V/V)
Ausbeute:	54 mg (62 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser glasartiger Feststoff, Cr 48 Col <sub>squ</sub> / p4gm 66 Iso
Analytik:	C <sub>69</sub> H <sub>116</sub> O <sub>13</sub> M <sub>w</sub> = 1153.65 g/mol

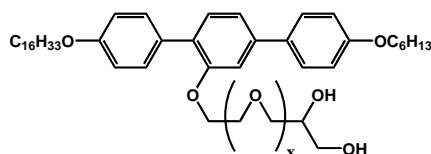


<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.57 - 7.52 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>17</sup>), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J= 6.5, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.86 - 3.80 (m, 3H, CH<sup>34</sup>, CH<sub>2</sub><sup>35</sup>), 3.71 - 3.56 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>18-33</sup>), 3.12 (sb, 1H, C<sup>34</sup>-OH), 2.46 (sb, 1H, C<sup>35</sup>-OH), 1.88 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.42 - 1.18 (m, 48H, CH<sub>2</sub><sup>4-15, 4'-15'</sup>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J= 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>16, 16'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.82 (C<sup>d</sup>), 158.17 (C<sup>d''</sup>), 155.97 (C<sup>e'</sup>), 140.90 (C<sup>a'</sup>), 133.21 (C<sup>a</sup>), 130.82 (C<sup>c'</sup>), 130.556 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.10 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.62 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c, e</sup>), 113.93 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.60 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>33</sup>), 70.85, 70.75, 70.65, 70.59, 70.54 (C<sup>19-32</sup>), 70.52 (C<sup>34</sup>), 69.70 (C<sup>18</sup>), 68.34 (C<sup>17</sup>), 68.14, 68.01 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.92 (C<sup>35</sup>), 31.92 (C<sup>14, 14'</sup>), 29.69, 29.65, 29.63, 29.61, 29.59, 29.45, 29.42, 29.37, 29.35, 29.31 (C<sup>2, 2', 4-13, 4'-13'</sup>), 26.11, 26.07 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.68 (C<sup>15, 15'</sup>), 14.10 (C<sup>16, 16'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:                    *m/z*[M+Cl]<sup>-</sup> 1187.8061                    berechnet: 1187.8110  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

## 5.2.2 Faciale Polyphile B.n mit unsymmetrischer Alkylkettenverteilung



### 6-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4-oxahexan-1,2-diol [B.1]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

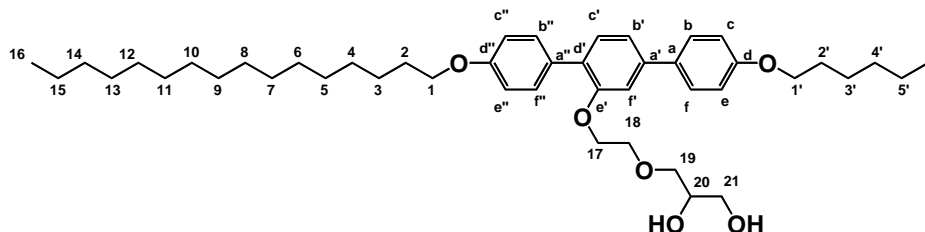
Ansatz:	113 mg 2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabut-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl [ <b>b.1</b> ] (0.15 mmol) 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1) 15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 79 mg (74 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Cr 72 SmA 105 Iso

Analytik: C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub>= 705.02 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.8 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.4 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.14 (d, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.19 - 4.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>17</sup>), 4.05 - 3.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.83 - 3.75 (m, 3H, CH<sup>20</sup>, CH<sub>2</sub><sup>21</sup>), 3.65 - 3.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>18, 19</sup>), 1.86 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.40 - 1.21 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-15, 4', 5'</sup>), 0.95 - 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>16, 6'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.85 (C<sup>d</sup>), 158.26 (C<sup>d''</sup>), 155.81 (C<sup>e'</sup>), 141.02 (C<sup>a'</sup>), 133.14 (C<sup>a</sup>), 130.93 (C<sup>c'</sup>), 130.52 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.31 (C<sup>a''</sup>), 129.28 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b, f</sup>), 119.86 (C<sup>b'</sup>), 114.80 (C<sup>c, e</sup>), 113.98 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.69 (C<sup>f'</sup>), 72.98 (C<sup>19</sup>), 70.44 (C<sup>20</sup>), 70.04 (C<sup>18</sup>), 68.34 (C<sup>17</sup>), 68.13, 68.05 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.89 (C<sup>21</sup>), 31.90 (C<sup>14</sup>), 31.58 (C<sup>4'</sup>), 29.68, 29.64, 29.61, 29.59, 29.42, 29.34, 29.25 (C<sup>2, 2', 4-13'</sup>), 26.08 (C<sup>3</sup>), 25.72 (C<sup>3'</sup>), 22.67, 22.59 (C<sup>15, 5'</sup>), 14.09 (C<sup>16</sup>), 14.01 (C<sup>6'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+H]<sup>+</sup> 705.5092 berechnet: 705.5089

(gemessen mit Orbitrap Fusion Tribrid von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

### 9-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7-dioxanonan-1,2-diol [B.2]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 143 mg 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxohept-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl [**b.2**] (0.18 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

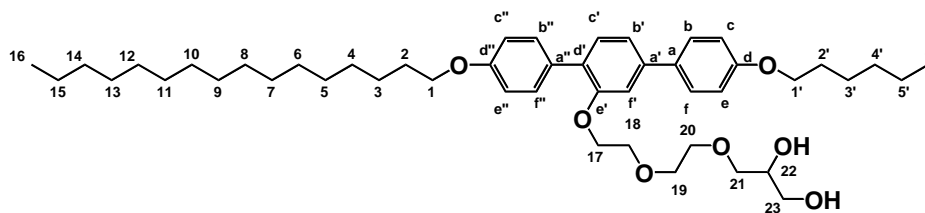
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 99/1 (V/V)

Ausbeute: 83 mg (62 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 44 Col<sub>hex</sub> / p6mm 59 SmA 85 Iso

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>72</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub>= 749.07 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.55 - 7.49 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.20 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.05 - 3.93 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.78 (m, 3H,  $\text{CH}^{22}$ ,  $\text{CH}_2^{23}$ ), 3.69 - 3.47 (m, 8H,  $\text{CH}_2^{18-21}$ ), 1.86 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.40 - 1.21 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-15,4',5'}$ ), 0.95 - 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3^{16,6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.17 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.89 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.97 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.15 ( $\text{C}^a$ ), 130.86 ( $\text{C}^{c'}$ ), 130.55 ( $\text{C}^{b'',f''}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.17 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b,f}$ ), 119.75 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c,e}$ ), 113.95 ( $\text{C}^{c'',e''}$ ), 111.74 ( $\text{C}^{f'}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{21}$ ), 70.88, 70.75 ( $\text{C}^{19,20}$ ), 70.40 ( $\text{C}^{22}$ ), 69.76 ( $\text{C}^{18}$ ), 68.48 ( $\text{C}^{17}$ ), 68.12, 68.06 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.94 ( $\text{C}^{23}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{14}$ ), 31.58 ( $\text{C}^{4'}$ ), 29.68, 29.67, 29.66, 29.64, 29.61, 29.59, 29.43, 29.34, 29.25 ( $\text{C}^{2,2',4-13'}$ ), 26.08 ( $\text{C}^3$ ), 25.73 ( $\text{C}^{3'}$ ), 22.67, 22.59 ( $\text{C}^{15,5'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{16}$ ), 14.01 ( $\text{C}^{6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+H] $^+$  749.5354 berechnet: 749.5351

(gemessen mit *Orbitrap Fusion Tribrid* von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

### 12-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10-trioxadodecan-1,2-diol [B.3]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 117 mg 2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl [b.3] (0.14 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

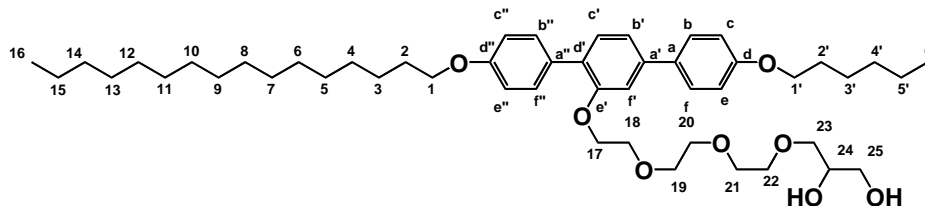
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 90 mg (81 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 35 Col<sub>hex</sub> / p6mm 72 Iso

Analytik:  $\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_8$   $M_w = 793.12$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.35 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.01 - 6.89 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c,e,c'',e''}$ ), 4.22 - 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.05 - 3.91 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.76 (m, 3H,  $\text{CH}^{24}$ ,  $\text{CH}_2^{25}$ ), 3.71 - 3.47 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{18-23}$ ), 2.94 (d,  $^3J$  = 5.2 Hz, 1H,  $\text{C}^{24}\text{-OH}$ ), 2.17 (dd,  $^3J$  = 7.0,  $^4J$  = 5.5 Hz, 1H,  $\text{C}^{25}\text{-OH}$ ), 1.87 - 1.74 (m, 4H,

$\text{CH}_2^{2,2'}$ , 1.52 - 1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.40 - 1.18 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-15,4',5'}$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{16,6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.82$  ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.15 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.93 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 140.93 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b'',f''}}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b,f}}$ ), 119.65 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{\text{c,e}}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{\text{c'',e''}}$ ), 111.65 ( $\text{C}^{\text{f'}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{23}$ ), 70.84, 70.74, 70.60, 70.47 ( $\text{C}^{19-22}$ ), 70.40 ( $\text{C}^{24}$ ), 69.73 ( $\text{C}^{18}$ ), 68.39 ( $\text{C}^{17}$ ), 68.12, 68.04 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.90 ( $\text{C}^{25}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{14}$ ), 31.58 ( $\text{C}^{4'}$ ), 29.68, 29.64, 29.61, 29.43, 29.34, 29.25 ( $\text{C}^{2,2',4-13'}$ ), 26.09 ( $\text{C}^3$ ), 25.72 ( $\text{C}^{3'}$ ), 22.67, 22.59 ( $\text{C}^{15,5'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{16}$ ), 14.01 ( $\text{C}^{6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  827.5264 berechnet: 827.5234  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 15-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13-tetraoxapentadecan-1,2-diol [B.4]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 105 mg 2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl [b.4] (0.14 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

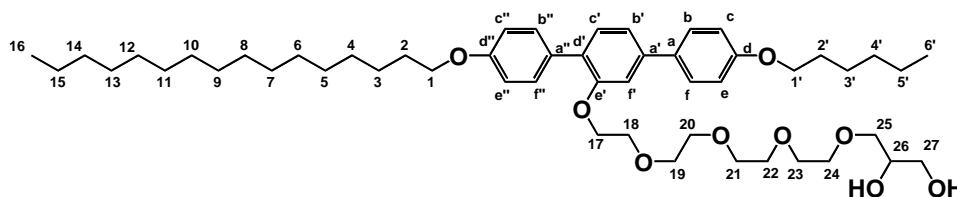
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 76 mg (77 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 35 Col<sub>hex</sub> / p6mm 67 Iso

Analytik:  $\text{C}_{51}\text{H}_{80}\text{O}_9$   $M_w = 837.18$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.56 - 7.51$  (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.22 - 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.03 - 3.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.77 (m, 3H,  $\text{CH}^{26}$ ,  $\text{CH}_2^{27}$ ), 3.71 - 3.49 (m, 16H,  $\text{CH}_2^{18-25}$ ), 3.10 (d,  $^3J = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{C}^{26}\text{-OH}$ ), 2.31 (dd,  $^3J = 7.0$ ,  $^4J = 5.5$  Hz, 1H,  $\text{C}^{27}\text{-OH}$ ), 1.87 - 1.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.40 - 1.17 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-15,4',5'}$ ), 0.96 - 0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3^{16,6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.81$  ( $\text{C}^{\text{d}}$ ), 158.15 ( $\text{C}^{\text{d''}}$ ), 155.94 ( $\text{C}^{\text{e'}}$ ), 140.91 ( $\text{C}^{\text{a'}}$ ), 133.19 ( $\text{C}^{\text{a}}$ ), 130.81 ( $\text{C}^{\text{c'}}$ ), 130.56 ( $\text{C}^{\text{b'',f''}}$ ), 130.40 ( $\text{C}^{\text{a''}}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{\text{d'}}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{\text{b,f}}$ ), 119.62 ( $\text{C}^{\text{b'}}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{\text{c,e}}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{\text{c'',e''}}$ ), 111.61 ( $\text{C}^{\text{f'}}$ ), 72.97 ( $\text{C}^{25}$ ), 70.85, 70.70, 70.61, 70.54, 70.50, 70.47 ( $\text{C}^{19-24}$ ), 70.46 ( $\text{C}^{26}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{18}$ ), 68.34 ( $\text{C}^{17}$ ), 68.12, 68.02 ( $\text{C}^{1,1'}$ ), 63.87 ( $\text{C}^{27}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{14}$ ), 31.58 ( $\text{C}^{4'}$ ), 29.68, 29.64, 29.61, 29.60, 29.43, 29.35, 29.34, 29.25 ( $\text{C}^{2,2',4-13'}$ ), 26.09 ( $\text{C}^3$ ), 25.72 ( $\text{C}^{3'}$ ), 22.67, 22.59 ( $\text{C}^{15,5'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{16}$ ), 14.01 ( $\text{C}^{6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[M+Cl]^-$  871.5564 berechnet: 871.5496  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**18-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16-pentaoxaoctadecan-1,2-diol**  
**[B.5]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz: 132 mg 2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl **[b.5]** (0.14 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

15 mL HCl (aq., 10%)

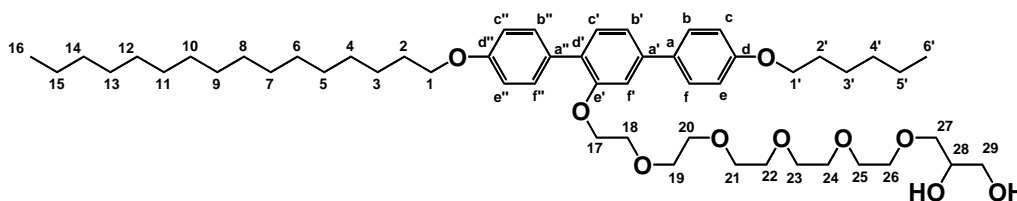
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 85 mg (68 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 33 Col<sub>hex</sub> / ρ6mm 59 Iso

Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>84</sub>O<sub>10</sub> M<sub>w</sub>= 881.23 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>17</sup>), 4.02 - 3.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.87 - 3.76 (m, 3H, CH<sup>28</sup>, CH<sub>2</sub><sup>29</sup>), 3.70 - 3.44 (m, 20H, CH<sub>2</sub><sup>18-27</sup>), 3.19 (sb, 1H, C<sup>28</sup>-OH), 2.42 (sb, 1H, C<sup>29</sup>-OH), 1.90 - 1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.55 - 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.40 - 1.14 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-15, 4', 5'</sup>), 0.97 - 0.81 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>16, 6'</sup>) ppm.

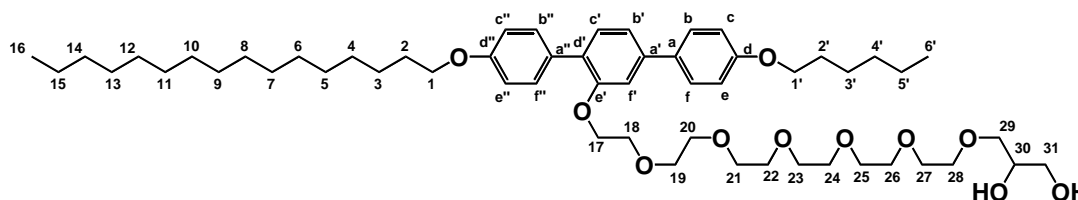
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.55 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.38 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b, f</sup>), 119.61 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c, e</sup>), 113.93 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.62 (C<sup>f'</sup>), 72.95 (C<sup>27</sup>), 70.82, 70.69, 70.61, 70.58, 70.50 (C<sup>19-26</sup>), 70.47 (C<sup>28</sup>), 69.69 (C<sup>18</sup>), 68.34 (C<sup>17</sup>), 68.12, 68.01 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.86 (C<sup>29</sup>), 31.90 (C<sup>14</sup>), 31.58 (C<sup>4'</sup>), 29.68, 29.64, 29.61, 29.60, 29.44, 29.36, 29.34, 29.25 (C<sup>2, 2', 4-13'</sup>), 26.09 (C<sup>3</sup>), 25.73 (C<sup>3'</sup>), 22.67, 22.59 (C<sup>15, 5'</sup>), 14.09 (C<sup>16</sup>), 14.01 (C<sup>6'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[M+Cl]^-$  915.5768 berechnet: 915.5759  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**21-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19-hexaoxaheneicosan-1,2-diol [B.6]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

Ansatz:	125 mg 2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl <b>[b.6]</b> (0.13 mmol) 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1) 15 mL HCl (aq., 10%)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 98/2 (V/V)
Ausbeute:	83 mg (71 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser glasartiger Feststoff, Cr 31 Col <sub>squ</sub> / p4gm 47 Iso
Analytik:	C <sub>55</sub> H <sub>88</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 925.28 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>17</sup>), 4.04 - 3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>), 3.87 - 3.75 (m, 3H, CH<sup>30</sup>, CH<sub>2</sub><sup>31</sup>), 3.71 - 3.49 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>18-29</sup>), 3.21 (d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, C<sup>30</sup>-OH), 2.49 - 2.38 (m, 1H, C<sup>31</sup>-OH), 1.88 - 1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.41 - 1.19 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-15, 4', 5'</sup>), 0.96 - 0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>16, 6'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.81 (C<sup>d</sup>), 158.16 (C<sup>d''</sup>), 155.95 (C<sup>e'</sup>), 140.89 (C<sup>a'</sup>), 133.20 (C<sup>a</sup>), 130.81 (C<sup>c'</sup>), 130.55 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.37 (C<sup>a''</sup>), 129.09 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b, f</sup>), 119.61 (C<sup>b'</sup>), 114.78 (C<sup>c, e</sup>), 113.93 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.61 (C<sup>f'</sup>), 72.96 (C<sup>29</sup>), 70.82, 70.70, 70.62, 70.56, 70.54, 70.51, 70.50 (C<sup>19-28</sup>), 70.50 (C<sup>30</sup>), 69.68 (C<sup>18</sup>), 68.33 (C<sup>17</sup>), 68.12, 68.01 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.87 (C<sup>31</sup>), 31.90 (C<sup>14</sup>), 31.58 (C<sup>4'</sup>), 29.68, 29.64, 29.61, 29.60, 29.44, 29.36, 29.34, 29.25 (C<sup>2, 2', 4-13'</sup>), 26.09 (C<sup>3</sup>), 25.73 (C<sup>3'</sup>), 22.67, 22.59 (C<sup>15, 5'</sup>), 14.09 (C<sup>16</sup>), 14.01 (C<sup>6'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:                    m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 959.6043                    berechnet: 959.6021  
(gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

**24-(4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-4,7,10,13,16,19,22-heptaotetracosan-1,2-diol [B.7]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 01.

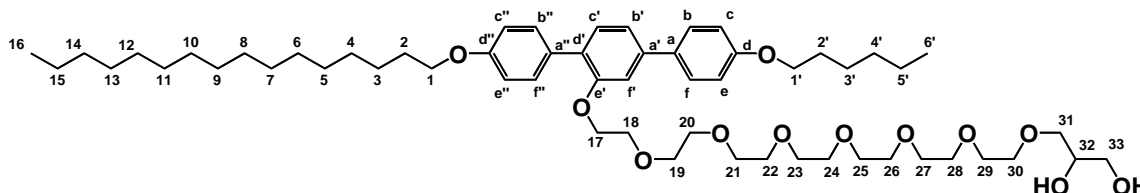
Ansatz:	107 mg 2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl <b>[b.7]</b> (0.11 mmol) 50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1) 15 mL HCl (aq., 10%)
---------	--

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 01 b) beschriebenen Prozedur.  
 Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 67 mg (65 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser glasartiger Feststoff, Cr 32 Col<sub>squ</sub> / p4mm 53 Iso

Analytik:  $\text{C}_{57}\text{H}_{92}\text{O}_{12}$   $M_w = 969.33 \text{ g/mol}$

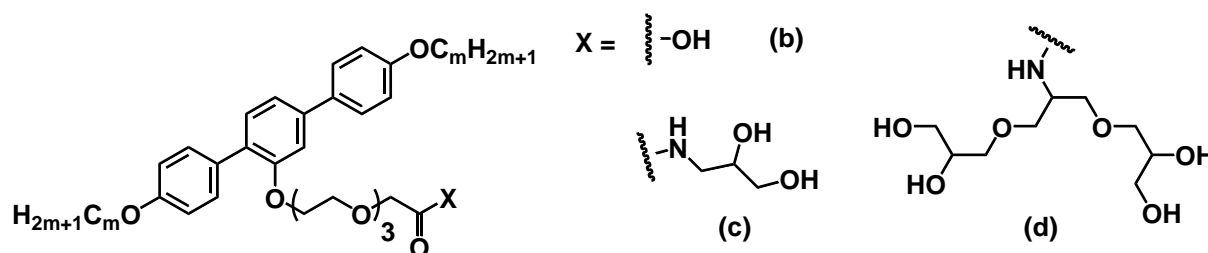


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.56 - 7.50$  (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.35 (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.7 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{17}$ ), 4.02 - 3.91 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.88 - 3.76 (m, 3H,  $\text{CH}^{32}$ ,  $\text{CH}_2^{33}$ ), 3.70 - 3.49 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{18-31}$ ), 3.22 (d,  $^3J = 4.9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C}^{32}\text{-OH}$ ), 2.49 - 2.42 (m, 1H,  $\text{C}^{33}\text{-OH}$ ), 1.86 - 1.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.40 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.39 - 1.19 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-15, 4', 5'}$ ), 0.97 - 0.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3^{16, 6'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.80$  ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.95 ( $\text{C}^e$ ), 140.89 ( $\text{C}^a$ ), 133.20 ( $\text{C}^a$ ), 130.81 ( $\text{C}^c$ ), 130.54 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.37 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.98 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.61 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.92 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.61 ( $\text{C}^f$ ), 72.96 ( $\text{C}^{31}$ ), 70.82, 70.70, 70.62, 70.56, 70.53 ( $\text{C}^{19-30}$ ), 70.51 ( $\text{C}^{32}$ ), 69.68 ( $\text{C}^{18}$ ), 68.33 ( $\text{C}^{17}$ ), 68.12, 68.00 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^{33}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{14}$ ), 31.58 ( $\text{C}^{4'}$ ), 29.68, 29.66, 29.64, 29.61, 29.60, 29.44, 29.36, 29.34, 29.25 ( $\text{C}^{2, 2', 4-13'}$ ), 26.09 ( $\text{C}^3$ ), 25.73 ( $\text{C}^{3'}$ ), 22.66, 22.59 ( $\text{C}^{15, 5'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{16}$ ), 14.01 ( $\text{C}^{6'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  1003.6308 berechnet: 1003.6283  
 (gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 5.2.3 Carbonsäurederivate C.m-X



### Verseifung von Carbonsäureestern (AAV 02)<sup>[67]</sup>

#### a) Darstellung der Carbonsäuren

100 mg des Carbonsäureesters **c.m-b** (s. Kapitel 5.3.3.3, Seite 235) werden in 20 mL THF gelöst und anschließend mit 30 mL einer 4M wässrigen Natriumhydroxidlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden im Rückfluß erhitzt und anschließend mit 10%-iger Salzsäure angesäuert. Das resultierende Gemisch wird in 50 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend bis zur Trockene eingengt.

#### *b) Reinigung*

Die Reinigung erfolgt über fließkraftvermittelte Chromatografie mit dem Eluenten Chloroform/Methanol im Volumenverhältnis 97/3. Die vereinigten Produktfraktionen werden im Scheidetrichter dreimal mit dem gleichen Volumen entsalzten Wassers gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich bis zur Trockene eingengt. Falls nötig, dh. noch unpolare Verunreinigungen wie etwa der eingesetzte Ester enthalten sind, kann aus Essigester/*n*-Hexan umkristallisiert werden. Hierzu wird das Produkt in Essigester unter Wärmeeinwirkung gelöst und mit soviel *n*-Hexan versetzt, das in der Siedehitze noch vollständige Löslichkeit verzeichnet werden kann.

### **Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppe – Variante 2 (AAV 03)<sup>[69]</sup>**

#### *a) Entschützung*

100 mg der geschützten Verbindung **c.m-c**, **c.m-d** (ab Seite 235) oder **d.n-a** (s. Seite 239) werden in 50 mL eines Gemisches aus Tetrahydrofuran und Methanol (V/V = 1/1) gelöst. Die Reaktionsmischung wird nach Zugabe von 20 mg PPTS für 8 Stunden im Rückfluss erhitzt und anschließend für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 70 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Anschluss bis zur Trockene eingengt.

#### *b) Reinigung*

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über fließkraftvermittelte Chromatografie. Hierzu werden, abhängig vom polaren Charakter der hydrophilen Seitenkette, Chloroform/Methanol-Gemische mit Volumenverhältnissen von 99/1 bis 97/3 verwendet. Die vereinigten Produktfraktionen werden bis zur Trockene eingengt, erneut in 5 mL Dichlormethan gelöst und unlösliche anorganische Bestandteile per Mikrofiltration entfernt. Im Anschluß erfolgt das Einengen bis zur Trockene.

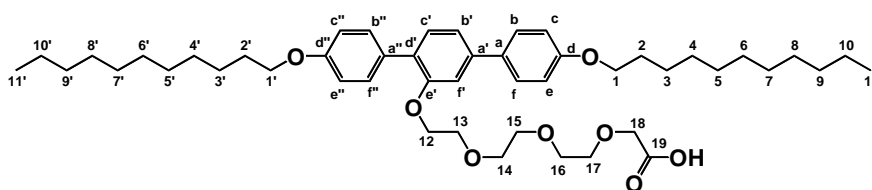
### **11-(4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure [C.11-b]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 02.

Ansatz:	195 mg 11-(4,4''-Diundecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester ( <b>c.11-b</b> ) (0.25 mmol)
	50 mL THF
	50 mL 4M NaOH-Lösung (aq) ( $\cong$ 0.2 mol NaOH, 8.0 g)
	100 mL HCl (10% in Wasser)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 02 <i>b</i> ) beschriebenen Prozedur.
	Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 97/3 (V/V), Umkristallisation aus EE/ <i>n</i> -Hexan
Ausbeute:	150 mg (77 % d. Theorie)
Eigenschaften:	weißer Feststoff, Cr 57 SmA 73 Iso



Analytik:

 $C_{48}H_{72}O_8$  $M_w = 777.08 \text{ g/mol}$ 

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.60 - 7.52$  (m, 4H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>), 7.36 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.23 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.19 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.23 - 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{12}$ ), 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{18}$ ), 4.02 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.84 - 3.59 (m, 10H,  $\text{CH}_2^{13-17}$ ), 1.86 - 1.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.53 - 1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.41 - 1.22 (m, 28H,  $\text{CH}_2^{4-10, 4'-10'}$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{11, 11'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 171.40$  ( $\text{C}^{19}$ ), 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.15 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.90 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.97 ( $\text{C}^a$ ), 133.15 ( $\text{C}^a$ ), 130.84 ( $\text{C}^c$ ), 130.55 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.13 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.71 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.74 ( $\text{C}^{f'}$ ), 71.58, 70.75, 70.62, 69.99, 69.78, 68.89, ( $\text{C}^{13-18}$ ), 68.50 ( $\text{C}^{12}$ ), 68.13, 68.05 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 31.89 ( $\text{C}^{9, 9'}$ ), 30.31, 29.60, 29.59, 29.57, 29.42, 29.40, 29.34, 29.32, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-8, 4'-8'}$ ), 26.08, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.66 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  811.4972 berechnet: 811.4921

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 11-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure [C.12-b]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 02.

Ansatz: 235 mg 11-(4,4''-Didodecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**c.12-b**) (0.29 mmol)

50 mL THF

50 mL 4M NaOH-Lösung (aq) ( $\cong 0.2$  mol NaOH, 8.0 g)

100 mL HCl (10% in Wasser)

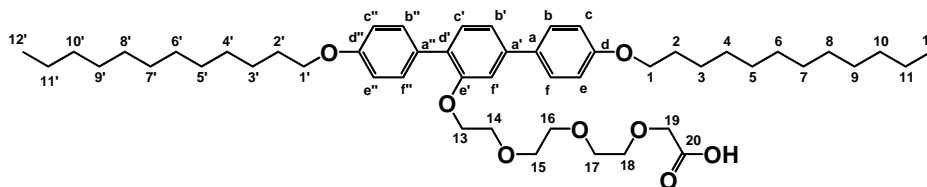
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 02 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 97/3 (V/V), Umkristallisation aus EE/*n*-Hexan

Ausbeute: 190 mg (82 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff, Cr 61 SmA 84 Iso

Analytik:  $C_{50}H_{76}O_8$   $M_w = 805.13 \text{ g/mol}$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.60 - 7.51 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b, f, b'', f''}$ ), 7.36 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.23 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.19 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c, e, c'', e''}$ ), 4.23 - 4.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{19}$ ), 4.01 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.84 - 3.61 (m, 10H,  $\text{CH}_2^{14-18}$ ), 1.85 - 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.52 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 1.42 - 1.22 (m, 32H,  $\text{CH}_2^{4-11, 4'-11'}$ ), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{12, 12'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171.57 ( $\text{C}^{20}$ ), 158.83 ( $\text{C}^d$ ), 158.15 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.90 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.97 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.15 ( $\text{C}^a$ ), 130.84 ( $\text{C}^c$ ), 130.55 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.43 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.13 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.71 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.79 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.94 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.73 ( $\text{C}^{f'}$ ), 71.53, 70.73, 70.62, 70.01, 69.77, 68.88 ( $\text{C}^{14-19}$ ), 68.49 ( $\text{C}^{13}$ ), 68.13, 68.05 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 31.90 ( $\text{C}^{10, 10'}$ ), 29.66, 29.65, 29.62, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.33, 29.29 ( $\text{C}^{2, 2', 4-9, 4'-9'}$ ), 26.09, 26.05 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 22.67 ( $\text{C}^{11, 11'}$ ), 14.09 ( $\text{C}^{12, 12'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  839.5257 berechnet: 839.5234

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### 11-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure [C.13-b]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 02.

Ansatz: 230 mg 11-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**c.13-b**) (0.27 mmol)

50 mL THF

50 mL 4M NaOH-Lösung (aq) ( $\cong$  0.2 mol NaOH, 8.0 g)

100 mL HCl (10% in Wasser)

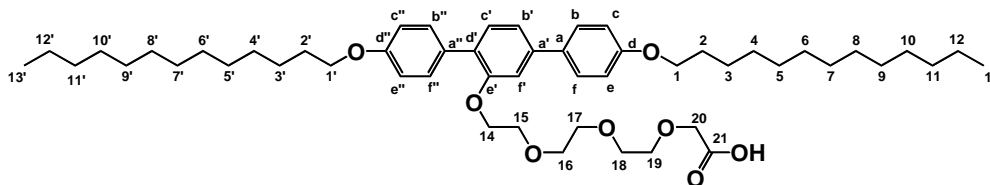
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 02 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 97/3 (V/V), Umkristallisation aus EE/*n*-Hexan

Ausbeute: 210 mg (93 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff, Cr 71 SmA 92 Iso

Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{O}_8$   $M_w$  = 833.19 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.58 - 7.50 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b, f, b'', f''}$ ), 7.34 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^c$ ), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c, e, c'', e''}$ ), 4.21 - 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{14}$ ), 4.07 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{20}$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.6, 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.83 - 3.56 (m, 10H,  $\text{CH}_2^{15-19}$ ), 1.87 - 1.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.54 - 1.20 (m, 40H,  $\text{CH}_2^{3-12, 3'-12'}$ ), 0.98 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{13, 13'}$ ) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 171.41 (C<sup>20</sup>), 158.83 (C<sup>d</sup>), 158.15 (C<sup>d''</sup>), 155.88 (C<sup>e'</sup>), 140.97 (C<sup>a'</sup>), 133.14 (C<sup>a</sup>), 130.84 (C<sup>c'</sup>), 130.55 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.42 (C<sup>a''</sup>), 129.11 (C<sup>d'</sup>), 127.99 (C<sup>b',f'</sup>), 119.71 (C<sup>b'</sup>), 114.79 (C<sup>c',e'</sup>), 113.94 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.72 (C<sup>f'</sup>), 71.49, 70.71, 70.61, 69.97, 69.77, 68.97 (C<sup>15-20</sup>), 68.48 (C<sup>14</sup>), 68.12, 68.05 (C<sup>1,1'</sup>), 31.90 (C<sup>11,11'</sup>), 29.70, 29.65, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.57, 29.43, 29.40, 29.33, 29.29 (C<sup>2,2',4-10,4'-10'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3,3'</sup>), 22.67 (C<sup>12,12'</sup>), 14.09 (C<sup>13,13'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 867.5562 berechnet: 867.5547

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

### ***N*-(2,3-Dihydroxypropyl)-11-(4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [ C.11-c]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

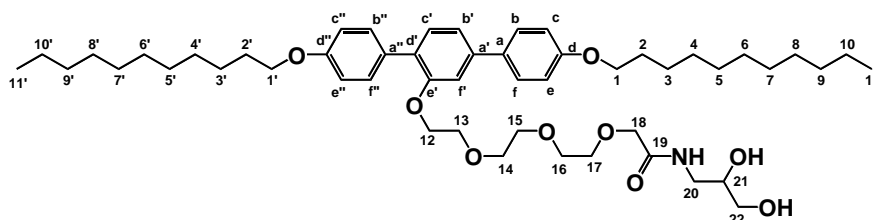
Ansatz: ~50 mg *N*-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)-11-(4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (**c.11-c**) (~0.06 mmol)<sup>oo</sup>  
50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1)  
20 mg PPTS

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 26 mg (51% d. Theorie<sup>pp</sup>)

Eigenschaften: weißer glasartiger Feststoff, Cr 22 Col<sub>rec</sub>/ p2gg 72 M 86 Iso

Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>79</sub>NO<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 850.17 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.59 - 7.48 (m, 5H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>, NH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c,e,c'',e''</sup>), 4.20 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>12</sup>), 4.04 - 3.95 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>, CH<sub>2</sub><sup>18</sup>), 3.85 - 3.34 (m, 15H, CH<sub>2</sub><sup>13-17,20,22</sup>, CH<sup>21</sup>), 3.15 (d, <sup>3</sup>J= 5.3 Hz, 1H, C<sup>21</sup>-OH), 2.99 (t, <sup>3</sup>J= 6.7 Hz, 1H, C<sup>22</sup>-OH), 1.86 - 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.41 - 1.19 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-10,4'-10'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>11,11'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 171.99 (C<sup>19</sup>), 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.19 (C<sup>d''</sup>), 155.78 (C<sup>e'</sup>), 141.05 (C<sup>a'</sup>), 133.06 (C<sup>a</sup>), 130.93 (C<sup>c'</sup>), 130.53 (C<sup>b'',f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.14 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b',f'</sup>), 119.88 (C<sup>b'</sup>), 114.80 (C<sup>c',e'</sup>), 113.94 (C<sup>c'',e''</sup>), 111.75 (C<sup>f'</sup>), 71.02, 70.99, 70.67, 70.47, 70.05, 69.67 (C<sup>13-18,21</sup>), 68.52 (C<sup>12</sup>), 68.14, 68.06 (C<sup>1,1'</sup>), 63.36 (C<sup>22</sup>), 41.61 (C<sup>20</sup>), 31.89 (C<sup>9,9'</sup>), 29.61, 29.60, 29.58, 29.39, 29.31, 29.28 (C<sup>2,2',4-8,4'-8'</sup>), 26.05 (C<sup>3,3'</sup>), 22.66 (C<sup>10,10'</sup>), 14.09 (C<sup>11,11'</sup>) ppm.

<sup>oo</sup> Circa-Angabe, da hier eine Reaktionsmischung und kein rein isolierter Stoff umgesetzt wurde. Siehe dazu auch AAV 30 und die Vorschriften für die jeweiligen Edukte.

<sup>pp</sup> In Bezug auf zwei Syntheseschritte (Amidbildung und Entschützung)

HR-ESI-MS:  $m/z[M+Cl]^-$  884.5427 berechnet: 884.5449  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

***N*-(2,3-Dihydroxypropyl)-11-(4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecan-  
säureamid [ C.12-c]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: ~50 mg *N*-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)-11-(4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (**c.12-c**) (~0.06 mmol)<sup>00</sup>

50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1)

20 mg PPTS

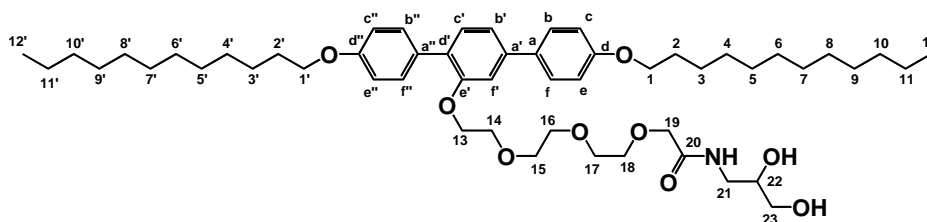
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 22 mg (42 % d. Theorie<sup>pp</sup>)

Eigenschaften: weißer glasartiger Feststoff, Cr 26 Col<sub>rec</sub>/ p2gg 92 Iso

Analytik: C<sub>53</sub>H<sub>83</sub>NO<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 878.23 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.59 - 7.48 (m, 5H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>, NH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 4.04 - 3.95 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>, CH<sub>2</sub><sup>19</sup>), 3.84 - 3.37 (m, 15H, CH<sub>2</sub><sup>14-18, 21, 23</sup>, CH<sub>2</sub><sup>22</sup>), 3.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1H, C<sup>22</sup>-OH), 3.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 1H, C<sup>22</sup>-OH), 1.85 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.39 - 1.19 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>4-11, 4'-11'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 171.99 (C<sup>20</sup>), 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.19 (C<sup>d''</sup>), 155.78 (C<sup>e'</sup>), 141.05 (C<sup>a'</sup>), 133.07 (C<sup>a</sup>), 130.93 (C<sup>c'</sup>), 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.14 (C<sup>d'</sup>), 127.99, 127.96 (C<sup>b, f</sup>), 119.89 (C<sup>b'</sup>), 114.81, 114.65 (C<sup>c, e</sup>), 113.95, 113.92 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.76 (C<sup>f'</sup>), 71.02, 70.99, 70.68, 70.47, 70.05, 70.03, 69.67, 69.40 (C<sup>14-19, 22</sup>), 68.53 (C<sup>13</sup>), 68.14, 68.06 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.37 (C<sup>23</sup>), 41.61 (C<sup>21</sup>), 31.90 (C<sup>10, 10'</sup>), 29.65, 29.62, 29.59, 29.56, 29.43, 29.40, 29.33, 29.29, 29.26 (C<sup>2, 2', 4-9, 4'-9'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>11, 11'</sup>), 14.09 (C<sup>12, 12'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[M+Cl]^-$  912.5786 berechnet: 912.5762  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

***N*-(2,3-Dihydroxypropyl)-11-(4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [ C.13-c]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: ~50 mg *N*-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)-11-(4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (**c.13-c**) (~0.06 mmol)<sup>oo</sup>

50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1)

20 mg PPTS

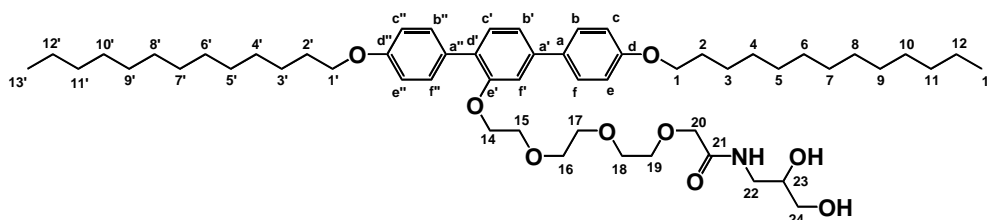
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 28 mg (52 % d. Theorie<sup>pp</sup>)

Eigenschaften: weißer glasartiger Feststoff, Cr 57 Col<sub>rec</sub>/ p2gg 86 SmA 91 Iso

Analytik: C<sub>55</sub>H<sub>87</sub>NO<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 906.28 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.60 - 7.49 (m, 5H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>, NH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H<sup>c</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.21 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>), 4.04 - 3.95 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1', 20</sup>), 3.84 - 3.33 (m, 15H, CH<sub>2</sub><sup>15-19, 22, 24</sup>, CH<sup>23</sup>), 1.84 - 1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.53 - 1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.40 - 1.18 (m, 36H, CH<sub>2</sub><sup>4-12, 4'-12'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 170.68 (C<sup>21</sup>), 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.13 (C<sup>d''</sup>), 155.75 (C<sup>e'</sup>), 141.05 (C<sup>a'</sup>), 133.07 (C<sup>a</sup>), 130.93 (C<sup>c'</sup>), 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.14 (C<sup>d'</sup>), 127.98 (C<sup>b, f</sup>), 119.88 (C<sup>b'</sup>), 114.81, 114.21 (C<sup>c, e</sup>), 113.95 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.75 (C<sup>f'</sup>), 71.03, 70.99, 70.68, 70.54, 70.47, 70.14, 70.05, 69.72, 69.67, 69.30 (C<sup>15-20, 23</sup>), 68.52 (C<sup>14</sup>), 68.14, 68.06 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.37 (C<sup>24</sup>), 41.62 (C<sup>22</sup>), 31.90 (C<sup>11, 11'</sup>), 29.65, 29.63, 29.59, 29.51, 29.43, 29.40, 29.33, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-10, 4'-10'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.67 (C<sup>12, 12'</sup>), 14.09 (C<sup>13, 13'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 940.6126 berechnet: 940.6075

(gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

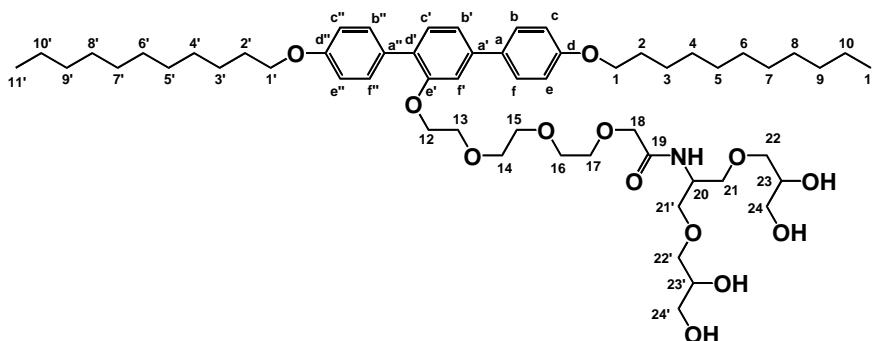
***N*-[1,3-Bis(2,3-dihydroxypropyl)prop-2-yl]-11-(4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [ C.11-d]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: ~50 mg *N*-[1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)prop-2-yl]-11-(4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (**c.11-d**) (~0.05 mmol)<sup>oo</sup>

50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1)

	20 mg PPTS
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 98/2 (V/V)
Ausbeute:	31 mg (68% d. Theorie <sup>PP</sup> )
Eigenschaften:	weißer glasartiger Feststoff, Cr 20 Col <sub>rec</sub> / p4mm 129 Iso
Analytik:	C <sub>57</sub> H <sub>91</sub> NO <sub>13</sub> M <sub>w</sub> = 998.33 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.43 (m, 5H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>, NH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.27 (m, 1H, CH<sup>20</sup>), 4.21 - 4.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>12</sup>), 4.04 - 3.94 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>, CH<sub>2</sub><sup>18</sup>), 3.84 - 3.44 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>13-17, 21, 21', 22, 22', 24, 24'</sup>, CH<sup>23, 23'</sup>), 3.26, 3.19 (sb, 2H, C<sup>23</sup>-OH, C<sup>23'</sup>-OH), 2.62, 2.53 (sb, 2H, C<sup>24</sup>-OH, C<sup>24'</sup>-OH), 1.84 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.51 - 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.39 - 1.20 (m, 28H, CH<sub>2</sub><sup>4-10, 4'-10'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>11, 11'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 169.92 (C<sup>19</sup>), 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.18 (C<sup>d''</sup>), 155.72 (C<sup>e'</sup>), 141.00 (C<sup>a'</sup>), 133.05 (C<sup>a</sup>), 130.91 (C<sup>c'</sup>), 130.54 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.97 (C<sup>b, f'</sup>), 119.80 (C<sup>b'</sup>), 114.81 (C<sup>c, e</sup>), 113.96 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.64 (C<sup>f'</sup>), 74.32, 72.98, 70.90, 70.68, 70.54, 70.51, 70.32, 70.23, 69.70, 68.41 (C<sup>13-18, 21-23, 21'-23'</sup>), 68.52 (C<sup>12</sup>), 68.15, 68.08 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.80, 63.68 (C<sup>24, 24'</sup>), 48.08 (C<sup>20</sup>), 31.89 (C<sup>9, 9'</sup>), 29.60, 29.59, 29.57, 29.53, 29.42, 29.40, 29.32, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-8, 4'-8'</sup>), 26.08, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.66 (C<sup>10, 10'</sup>), 14.09 (C<sup>11, 11'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:                    *m/z*[M+Cl]<sup>-</sup> 1032.6161                    berechnet: 1032.6184  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

***N*-[1,3-Bis(2,3-dihydroxypropyl)propan-2-yl]prop-2-yl]-11-(4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [ C.12-d]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

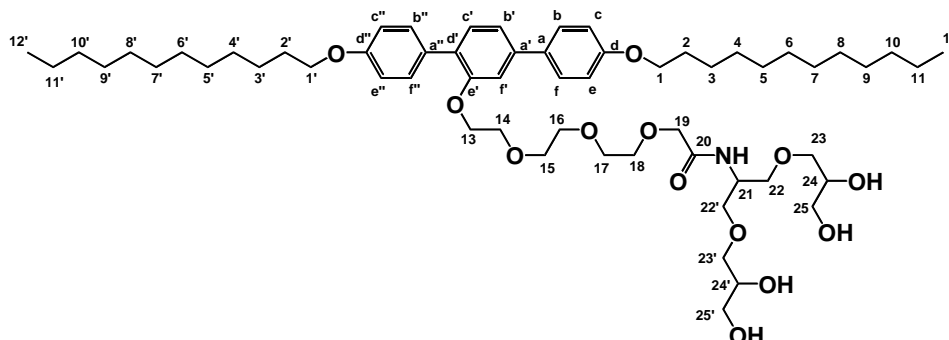
Ansatz:	~50 mg <i>N</i> -[1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)prop-2-yl]-11-(4,4''-didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (c.12-d) (~0.05 mmol) <sup>oo</sup> 50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1) 20 mg PPTS
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 22 mg (47% d. Theorie<sup>pp</sup>)

Eigenschaften: weißer glasartiger Feststoff, Cr 21 Col<sub>rec</sub>/ p2gg 129 Iso

Analytik: C<sub>59</sub>H<sub>95</sub>NO<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1026.38 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.56 - 7.42 (m, 5H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>, NH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.6 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J= 1.5 Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.31 - 4.24 (m, 1H, CH<sup>21</sup>), 4.21 - 4.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>13</sup>), 4.02 - 3.94 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>, CH<sub>2</sub><sup>19</sup>), 3.84 - 3.44 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>14-18, 22, 23, 23', 25, 25'</sup>, CH<sup>24, 24'</sup>), 3.26, 3.20 (sb, 2H, C<sup>24</sup>-OH, C<sup>24'</sup>-OH), 2.62, 2.53 (sb, 2H, C<sup>25</sup>-OH, C<sup>25'</sup>-OH), 1.84 - 1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.39 - 1.20 (m, 32H, CH<sub>2</sub><sup>4-11, 4'-11'</sup>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J= 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>12, 12'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 169.92 (C<sup>20</sup>), 158.87 (C<sup>d</sup>), 158.18 (C<sup>d''</sup>), 155.84 (C<sup>e'</sup>), 141.00 (C<sup>a'</sup>), 133.05 (C<sup>a</sup>), 130.91 (C<sup>c'</sup>), 130.53 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.97 (C<sup>b, f</sup>), 119.80 (C<sup>b'</sup>), 114.81 (C<sup>c, e</sup>), 113.95 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.64 (C<sup>f'</sup>), 72.98, 70.66, 70.55, 70.50, 70.32, 70.23, 70.14, 69.70 (C<sup>14-19, 22-24, 22-24'</sup>), 68.63 (C<sup>13</sup>), 68.15, 68.07 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.80, 63.68 (C<sup>25, 25'</sup>), 48.08 (C<sup>21</sup>), 31.90 (C<sup>10, 10'</sup>), 30.70, 29.64, 29.59, 29.43, 29.29 (C<sup>2, 2', 4-9, 4'-9'</sup>), 26.09, 26.05 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.66 (C<sup>11, 11'</sup>), 14.09 (C<sup>12, 12'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS: m/z[M+Cl]<sup>-</sup> 1060.6472 berechnet: 1060.6497

(gemessen mit micrOTOF von BRUKER)

### ***N*-[1,3-Bis(2,3-dihydroxypropyl)propan-2-yl]prop-2-yl]-11-(4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [ C.13-d]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: ~50 mg *N*-[1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)prop-2-yl]-11-(4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid (c.13-d) (~0.05 mmol)<sup>oo</sup>

50 mL THF/ MeOH (V/V = 1/1)

20 mg PPTS

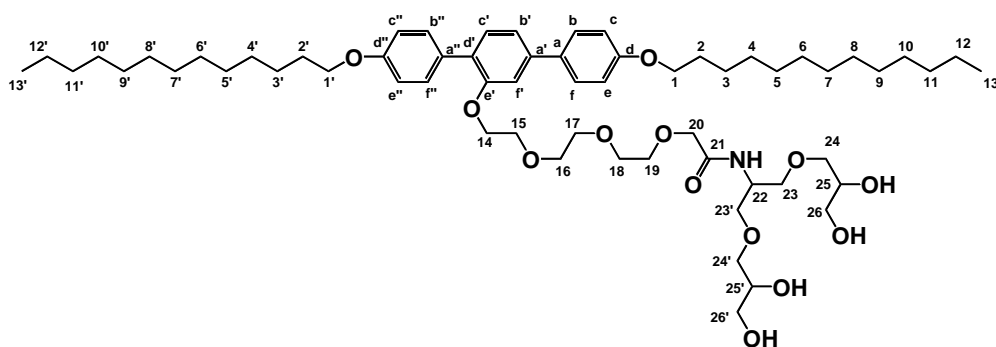
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 98/2 (V/V)

Ausbeute: 28 mg (47% d. Theorie<sup>pp</sup>)

Eigenschaften: weißer glasartiger Feststoff, Cr 31 Col<sub>rec</sub>/ p4gm 37 Col<sub>rec</sub>/ p4mm 137 Iso

Analytik:

 $C_{61}H_{99}NO_{13}$  $M_w = 1054.44 \text{ g/mol}$ 

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.56 - 7.45$  (m, 5H, Ar-H<sup>b, f, b'', f''</sup>, NH), 7.35 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 7.22 (dd,  $^3J = 9.1$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.15 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 6.99 - 6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>c, e, c'', e''</sup>), 4.31 - 4.24 (m, 1H, CH<sup>22</sup>), 4.21 - 4.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>14</sup>), 4.02 - 3.96 (m, 6H, CH<sub>2</sub><sup>1, 1'</sup>, CH<sub>2</sub><sup>20</sup>), 3.84 - 3.46 (m, 24H, CH<sub>2</sub><sup>15-18, 23, 23', 24, 24', 26, 26'</sup>, CH<sup>25, 25'</sup>), 1.85 - 1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2, 2'</sup>), 1.52 - 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3, 3'</sup>), 1.40 - 1.21 (m, 36H, CH<sub>2</sub><sup>4-12, 4'-12'</sup>), 0.88 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>13, 13'</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 169.91$  (C<sup>21</sup>), 158.14 (C<sup>d</sup>), 157.97 (C<sup>d''</sup>), 155.84 (C<sup>e'</sup>), 141.00 (C<sup>a</sup>), 133.05 (C<sup>a</sup>), 130.91 (C<sup>c'</sup>), 130.53 (C<sup>b'', f''</sup>), 130.39 (C<sup>a''</sup>), 129.08 (C<sup>d'</sup>), 127.97 (C<sup>b', f'</sup>), 119.80 (C<sup>b'</sup>), 114.81 (C<sup>c, e</sup>), 113.96 (C<sup>c'', e''</sup>), 111.64 (C<sup>f'</sup>), 72.98, 70.67, 70.55, 70.48, 70.32, 70.23, 70.14, 69.70 (C<sup>14-19, 22-24, 22'-24'</sup>), 68.63 (C<sup>14</sup>), 68.15, 68.07 (C<sup>1, 1'</sup>), 63.80, 63.68 (C<sup>25, 25'</sup>), 48.08 (C<sup>22</sup>), 31.90 (C<sup>11, 11'</sup>), 29.63, 29.59, 29.50, 29.33 (C<sup>2, 2', 4-10, 4'-10'</sup>), 26.09 (C<sup>3, 3'</sup>), 22.66 (C<sup>12, 12'</sup>), 14.09 (C<sup>13, 13'</sup>) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 1088.6791 berechnet: 1088.6810

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

#### 5.2.4 (E,E)-2,5-Bis(4-butyloxy)phenyl-Derivate D.n-X

##### (E,E)-1-(2,3-Dihydroxypropoxy)-[2,5-bis(4-butyloxy)phenyl-1-yloxy] [D.0-a]

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: 92 mg (E,E)-2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)-1,4-bis(4-butyloxy)styryl)benzen (**d.0-a**) (0.17 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

20 mg PPTS

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

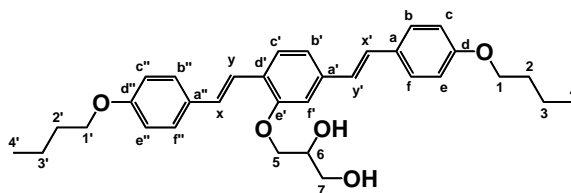
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 30 mg (34 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelber Feststoff, Cr 196 Iso

Analytik:  $C_{33}H_{40}O_5$   $M_w = 516.67 \text{ g/mol}$





$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.48 - 7.40 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.27 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^y$ ), 7.16 - 7.11 (m, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.08 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^x$ ), 7.05 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^x$ ), 7.05 - 7.02 (m, 1H, Ar- $\text{H}^{c'}$ ), 6.95 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^y$ ), 6.92 - 6.87 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c'',e'',e''c,e}$ ), 4.22 - 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.4, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.91 - 3.80 (m, 3H,  $\text{CH}^6$ ,  $\text{CH}_2^7$ ), 1.85 - 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.62 - 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 1.00 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4,4'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.89, 157.84, 155.69, 139.13, 137.99, 133.48, 130.39, 129.85, 129.76, 128.88, 128.46, 128.38, 127.93, 127.71, 127.68, 127.24, 126.45, 126.22, 125.98, 124.62, 120.43, 120.12, 119.96, 116.68, 114.76, 111.32, 109.96, 70.50, 69.96, 68.55, 67.78, 65.44, 63.82, 62.71, 31.32, 23.33, 19.24, 13.84 ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [ $\text{M}+\text{Cl}$ ] $^-$  551.2536 berechnet: 551.2570

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

**(*E,E*)-1-(2,3-Dihydroxypropoxy)-8-[2,5-bis(4-butyloxystyryl)phenyl-1-yloxy]-3,6-dioxaoctan [D.3-a]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

Ansatz: 65 mg (*E,E*)-2-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl]-1,4-bis(4-butyloxystyryl)benzen (**d.3-a**) (0.09 mmol)

50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)

20 mg PPTS

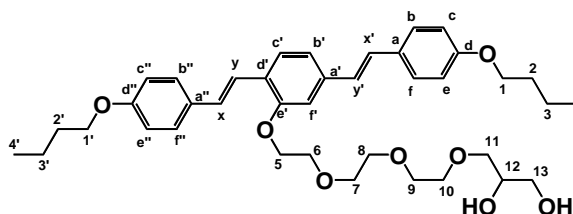
Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.

Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 99/1 (V/V)

Ausbeute: 22 mg (38 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelber Feststoff, Cr 96 Iso

Analytik:  $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_8$   $M_w$  = 648.83 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.53 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.48 - 7.40 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{b,f,b'',f''}$ ), 7.28 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1H,  $\text{CH}^y$ ), 7.16 - 7.11 (m, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.06 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^x$ ), 7.05 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^x$ ), 7.05 - 7.02 (m, 1H, Ar- $\text{H}^{c'}$ ), 6.94 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H,  $\text{CH}^y$ ), 6.92 - 6.85 (m, 4H, Ar- $\text{H}^{c'',e'',e''c,e}$ ), 4.31 - 4.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 4.00 (2t,  $^3J$  = 6.4, 4H,  $\text{CH}_2^{1,1'}$ ), 3.86 - 3.75 (m, 3H,  $\text{CH}^{12}$ ,  $\text{CH}_2^{13}$ ), 3.72 - 3.47 (m, 12H,  $\text{CH}_2^{6-11}$ ), 1.82 - 1.71 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2,2'}$ ), 1.56 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3,3'}$ ), 0.99 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4,4'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta =$  127.67, 125.89, 114.73, 114.66, 73.91, 70.73, 70.40, 67.76, 56.63, 19.23, 13.83 ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  683.3378 berechnet: 683.3356  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

***(E,E)*-1-(2,3-Dihydroxypropyloxy)-11-[2,5-bis(4-butyloxystyryl)phenyl-1-yloxy]-3,6,9-trioxaundecan  
[D.4-a]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 03.

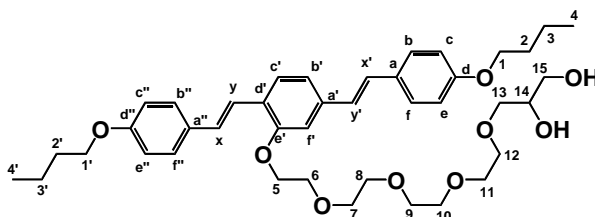
Ansatz: 85 mg (*E,E*)-2-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl]-  
1,4-bis(4-butyloxystyryl)benzen (**d.4-a**) (0.11 mmol)  
50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)  
20 mg PPTS

Reinigung: Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.  
Eluent  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 98/2 (V/V)

Ausbeute: 35 mg (46 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelber Feststoff, Cr 78 Iso

Analytik:  $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{O}_9$   $M_w = 692.88$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta =$  7.53 (t,  $^3J = 6.2$  Hz, 1H, Ar-H $^{b'}$ ), 7.48 - 7.40 (m, 4H, Ar-H $^{b, f, b'', f''}$ ), 7.33 (d,  $^3J = 16.5$  Hz, 1H, CH $^y$ ), 7.09 (m, 1H, Ar-H $^{f'}$ ), 7.04 (d,  $^3J = 16.4$  Hz, 1H, CH $^x$ ), 7.02 (d,  $^3J = 16.4$  Hz, 1H, CH $^{x'}$ ), 7.04 - 6.94 (m, 1H, Ar-H $^{c'}$ ), 6.93 (d,  $^3J = 16.4$  Hz, 1H, CH $^y'$ ), 6.92 - 6.85 (m, 4H, Ar-H $^{c'', e'', c, e}$ ), 4.30 - 4.22 (m, 2H, CH $_2^5$ ), 4.00 (2t,  $^3J = 6.4$ , 4H, CH $_2^{1, 1'}$ ), 3.87 - 3.75 (m, 3H, CH $^{14}$ , CH $_2^{15}$ ), 3.72 - 3.48 (m, 16H, CH $_2^{6-13}$ ), 1.83 - 1.71 (m, 4H, CH $_2^{2, 2'}$ ), 1.56 - 1.44 (m, 4H, CH $_2^{3, 3'}$ ), 0.99 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H, CH $_3^{4, 4'}$ ) ppm.

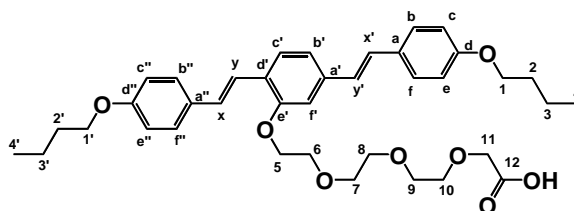
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta =$  158.82, 155.92, 155.70, 137.80, 127.67, 127.65, 126.31, 119.52, 116.24, 114.73, 114.66, 110.29, 110.17, 74.79, 72.96, 71.83, 70.95, 70.73, 70.69, 70.49, 70.45, 69.81, 68.76, 67.76, 66.78, 63.87, 60.57, 31.33, 30.72, 19.23, 13.84 ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{Cl}]^-$  727.3655 berechnet: 727.3618  
(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

***(E,E)*-11-[2,5-bis(4-butyloxystyryl)phenyl-1-yloxy]-3,6,9-trioxaundecansäure [D.3-b]**

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 02.

Ansatz:	25 mg ( <i>E,E</i> )-11-[1,4-Bis(4-butyloxyphenyl)phenoxy]-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester ( <b>d.3-b</b> ) (0.04 mmol) 50 mL THF 25 mL 4M NaOH-Lösung (aq) ( $\cong$ 0.1 mol NaOH, 4.0 g) 50 mL HCl (10% in Wasser)
Reinigung:	Die Reinigung erfolgte nach der in AAV 02 b) beschriebenen Prozedur. Eluent CHCl <sub>3</sub> /MeOH, 97/3 (V/V), Umkristallisation aus EE/ <i>n</i> -Hexan
Ausbeute:	18 mg (72% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, Cr 78 Iso
Analytik:	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> M <sub>w</sub> = 632.78 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H<sup>b'</sup>), 7.48 - 7.42 (m, 4H, Ar-H<sup>b,f,b'',f''</sup>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, 1H, CH<sup>y</sup>), 7.10 (m, 1H, Ar-H<sup>f'</sup>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz, 1H, CH<sup>x</sup>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, 1H, CH<sup>x'</sup>), 7.04 - 6.94 (m, 1H, Ar-H<sup>c'</sup>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 1H, CH<sup>y'</sup>), 6.95 - 6.85 (m, 4H, Ar-H<sup>c'',e''c,e</sup>), 4.30 - 4.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>5</sup>), 4.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub><sup>11</sup>), 4.03 - 3.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>1,1'</sup>), 3.84 - 3.61 (m, 10H, CH<sub>2</sub><sup>6-10</sup>), 1.84 - 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>2,2'</sup>), 1.56 - 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>3,3'</sup>), 1.00 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>4,4'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 171.37, 169.88, 158.95, 158.80, 158.71, 156.61, 156.14, 147.59, 137.83, 132.40, 130.73, 130.01, 129.87, 128.37, 128.24, 128.16, 127.89, 127.69, 127.65, 126.64, 126.33, 126.31, 126.21, 121.95, 121.11, 120.74, 119.52, 115.12, 114.74, 114.68, 111.56, 110.21, 71.56, 71.06, 71.01, 70.86, 70.66, 70.60, 70.54, 70.43, 70.36, 70.18, 70.11, 70.08, 69.82, 69.51, 69.08, 68.20, 68.16, 68.09, 67.95, 67.84, 67.77, 48.91, 31.34, 31.32, 30.32, 25.60, 24.07, 19.24, 13.84 ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z$ [M+Cl]<sup>-</sup> 711.3301      berechnet: 711.3305

(gemessen mit *micrOTOF* von BRUKER)

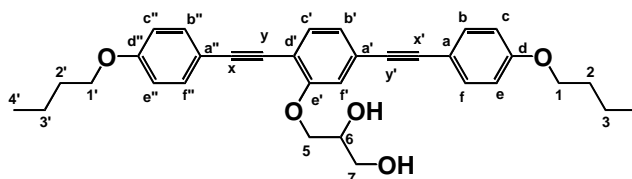
## 5.2.5 Das 2,5-Bis(4-alkyloxyphenylethynyl)benzol-Derivat E.0

### 1-(2,3-Dihydroxypropyloxy)-[2,5-bis(4-butyloxyphenylethynyl)phenyl-1-yloxy] [E.0]

Die Darstellung erfolgte nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften AAV 16 (SONOGASHIRA-Kupplung) und AAV 03(Entschützung des Diols mit PPTS).

Ansatz (AAV16):	1.0 g 4-(2,5-Dibromphenoxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan ( <b>32</b> ) (2.7 mmol) 1.2 g 4-Butyloxyphenylacetylen ( <b>30</b> ) (6.8 mmol) 0.4 g Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.4 mmol) 0.05 g CuI (0.03 mmol)
-----------------	--

	50 mL trockenes $\text{NEt}_3$
Ansatz (AAV 03):	Rohprodukt des ersten Schrittes
	50 mL THF/MeOH (V/V = 1/1)
	20 mg PPTS
Reinigung:	Die Reaktionsmischung des ersten Ansatzes wird filtriert und bis zur Trockene eingengt, anschließend direkt umgesetzt. Die abschließende Reinigung erfolgte nach der in AAV 03 b) beschriebenen Prozedur.
	Eluent $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 97/3 (V/V)
Ausbeute:	230 mg (18% d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Cr 137 N 145 Iso
Analytik:	$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_5$ $M_w = 512.64$ g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.50 - 7.40$  (m, 5H, Ar- $\text{H}^{b, f, b'', f'', c'}$ ), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{b'}$ ), 7.12 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar- $\text{H}^{f'}$ ), 7.03 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar- $\text{H}^{c, e}$ ), 6.91 - 6.83 (m, 2H, Ar- $\text{H}^{c'', e''}$ ), 4.28 - 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2^5$ ), 3.98 (2t,  $^3J = 6.5$ , 4H,  $\text{CH}_2^{1, 1'}$ ), 3.89 - 3.70 (m, 3H,  $\text{CH}^6$ ,  $\text{CH}_2^7$ ), 3.02 (sb, 1H,  $\text{C}^6\text{-OH}$ ), 2.44 (sb, 1H,  $\text{C}^7\text{-OH}$ ), 1.83 - 1.72 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{2, 2'}$ ), 1.55 - 1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{3, 3'}$ ), 0.98 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{4, 4'}$ ) ppm.

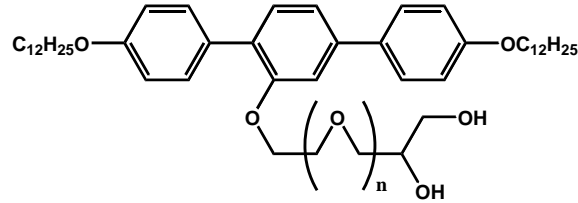
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 159.47$  ( $\text{C}^d$ ), 158.16 ( $\text{C}^{d''}$ ), 155.93 ( $\text{C}^{e'}$ ), 140.93 ( $\text{C}^{a'}$ ), 133.19 ( $\text{C}^a$ ), 130.82 ( $\text{C}^{c'}$ ), 130.57 ( $\text{C}^{b'', f''}$ ), 130.42 ( $\text{C}^{a''}$ ), 129.08 ( $\text{C}^{d'}$ ), 127.99 ( $\text{C}^{b, f}$ ), 119.64 ( $\text{C}^{b'}$ ), 114.78 ( $\text{C}^{c, e}$ ), 113.93 ( $\text{C}^{c'', e''}$ ), 111.62 ( $\text{C}^{f'}$ ), 95.75, 91.42, 87.68, 83.82 ( $\text{C}^{x, x', y, y'}$ ), 71.68 ( $\text{C}^5$ ), 69.60 ( $\text{C}^6$ ), 67.77, 67.76 ( $\text{C}^{1, 1'}$ ), 63.88 ( $\text{C}^7$ ), 31.21 ( $\text{C}^{2, 2'}$ ), 19.20 ( $\text{C}^{3, 3'}$ ), 13.81 ( $\text{C}^{4, 4'}$ ) ppm.

HR-ESI-MS:  $m/z[\text{M}+\text{H}]^+$  513.2617 berechnet: 513.2636

(gemessen mit *Orbitrap Fusion Tribrid* von THERMOFISCHER SCIENTIFIC)

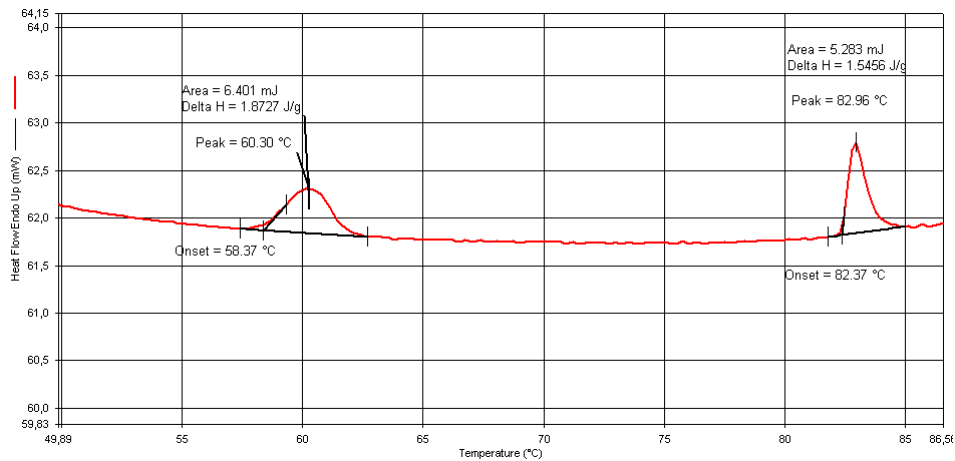
### 5.3 Ausgewählte DSC-Kurven

Repräsentativ sind im Folgenden die DSC-Heizkurven der Verbindungsreihe **A.12-n** (s. Abbildung A.1) aufgeführt.

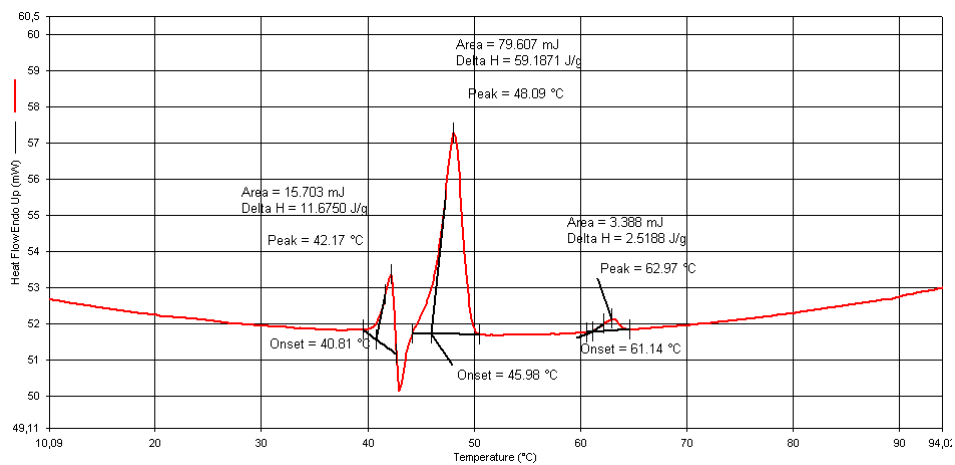


**Abbildung A.1:** Allgemeine Strukturformel der Verbindungsreihe **A.12-n**.

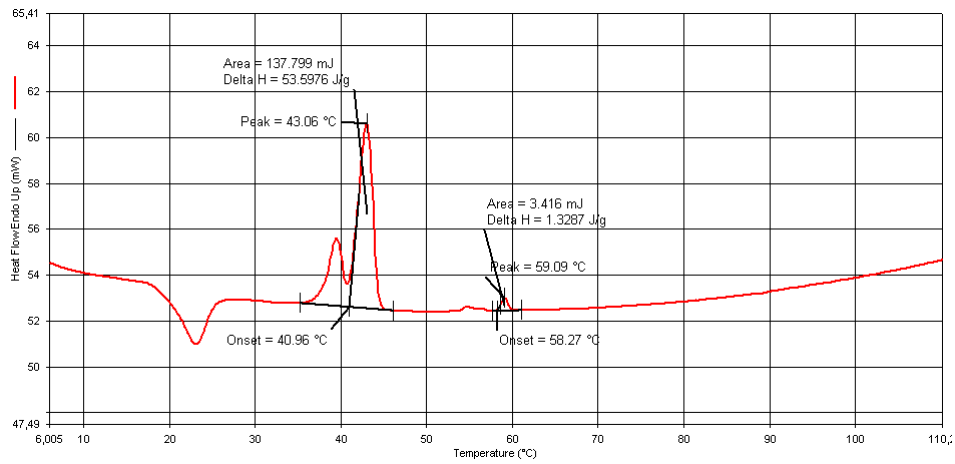
Die DSC-Daten (Heizen und Kühlen) aller in dieser Arbeit diskutierten Mesogene sind in den Tabellen 4.1, 4.9, 4.13 und 4.18 aufgelistet.



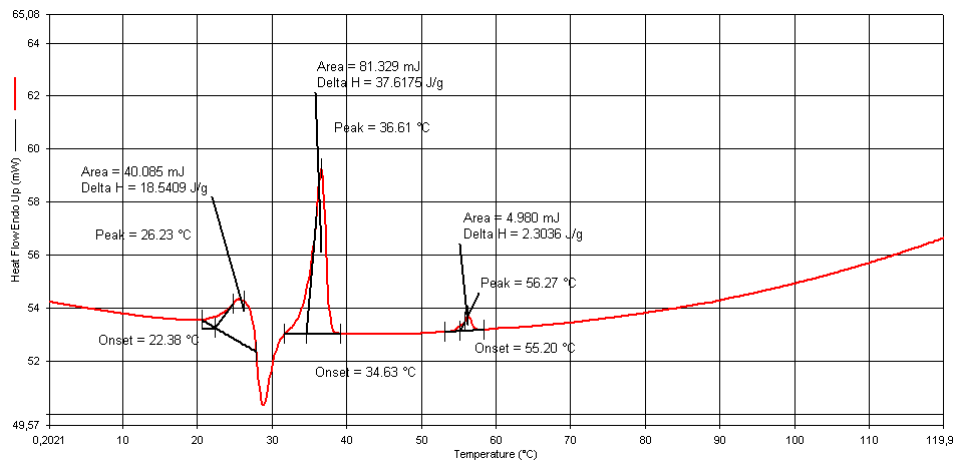
**Abbildung A.2:** DSC-Kurve (2. Heizkurve) der Verbindung **A.12-3** mit der Phasensequenz Cr 60 SmA 83 Iso (T/°C).



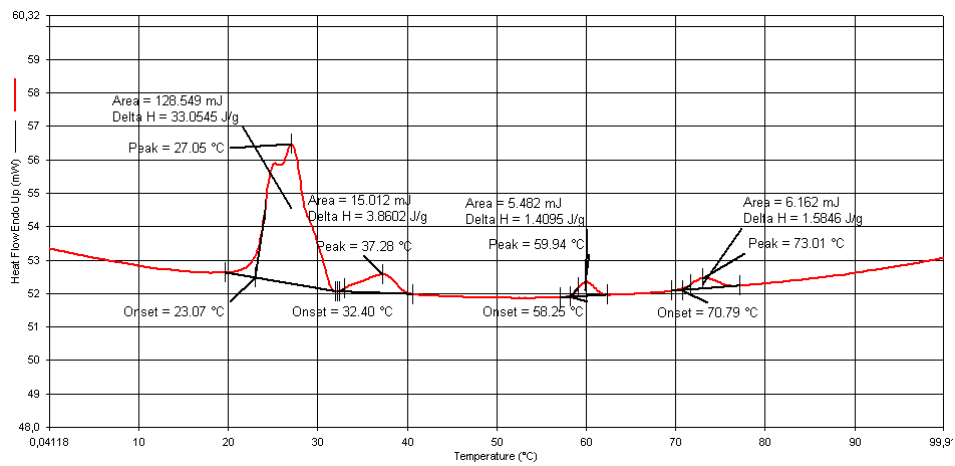
**Abbildung A.3:** DSC-Kurve (1. Heizkurve) der Verbindung **A.12-4** mit der Phasensequenz Cr1 42 Cr2 48 Col<sub>rec</sub> /p2gg 63 Iso (T/°C).



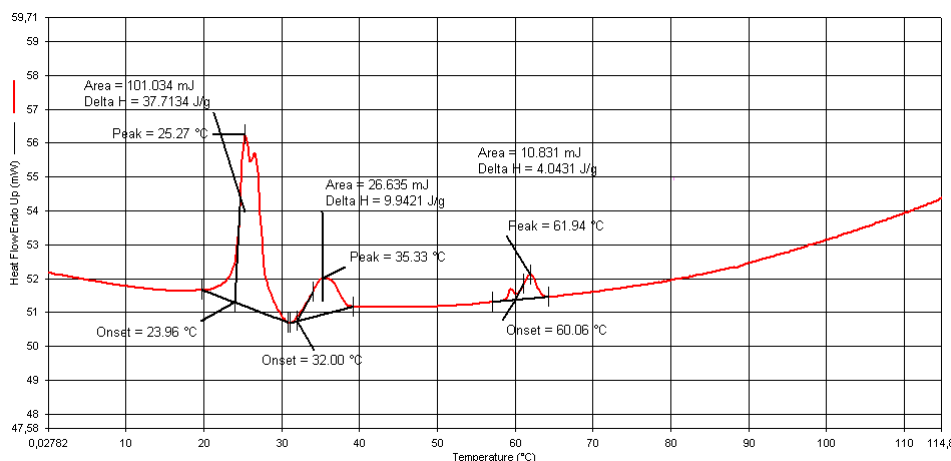
**Abbildung A.4:** DSC-Kurve (2. Heizkurve) der Verbindung **A.12-5** mit der Phasensequenz Cr 41 (p4qm+c2mm) 55 3D-Tet 59 Iso (T/°C).



**Abbildung A.5:** DSC-Kurve (3. Heizkurve) der Verbindung **A.12-6** mit der Phasensequenz Cr 37 Col<sub>squ</sub>/p4qm 56 Iso (T/°C).



**Abbildung A.6:** DSC-Kurve (3. Heizkurve) der Verbindung **A.12-7** mit der Phasensequenz Cr 27 M 37 Col<sub>squ</sub>/p4mm 60 M 73 Iso (T/°C).



**Abbildung A.7:** DSC-Kurve (3. Heizkurve) der Verbindung **A.12-8** mit der Phasensequenz Cr 25 M 35 Col<sub>sgu</sub>/p4mm 62 Iso (T/°C).

## 5.4 Synthese und Charakterisierung der Intermediate

### 5.4.1 Unpolare Molekülsegmente und dazugehörige Intermediate

#### Darstellung von Phenolen aus Anilinen (AAV 04)<sup>[58]</sup>

25.0 g (0.1 mol) 2,5-Dibromanilin werden mit dem gleichen Volumen Seesand vermischt und fein gemörsert. Das Gemisch wird anschließend mit Hilfe eines *KPG*-Rührers in 120 mL konzentrierter Schwefelsäure suspendiert, wobei die Temperatur der resultierenden Lösung unter 5 °C gehalten wird. Weitere 100 mL der konzentrierten Schwefelsäure werden auf dem Eisbad gekühlt, mit 7.6 g (0.11 mol) Natriumnitrit unter Rühren versetzt und anschließend über einen Tropftrichter langsam zur Reaktionsmischung gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden gerührt, wobei die Temperatur unter 5 °C gehalten wird. Im Anschluss erfolgt die Hydrolyse des gebildeten Diazoniumsalzes zum 2,5-Dibromphenol. Zur Reaktionsmischung werden 100 mL Wasser gegeben und die Lösung wird für etwa 1 Stunde im Rückfluß bis zum Abklingen der Stickstoff-Entwicklung gekocht. Das Produkt wird per Wasserdampfdestillation aus der Reaktionsmischung ausgetrieben und in 200 mL Diethylether aufgenommen. Die resultierende Lösung wird zweimal je 150 mL Wasser gewaschen und nach Trocknen über Natriumsulfat bis zur Trockene eingengt. Abschließend wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

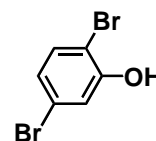
#### Einführung der Acetylschutzgruppe (AAV 05)<sup>[58]</sup>

0.1 mol des 2,5-Dibromphenols **1** werden in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 12.0 mL (0.12 mol, 12.2 g) Essigsäureanhydrid versetzt. Die eisgekühlte Lösung wird mit 16.6 mL (0.12 mol, 12.1 g) Triethylamin versetzt und über Nacht gerührt. Unter erneuter Kühlung werden 150 mL Wasser zugegeben und dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem bis zur Trockene eingengt wurde, wird chromatografisch an Kieselgel gereinigt und abschließend aus Ethanol umkristallisiert.

#### 5.4.1.1 2,5-Dibromphenol (1)<sup>[114]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 04.

Ansatz:	25.0 g 2,5-Dibromanilin (100 mmol)
	7.6 g Natriumnitrit (110 mmol)
	220 mL konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Reinigung:	Wasserdampfdestillation, Umkristallisation aus EtOH
Ausbeute:	15.9 g (63 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farblos charakteristisch riechender Feststoff
	Smp: 71 - 73 °C (Lit. <sup>[114]</sup> : 73 - 74°C)
Analytik:	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O M <sub>w</sub> = 251.90 g/mol



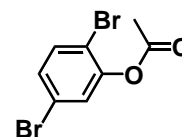
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.19 (d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 5.52 (s, 1H, Ar-OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.99, 132.80, 124.95, 122.16, 119.40, 109.05 ppm.

#### 5.4.1.2 2,5-Dibromphenylacetat (2)<sup>[58]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 05.

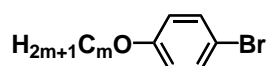
Ansatz:	15.9 g 2,5-Dibromphenol (1) (63 mmol)
	7.1 mL Essigsäureanhydrid (75 mmol, 7.7 g)
	10.5 mL Triethylamin (75 mmol, 7.7 g)
	80 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Reinigung:	Chromatografie (Eluent: CHCl <sub>3</sub> : n-Hexan 1:1 V/V), Umkristallisation aus EtOH
Ausbeute:	15.9 g (63 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farblos Feststoff Smp: 57 - 58 °C (Lit. <sup>[58]</sup> : 58 °C)
Analytik:	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O M <sub>w</sub> = 293.94g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 2.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 168.02, 148.83, 134.16, 130.46, 127.11, 121.17, 115.26, 20.67 ppm.

#### 5.4.1.3 Synthese der 1-Brom-4-Alkyloxybenzole (3.m)



#### WILLIAMSON-Veretherung – Variante 1 (AAV 06)<sup>[67]</sup>

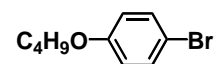
15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol, 1.2 eq), 72 mmol (1.0 eq) des entsprechenden *n*-Alkylbromids, 19.9 g Kaliumcarbonat (144 mmol, 2 eq) und eine Spatelspitze (ca. 20 mg) Kaliumiodid werden in 250 mL Acetonitril gelöst bzw. suspendiert und 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird das



Reaktionsgemisch in 400 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 200 mL 2M Natriumhydroxidlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat und Aktivkohlepellets (ca. 2 g) getrocknet. Einengen bis zur Trockene führt zum Rohprodukt, welches destillativ oder chromatografisch gereinigt wird.

### 1-Brom-4-butyloxybenzol (3.4)<sup>[115]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.



Ansatz: 15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)  
 9.9 g *n*-Butylbromid (72 mmol, 7.7 mL)  
 19.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (144 mmol)  
 20 mg KI (0.1 mmol)  
 250 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Überschüssiges *n*-Butylbromid wurde destillativ entfernt (Sdp: 102 °C), der Sumpf chromatografisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan).

Ausbeute: 13.2 g (81 % d. Theorie)

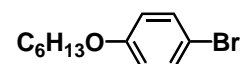
Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO M<sub>w</sub>= 229.11 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.44 - 7.32 (m, 2H, Ar-H), 6.84 - 6.72 (m, 2H, Ar-H), 3.92 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.70 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.16 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 1-Brom-4-hexyloxybenzol (3.6)<sup>[116]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.



Ansatz: 15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)  
 11.9 g *n*-Hexylbromid (72 mmol, 10.0 mL)  
 19.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (144 mmol)  
 20 mg KI (0.1 mmol)  
 250 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Destillation im Feinvakuum

Ausbeute: 14.7 g (80 % d. Theorie)

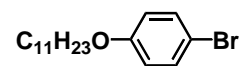
Eigenschaften: farbloses Öl, Sdp.: 110 - 115 °C / 5·10<sup>-2</sup> mbar (Lit.<sup>[116]</sup>: 140-143°C / 6.7 mbar)

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BrO M<sub>w</sub>= 257.17 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.41 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.82 - 6.73 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.79 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 - 1.26 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.96 - 0.82 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

1-Brom-4-undecyloxybenzol (3.11)<sup>[117]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.

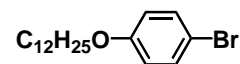


Ansatz:	15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)
	16.9 g <i>n</i> -Undecylbromid (72 mmol, 16.1 mL)
	19.9 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (144 mmol)
	20 mg KI (0.1 mmol)
	250 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent: <i>n</i> -Hexan), Umkristallisation aus MeOH
Ausbeute:	20.5 g (87 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Smp: 35 °C
Analytik:	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> BrO      M <sub>w</sub> = 327.30 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.43 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.82 - 6.71 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.69 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 - 1.17 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

1-Brom-4-dodecyloxybenzol (3.12)<sup>[118]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.



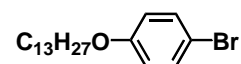
Ansatz:	15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)
	17.9 g <i>n</i> -Dodecylbromid (72 mmol, 17.3 mL)
	19.9 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (144 mmol)
	20 mg KI (0.1 mmol)
	250 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent: <i>n</i> -Hexan), Umkristallisation aus MeOH
Ausbeute:	20.1 g (82 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Smp: 36 - 37 °C (Lit. <sup>[118]</sup> : 38 °C)
Analytik:	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> BrO      M <sub>w</sub> = 341.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.42 - 7.31 (m, 2H, Ar-H), 6.84 - 6.70 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.69 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 - 1.18 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

1-Brom-4-tridecyloxybenzol (3.13)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.

Ansatz:	15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)
	19.0 g <i>n</i> -Tridecylbromid (72 mmol, 18.4 mL)
	19.9 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (144 mmol)
	20 mg KI (0.1 mmol)



250 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan), Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 21.7 g (85 % d. Theorie)

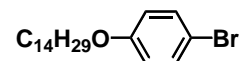
Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 43 - 44 °C

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>BrO M<sub>w</sub>= 355.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.40 - 7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.83 - 6.71 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.69 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.48 - 1.18 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 1-Brom-4-tetradecyloxybenzol (3.14)<sup>[119]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.



Ansatz: 15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)  
20.0 g *n*-Tetradecylbromid (72 mmol, 21.4 mL)  
19.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (144 mmol)  
20 mg KI (0.1 mmol)  
250 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan), Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 21.3 g (80 % d. Theorie)

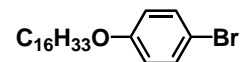
Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 46 - 47.5 °C

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BrO M<sub>w</sub>= 369.38 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.40 - 7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.83 - 6.70 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.68 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.49 - 1.17 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 1-Brom-4-hexadecyloxybenzol (3.16)<sup>[120]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.



Ansatz: 15.0 g 4-Bromphenol (87 mmol)  
22.0 g *n*-Hexadecylbromid (72 mmol, 22.0 mL)  
19.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (144 mmol)  
20 mg KI (0.1 mmol)  
250 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan), Umkristallisation aus MeOH

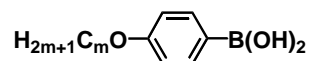
Ausbeute: 25.8 g (90 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 51 - 52 °C (Lit.<sup>[120]</sup>: 49 °C)

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>BrO M<sub>w</sub>= 397.43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.40 - 7.29 (m, 2H, Ar-H), 6.84 - 6.73 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.67 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.49 - 1.15 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.4.1.3 4-Alkyloxybenzolboronsäuren (4.m)

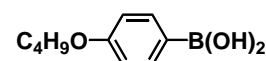


#### Darstellung von 4-Alkyloxybenzolboronsäuren (AAV 07)

1.0 eq des entsprechenden 1-Brom-4-alkyloxybenzols **3.m** werden in trockenem Tetrahydrofuran (300 mL je 0.1 mol Bromid) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es folgt die Zugabe von 1.6 eq einer 1.6M Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan, die resultierende Lösung wird für 20 Minuten bei -78 °C gerührt. Es folgt die Zugabe von 3.0 eq Borsäuretrimethylester und weiteres Rühren über Nacht, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird 10%-ige Salzsäure (100 mL je 0.1 mol Bromid) zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser/ Diethylether gegeben und die organische Phase extrahiert. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt per Flash-Chromatografie mit dem Eluenten Dichlormethan aufgereinigt und anschließend aus Toluol umkristallisiert.

#### 4-Butyloxybenzolboronsäure (4.4)<sup>[121]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 07.



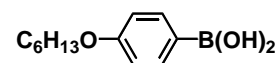
Ansatz:	22.9 g 1-Brom-4-butyloxybenzol (0.1 mol) 100 mL 1.6M Butyllithium in <i>n</i> -Hexan (0.16 mol) 31.2 g B(OMe) <sub>3</sub> (0.3 mol, 34.3 mL) 300 mL THF
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent: Dichlormethan), danach Umkristallisation aus Toluol
Ausbeute:	6.2 g (32 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, Smp: 108 - 110 °C
Analytik:	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> BO <sub>3</sub> M <sub>w</sub> = 194.04 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF-*d*<sup>8</sup>)  $\delta$  = 7.71 - 7.65 (m, 2H, Ar-H), 6.84 - 6.78 (m, 2H, Ar-H), 3.96 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.79 - 1.69 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57 - 1.43 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.97 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

4-Hexyloxybenzolboronsäure (4.6)<sup>[118]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 07.

Ansatz: 25.7 g 1-Brom-4-Butyloxybenzol (0.1 mol)  
 100 mL 1.6M Butyllithium in *n*-Hexan (0.16 mol)  
 31.2 g B(OMe)<sub>3</sub> (0.3 mol, 34.3 mL)  
 300 mL THF



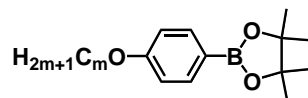
Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Dichlormethan), danach Umkristallisation aus Toluol

Ausbeute: 3.3 g (15 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff, Smp: 90 – 95 °C (Lit.<sup>[118]</sup>: 92 °C)

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 222.09 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.14 – 8.06 (m, 2H, Ar-H), 6.99 - 6.78 (m, 2H, Ar-H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.80 - 1.68 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55 - 1.22 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**5.4.1.4 Synthese der 4-Alkyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.m)**

Wie im Kapitel 2 (Synthese) beschrieben, wurden die gewünschten Verbindungen auf zwei Wegen dargestellt. Zum einen über die Veretherung von 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester, zum anderen über die Borylierung von bereits entsprechend derivatisierten 1-Brom-4-alkyloxybenzolen.

**Darstellung von Benzolboronsäurepinakolestern aus Benzolboronsäuren (AAV 08)**<sup>[58]</sup>

36 mmol (5.0 g, 1.0 eq) 4-Hydroxybenzolboronsäure und 40 mmol (4.7 g, 1.1 eq) Pinakol werden für etwa zwei Stunden in 100 mL Toluol im Rückfluß in einer DEAN-STARK-Apparatur erhitzt. Die Reaktion ist beendet, sobald keine weitere Wasserabscheidung mehr zu verzeichnen ist. Das abgekühlte Gemisch wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und anschließend per Flash-Chromatografie mit dem Eluenten Chloroform gereinigt. Die Darstellung der entsprechenden 4-Alkyloxy-Derivate erfolgt im Anschluss nach AAV 06.

**MIYAUURA-Borylierung von 1-Brom-4-alkyloxybenzolen (AAV 09)**<sup>[80]</sup>

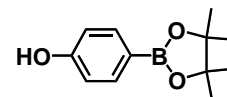
1.0 eq des entsprechenden 1-Brom-4-alkyloxybenzols werden in einer Argonatmosphäre mit 3 Mol-% [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloropalladium(II), 1.1 eq Bis(pinacolato)diboran und 3.0 eq Kaliumacetat versetzt und anschließend in entgastem *N,N*-Dimethylformamid (ca. 10 mL je 1 mmol 1-Brom-4-Alkyloxybenzol) bei 80°C für 10 Stunden gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird im Anschluß im Scheidetrichter mit 150 mL Diethylether und 250 mL Wasser versetzt, gut geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 150 mL

Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 150 mL gesättigter Lithiumchloridlösung und anschließend zweimal mit je 150 mL entionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung erfolgt über eine Flash-Chromatografie mit dem Eluenten Chloroform/*n*-Hexan (V/V = 1/1).

#### 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester (5)<sup>[122]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 08.

Ansatz: 5.0 g 4-Hydroxybenzolboronsäure (36 mmol)  
4.7 g Pinakol (40 mmol)  
100 mL Toluol



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform)

Ausbeute: 7.6 g (96 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 115 - 117 °C (Lit.<sup>[122]</sup>: 106 - 107 °C)

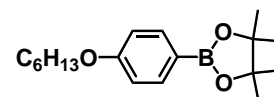
Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 220.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 5.22 (s, 1H, Ar-OH), 1.35 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Hexyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.6)<sup>[123]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.

Ansatz: 5.0 g 4-Hydroxybenzolboronsäurepinakolester (5) (23 mmol)  
4.2 g *n*-Hexylbromid (25 mmol, 3.5 mL)  
6.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 mmol)  
10 mg KI (0.05 mmol)  
100 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: Unumgesetztes *n*-Hexylbromid wurde destillativ entfernt, der Sumpf anschließend chromatografisch gereinigt, Eluent: Chloroform/*n*-Hexan (V/V = 1/1).

Ausbeute: 5.0 g (72 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp.: 42- 44 °C

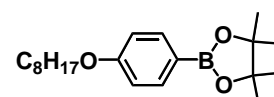
Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 304.23 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.76 - 7.71 (m, 2H, Ar-H), 6.91 - 6.85 (m, 2H, Ar-H), 4.00 - 3.94 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.82 - 1.73 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.49 - 1.25 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0.93 - 0.87 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Octyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.8)<sup>[124]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 7.5 g 1-Brom-4-octyloxybenzol (26 mmol)  
7.7 g KOAc (79 mmol)



7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
 570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
 200 mL DMF

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)

Ausbeute: 7.7 g (89 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 43 - 44 °C

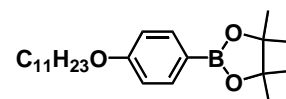
Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 332.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.78 - 7.71 (m, 2H, Ar-H), 6.93 - 6.83 (m, 2H, Ar-H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.67 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.21 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Undecyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.11)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 8.5 g 1-Brom-4-undecyloxybenzol (**3.11**) (26 mmol)  
 7.8 g KOAc (79 mmol)  
 7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
 570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
 200 mL DMF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)

Ausbeute: 8.3 g (85 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 49 - 52 °C

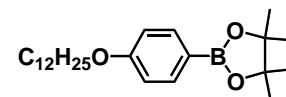
Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 374.36 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.77 - 7.67 (m, 2H, Ar-H), 6.95 - 6.82 (m, 2H, Ar-H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.69 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.19 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Dodecyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.12)<sup>[125]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 8.5 g 1-Brom-4-dodecyloxybenzol (**3.12**) (26 mmol)  
 7.8 g KOAc (79 mmol)  
 7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
 570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
 200 mL DMF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)

Ausbeute: 9.2 g (92 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 44 - 45 °C

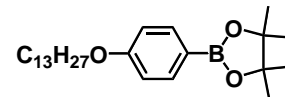
Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 388.39 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.78 - 7.68 (m, 2H, Ar-H), 6.95 - 6.83 (m, 2H, Ar-H), 3.97 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.70 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 - 1.19 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.94 - 0.80 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Tridecyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.13)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 8.9 g 1-Brom-4-tridecyloxybenzol (**3.13**) (25 mmol)  
7.8 g KOAc (80 mmol)  
7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
200 mL DMF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)

Ausbeute: 8.8 g (88 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 46 - 47 °C

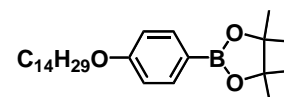
Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 402.42 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.77 - 7.68 (m, 2H, Ar-H), 6.91 - 6.85 (m, 2H, Ar-H), 3.98 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.71 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 - 1.22 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Tetradecyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.14)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.

Ansatz: 9.2 g 1-Brom-4-tetradecyloxybenzol (**3.14**) (25 mmol)  
7.8 g KOAc (79 mmol)  
7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
200 mL DMF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)

Ausbeute: 8.0 g (86 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 48 - 49 °C

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 416.44 g/mol

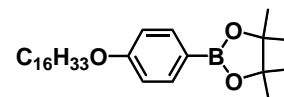
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.77 - 7.67 (m, 2H, Ar-H), 6.92 - 6.82 (m, 2H, Ar-H), 3.97 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.70 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 - 1.19 (m, 22H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Hexadecyloxybenzolboronsäurepinakolester (6.16)<sup>[126]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 10.



Ansatz: 10.0 g 1-Brom-4-hexadecyloxybenzol (**3.16**) (25mmol)  
 7.8 g KOAc (79 mmol)  
 7.2 g Bis(pinacolato)diboran (29 mmol)  
 570 mg Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.8 mmol)  
 200 mL DMF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: Chloroform/*n*-Hexan V/V = 1/1)  
 Ausbeute: 9.8 g (88 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloser Feststoff, Smp: 51 - 54 °C  
 Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>BO<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 374.36 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.77 - 7.69 (m, 2H, Ar-H), 6.95 - 6.82 (m, 2H, Ar-H), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.70 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.50 - 1.18 (m, 26H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.4.1.5 Synthese der 4,4''-Dialkyloxy-*p*-terphenyl-2'-ole (**7.m**)

##### SUZUKI -Kupplung (AAV 10)<sup>[58]</sup>

1 eq 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) wird mit 2.2 eq der entsprechenden Boronsäurekomponente **5.m** bzw. **6.m** in Tetrahydrofuran/Dimethoxyethan (1:1 V/V, 40 mL, je 1.0 g Dibromaren **2**) gelöst und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (40 mL je 1.0 g Dibromaren **2**) versetzt. Die resultierende Emulsion wird sorgfältig entgast und anschließend mit 6 Mol-% Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 8 Stunden im Rückfluß gerührt und im Anschluß ohne weitere Aufarbeitung der Entschützungsreaktion unterworfen.

##### Abspaltung der Acetylschutzgruppe (AAV 11)<sup>[70]</sup>

Die nach der AAV 10 erhaltene und abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 8.0 eq (bezogen auf das Dibromaren **2** aus AAV10) Natriumhydroxid, gelöst in Wasser (als 4M Lösung), versetzt, kurz aufgekocht und anschließend über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 150 mL Wasser gegeben, mit 10%iger Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden, je zweimal mit je 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung, sowie entionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung erfolgt über Umkristallisation aus einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol. Hierzu wird das Reaktionsgemisch vollständig in THF gelöst (ca. 20 mL je 2.0 g Feststoff) und anschließend soviel Methanol hinzugegeben, dass in der Siedehitze noch eine vollständige Löslichkeit zu verzeichnen ist.

#### 4,4''-Dibutyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.4**)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 1.5 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (5 mmol)

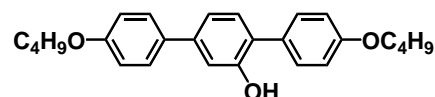
2.2 g 4-Butyloxybenzolboronsäure (**4.4**) (11 mmol)

340 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.3 mmol)

50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)

50 mL THF/DME (V/V = 1:1)

10 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH

Ausbeute: 1.3 g (68 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer kristalliner Feststoff, Iso 187 SmA 152 Cr

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 390.51 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.27 - 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.19 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.04 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.22 (sb, 1H, -OH), 4.06 - 3.95 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.75 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.56 - 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00 (td, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.6)<sup>[56]</sup>

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 5.0 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (17 mmol)

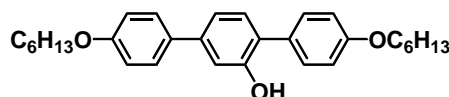
11.4 g 4-Hexyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.6**) (37 mmol)

1.2 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mmol)

100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)

120 mL THF/DME (V/V = 1:1)

35 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH

Ausbeute: 4.7 g (62 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Iso 185 SmA 150 Cr

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 446.62 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.27 - 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.19 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.05 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.22 (s, 1H, -OH), 4.05 - 3.97 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.32 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.96 - 0.88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

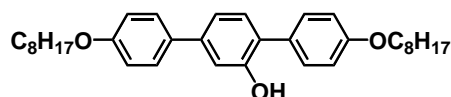
#### 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.8)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (3.4 mmol)

2.5 g 4-Octyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.8**) (7.5 mmol)

235 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 mmol)



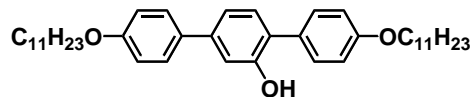
	40 mL ges. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung (aq)
	40 mL THF/DME (V/V = 1:1)
	6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)
Reinigung:	Umkristallisation aus THF/MeOH
Ausbeute:	1.3 g (75 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser kristalliner Feststoff, Iso 180 SmA 143 Cr
Analytik:	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> M <sub>w</sub> = 502.73 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.58 - 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.44 - 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.28- 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.20 - 7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.05 – 6.93 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, -OH), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J = 6.6, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.87 - 1.75 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.54 - 1.23 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.11)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz:	1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat ( <b>2</b> ) (3.4 mmol)
	2.8 g 4-Undecyloxybenzylboronsäurepinakolester ( <b>6.11</b> ) (7.5 mmol)
	235 mg Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.2 mmol)
	40 mL ges. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung (aq)
	40 mL THF/DME (V/V = 1:1)
	6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



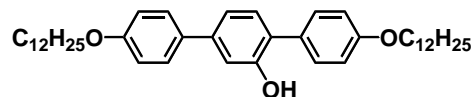
Reinigung:	Umkristallisation aus THF/MeOH
Ausbeute:	1.5 g (77 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloser kristalliner Feststoff, Iso 168 SmA 132 Cr
Analytik:	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> O <sub>3</sub> M <sub>w</sub> = 586.89 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.27- 7.23 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.19 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.05 – 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, -OH), 4.01 (2t, <sup>3</sup>J = 6.6, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.22 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.12)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz:	1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat ( <b>2</b> ) (3.4 mmol)
	2.9 g 4-Dodecyloxybenzylboronsäurepinakolester ( <b>6.12</b> ) (7.5 mmol)
	235 mg Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.2 mmol)
	40 mL ges. NaHCO <sub>3</sub> -Lösung (aq)
	40 mL THF/DME (V/V = 1:1)



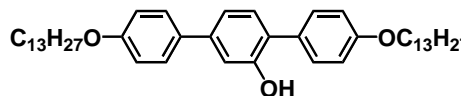
6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)  
 Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH  
 Ausbeute: 1.5 g (74 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Iso 163 SmA 127 Cr  
 Analytik:  $C_{42}H_{62}O_3$   $M_w = 614.94$  g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.57 - 7.51$  (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.28- 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.20 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.05 - 6.93 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, -OH), 4.00 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.22 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.13)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (3.4 mmol)  
 3.0 g 4-Tridecyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.13**) (7.5 mmol)  
 235 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 mmol)  
 40 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)  
 40 mL THF/DME (V/V = 1:1)  
 6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



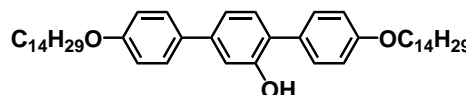
Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH  
 Ausbeute: 1.4 g (65 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Iso 156 SmA 121 Cr  
 Analytik:  $C_{44}H_{66}O_3$   $M_w = 642.99$  g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.57 - 7.53$  (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.28- 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.20 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.04 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, -OH), 4.01 (2t,  $^3J = 6.6$ , 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.87 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.22 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.14)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (3.4 mmol)  
 3.1 g 4-Tetradecyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.14**) (7.5 mmol)  
 235 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 mmol)  
 40 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)  
 40 mL THF/DME (V/V = 1:1)  
 6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH

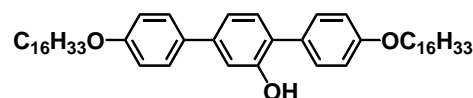
Ausbeute: 1.6 g (70 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: weißer kristalliner Feststoff, Iso 148 SmA 115 Cr  
 Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 671.05 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.42 - 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.27- 7.23 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.19 - 7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.05 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.22 (s, 1H, -OH), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J = 6.6, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 - 1.22 (m, 44H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (7.16)

Die Kupplung zum *p*-Terphenyl-Grundkörper erfolgte nach AAV 11, die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 1.0 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (3.4 mmol)  
 3.3 g 4-Hexadecyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.16**) (7.5 mmol)  
 235 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 mmol)  
 40 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)  
 40 mL THF/DME (V/V = 1:1)  
 6.3 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH  
 Ausbeute: 1.8 g (73 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Iso 138 SmA 112 Cr  
 Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 727.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.42 - 7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.27- 7.24 (m, 1H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 7.19 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 7.04 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, -OH), 4.00 (2t, <sup>3</sup>J = 7.9, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51 - 1.22 (m, 52H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### **5.4.1.6 Synthese von (E,E)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (10)**

Wie im Kapitel 2 (Synthese) beschrieben, stellen die Darstellung von funktionalisiertem Styrol und die anschließende Umsetzung mit einem Dibromaren in einer Heck-Reaktion die Schlüsselschritte zum Aufbau des verlängerten aromatischen Systems dar. Sie sind Inhalt der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschriften.

#### **WITTIG-Reaktion zur Darstellung von 4-Alkyloxystyrolen (AAV 12)<sup>[63]</sup>**

Eine Lösung des 4-Butyloxybenzaldehyds **8** (1.0 eq) in trockenem Tetrahydrofuran (200 mL je 0.1 mol Aldehyd) wird unter Argonatmosphäre zu einer Suspension aus Methyltriphenylphosphoniumbromid (1.3 eq) und Kalium-*tert*-Butanolat (1.3 eq) in trockenem Tetrahydrofuran (300 mL je 0.1 mol Aldehyd) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, bis dünnschicht-

chromatografisch ein vollständiger Umsatz des Aldehyds verzeichnet werden kann. Die Reaktionsmischung wird mit Methanol gequench und bis zur Trockene eingengt. Das resultierende Gemisch wird mit 250 mL Diethylether aufgeschlämmt und anschließend filtriert und das resultierende Filtrat bis zur Trockene eingengt. Die Reinigung erfolgt chromatografisch mit dem Eluenten *n*-Hexan/Chloroform (2:1 V/V) oder per Kugelrohrdestillation.

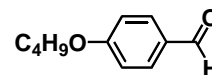
#### HECK-Reaktion zum Aufbau des (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (**10**) (AAV 13)<sup>[85]</sup>

1 eq 2,5-Dibromphenylacetat **2** wird mit 3.0 eq des entsprechenden 4-Alkyloxystyrols **9**, 2.5 eq Natriumcarbonat, 0.06 eq Palladiumacetat und 0.6 eq Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit unter einer Argonatmosphäre in *N,N*-Dimethylacetamid (5 mL je 1 mmol Dibromid) gelöst und für 20 Stunden bei 150°C gerührt. Die Entschützung und Aufarbeitung erfolgt analog der Darstellung der *p*-Terphen-2'-ole **7.m** nach AAV 12.

#### 4-Butyloxybenzaldehyd (**8**)<sup>[127]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 06.

Ansatz: 10.0 g 4-Hydroxybenzaldehyd (82 mmol)  
 9.4 g *n*-Butylbromid (68 mmol, 7.3 mL)  
 22.6 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (164 mmol)  
 20 mg KI (0.1 mmol)  
 250 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan/Chloroform V/V = 4:1)

Ausbeute: 13.3 g (91 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses, charakteristisch riechendes Öl

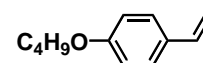
Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> M<sub>w</sub> = 178.23 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.87 (s, 1H, -CHO), 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.74 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.56 - 1.44 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4-Butyloxystyrol (**9**)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 13.

Ansatz: 3.5 g 4-Butyloxybenzaldehyd (20 mmol)  
 10.7 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (30 mmol)  
 3.4 g KO<sup>t</sup>Bu (30 mmol)  
 180 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 3.3 g (94 % d. Theorie)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O M<sub>w</sub> = 176.25 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.40 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.92 - 6.79 (m, 2H, Ar-H), 6.66 (dd,  $^3J$  = 17.6, 10.9 Hz, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.61 (d,  $^3J$  = 17.6 Hz, 1H), 5.12 (d,  $^3J$  = 11.7 Hz, 1H), 3.97 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.69 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57 - 1.43 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### (E,E)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (10)

Die Darstellung des Grundkörpers erfolgte nach AAV 14, die Entschützung der phenolischen Funktion direkt im Anschluß nach AAV 12.

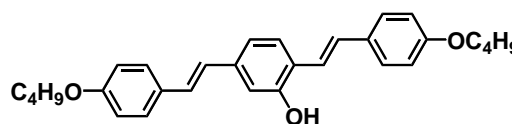
Ansatz: 2.0 g 4-Butyloxystyrol (**9**) (11 mmol)  
 1.1 g 2,5-Dibromphenylacetat (**2**) (3.8 mmol)  
 150 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.7 mmol)  
 4.2 g Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (7 mmol)  
 20 mL trockenes *N,N*-Dimethylacetamid  
 7.0 mL 4M NaOH-Lösung (aq)

Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH

Ausbeute: 720 mg (42 % d. Theorie)

Eigenschaften: leuchtend gelber Feststoff, Iso 240 N 231 Cr

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 442.59 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d^8$ )  $\delta$  = 7.49 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.45 - 7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1H, -CH=CH-Ar-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 7.11 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H, -CH=CH-Ar-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 7.03 (d,  $^3J$  = 16.4 Hz, 1H, H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>O-Ar-CH=CH-), 7.00 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (d,  $^3J$  = 16.5 Hz, 1H, H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>O-Ar-CH=CH-), 6.89 - 6.84 (m, 5H, Ar-H), 3.97 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 2.52 (sb, 1H, Ar-OH), 1.80 - 1.70 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### **5.4.1.7 Synthese von 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-ol (14)**

##### **Darstellung von Triflaten (AAV 14)<sup>[67]</sup>**

Eine Lösung des 3-Benzyloxy-4'-hexyloxybiphenyl-4-ols **11** (1.0 eq in trockenem Pyridin, 1 mL je mmol) wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 1.5 eq Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Die Temperatur wird nach Beendigung der Zugabe für weitere 10 Minuten bei 0 °C gehalten und dann über Nacht gerührt, wobei langsam eine Erwärmung auf Raumtemperatur stattfindet. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gründlich gewaschen – zweimal mit je 150 mL entionisiertem Wasser und je einmal mit 80 mL 10%iger Salzsäure, sowie 80 mL gesättigter Kochsalz-Lösung, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Die Reinigung erfolgt chromatografisch mit dem Eluenten Chloroform.

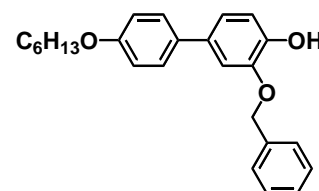
### Abspaltung der Benzylschutzgruppe – Variante 3 (AAV 15)<sup>[86]</sup>

Der entsprechende Benzylether wird in trockenem Methanol (50 mL je 5 mmol Benzylether) gelöst und mit dem gleichen Volumen Cyclohexen versetzt. Es folgt die Zugabe von 0.5 g PEARLMAN'S Catalyst und 0.2 g Palladium auf Aktivkohle und Erhitzen im Rückfluß bis dünnschichtchromatografisch kein Ausgangsstoff mehr feststellbar ist. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird über *Celite 545* filtriert und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol analog der symmetrischen Grundkörper (s. AAV 12) umkristallisiert.

### 3-Benzoyloxy-4'-hexyloxybiphenyl-4-ol (11)<sup>[67]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11, Die Entschützung der phenolischen Funktion erfolgte direkt im Anschluß nach AAV 12.

Ansatz: 2.0 g 2-Benzoyloxy-4-iodphenylacetat (5.4 mmol)  
 3.6 g 4-Hexyloxybenzylboronsäurepinakolester (**6.6**) (12 mmol)  
 375 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.3 mmol)  
 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)  
 50 mL THF/DME (V/V = 1:1)  
 10 mL 4M NaOH-Lösung (aq)



Reinigung: Umkristallisation aus Aceton  
 Ausbeute: 1.8 g (87 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloser Feststoff, 128 - 132 °C  
 Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 376.49 g/mol

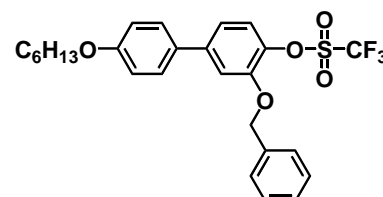
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.48 - 7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.2, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.90 (m, 3H, Ar-H), 5.62 (s, 1H, Ar-OH), 5.17 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.86 - 1.76 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.46 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.40 - 1.31 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 - 0.88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 3-Benzoyloxy-4'-hexyloxybiphenyl-4-yltrifluormethansulfonsäureester (12)<sup>[67]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 15.

Ansatz: 1.8 g 3-Benzoyloxy-4'-hexyloxybiphenyl-4-ol (**11**) (4.8 mmol)  
 2.0 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid (7.2 mmol, 1.2 mL)  
 5 mL trockenes Pyridin

Reinigung: Umkristallisation aus Aceton  
 Ausbeute: 2.4 g (98 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: gelbliches Öl



Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>F<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S M<sub>w</sub>= 508.55 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.51 - 7.46 (m, 2H, Ar-H), 7.44 - 7.38 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.26 (t, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.93 (m, 2H, Ar-H), 5.23 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.86 -



1.76 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.44 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.40 - 1.30 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.95 - 0.89 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -73.84 (s, 3F, -CF<sub>3</sub>) ppm.

#### 2'-Benzyloxy-4-hexyloxy-4''-hexadecyloxy-p-terphenyl (13)<sup>[67]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 11.

Ansatz: 2.4 g 3-Benzyloxy-4'-hexyloxybiphenyl-4-yltrifluormethansulfonsäure-ester (**12**) (4.7 mmol)

3.9 g 4-Hexadecyloxybenzolboronsäurepinakolester (**6.16**) (10 mmol)

325 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.3 mmol)

50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (aq)

50 mL THF/DME (V/V = 1:1)

Reinigung: Chromatografisch

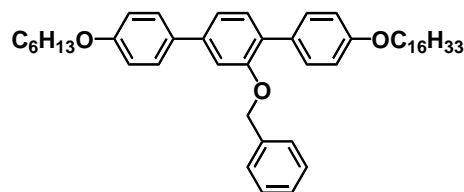
(Eluent: n-Hexan/Essigester V/V = 1:1)

Ausbeute: 2.4 g (76 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, 80 - 82 °C

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>64</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 677.01 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.58 - 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.40 - 7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.31 - 7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.24 - 7.18 (m, 2H, Ar-H), 6.99 - 6.93 (m, 4H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.04 - 3.97 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.53 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.40 - 1.27 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 - 0.85 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.



#### 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-p-terphenyl-2'-ol (14)<sup>[56]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 16.

Ansatz: 2.4 g 2'-Benzyloxy-4-hexyloxy-4''-hexadecyloxy-p-terphenyl (**13**) (3.5 mmol)

0.5 g PEARLMAN'S Catalyst (Pd(OH)<sub>2</sub>/C, 20% w/w (trocken), ca. 50% Wasser)

0.2 g Pd/C

50 mL trockenes Methanol

50 mL Cyclohexen

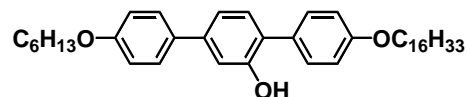
Reinigung: Umkristallisation aus THF/MeOH

Ausbeute: 2.0 g (97 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Iso 166 SmA 118 Cr

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub> = 586.89 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.58 - 7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.27 - 7.23 (m, 1H, Ar-H), überlagert durch LM-Signal), 7.20 - 7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.05 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 5.23 (s, 1H, Ar-



OH), 4.04 - 3.97 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>), 1.85 - 1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.52 - 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.40 - 1.20 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 - 0.85 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.4.1.8 Synthese von 4-Butyloxyphenylacetylen (32)

##### SONOGASHIRA-Kupplung (AAV 16)<sup>[66]</sup>

1.0 eq des entsprechenden Arylbromids und 1.2 eq der Acetylenkomponente werden unter Argonatmosphäre in 50 mL trockenem Triethylamin gelöst. Die resultierende Lösung wird sorgfältig entgast (min. 30 minütiges Durchleiten von Argon unter Rühren), anschließend mit 5 Mol-% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2 Mol-% Kupfer(I)iodid versetzt und schließlich für 7 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand in Diethylether und Wasser aufgenommen. Es folgt die dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 100 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit 150 mL gesättigter Kochsalz-Lösung, sowie 150 mL entionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und letztlich unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt chromatografisch oder destillativ.

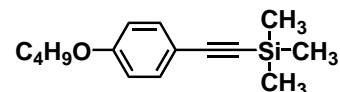
##### Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe (AAV 17)<sup>[69]</sup>

Zu einer Lösung des Trimethylsilylgeschützten Acetylen (1.0 eq) in einem Methanol/THF-Gemisch (V/V = 2:1) werden 1.5 eq Kaliumhydroxid gegeben. Die resultierende Suspension wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, ehe die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt wird. Die Reinigung erfolgt chromatografisch.

#### 4-Butyloxyphenylethynyltrimethylsilan (31)<sup>[128]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 17.

Ansatz: 4.0 g 1-Brom-4-Butyloxybenzol (**3.4**) (17 mmol)  
 2.5 g Trimethylsilylacetylen (26 mmol, 3.6 mL)  
 0.8 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.7 mmol)  
 0.1 g CuI (0.5 mmol)  
 50 mL trockenes NEt<sub>3</sub>



Reinigung: Destillation im Feinvakuum  
 Ausbeute: 2.8 g (67 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloses Öl, Sdp: 92 °C (8.6 · 10<sup>-2</sup> mbar)  
 Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>OSi M<sub>w</sub>= 246.42 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.21 - 7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.63 - 6.56 (m, 2H, Ar-H), 3.74 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.61 - 1.51 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34 - 1.24 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.78 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 0.04 (s, 9H, Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

4-Butyloxyphenylacetylen (32)<sup>[128]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 18.

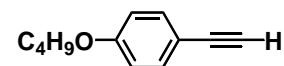
Ansatz: 2.8 g 4-Butyloxyphenylethynyltrimethylsilan (**31**) (11 mmol)  
1.0 g KOH (18 mmol)  
60 mL MeOH/THF (V/V = 1:1)

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: *n*-Hexan)

Ausbeute: 1.7 g (92 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

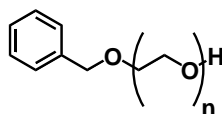
Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O M<sub>w</sub> = 174.24 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.43 - 7.36 (m, 2H, Ar-H), 6.84 - 6.77 (m, 2H, Ar-H), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 2.97 (s, 1H, ≡CH), 1.80 - 1.68 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.53 - 1.38 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

## 5.4.2 Polare Molekülsegmente und dazugehörige Intermediate

### 5.4.2.1 Oligoethylenglycol-monobenzylether (15.n)



#### Einführung der Benzylschutzgruppe (AAV 18)<sup>[58]</sup>

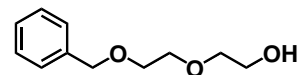
In mindestens<sup>qq</sup> 1 eq des entsprechenden Di-, Tri- bzw. Tetraethylenglycols werden 0.8 eq gemörsertes Natriumhydroxid gegeben und unter Wärmeeinwirkung vollständig gelöst. Bei 120 °C erfolgt die vorsichtige Zugabe von 0.8 eq Benzylbromid. Die Reaktionsmischung wird für 4 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt, nach dem Erkalten wird die Mischung in 400 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erst mit gesättigter Kochsalz-Lösung (200 mL) und anschließend mit entionisiertem Wasser (200 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das Rohprodukt wird destillativ im Feinvakuum gereinigt, wobei zuerst nicht umgesetztes Ethylenglycol und danach der gewünschte Monobenzylether übergeht.

<sup>qq</sup> Falls keine entsprechende Löslichkeit gegeben ist, kann das jeweilige Ethylenglycol auch im größeren Überschuß zugegeben werden. Dieses kann anschließend destillativ zurückgewonnen werden.

5-Benzylloxy-3-oxapentanol (15.2)<sup>[129]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 19.

Ansatz: 159.0 g Diethylenglycol (1.5 mol, 142 mL)  
 32.0 g Natriumhydroxid (0.8 mol)  
 136.8 g Benzylchlorid (0.8 mol, 95 mL)



Reinigung: Destillation im Feinvakuum

Ausbeute: 37.6 g (24 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

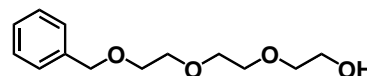
Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> M<sub>w</sub>= 196.24 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.37 - 7.15 (m, 5H, Ar-H), 4.57 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.72 - 3.58 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.74 (s, 1H, -OH) ppm.

8-Benzylloxy-3,6-dioxaoctanol (15.3)<sup>[129]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 19.

Ansatz: 150.2 g Triethylenglycol (1.0 mol, 134 mL)  
 32.0 g Natriumhydroxid (0.8 mol)  
 136.8 g Benzylchlorid (0.8 mol, 95 mL)



Reinigung: Destillation im Feinvakuum

Ausbeute: 53.7 g (28 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

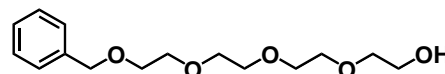
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> M<sub>w</sub>= 240.30 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.42 - 7.21 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.57 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.79 - 3.57 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.29 (sb, 1H, -OH) ppm.

11-Benzylloxy-3,6,9-trioxaundecanol (15.4)<sup>[129]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 19.

Ansatz: 194.2 g Tetraethylenglycol (1.0 mol, 173 mL)  
 32.0 g Natriumhydroxid (0.8 mol)  
 136.8 g Benzylchlorid (0.8 mol, 95 mL)



Reinigung: Kugelrohrdestillation

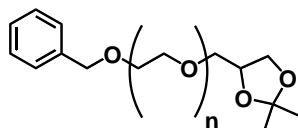
Ausbeute: 94.2 g (33 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl, Sdp: ca. 225 °C (2 · 10<sup>-3</sup> mbar) in der Kugelrohrdestille

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> M<sub>w</sub>= 284.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.39 - 7.19 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.57 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.77 - 3.56 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.46 (sb, 1H, -OH) ppm.

#### 5.4.2.2 (1,2-Isopropylidenglycerol-3-yl)ether der monobenzilylierten Oligoethylenglycole (16.n)



#### WILLIAMSON-Veretherung – Variante 3 (AAV 19)<sup>[87]</sup>

2.0 - 5.0 eq Natriumhydrid (60%ig mit Mineralöl) und katalytische Mengen [15]Krone-5 werden in trockenem Tetrahydrofuran unter Argonathmosphäre vorgelegt und tropfenweise mit 1.0 eq des entsprechenden Alkohols versetzt. Die Suspension wird ein bis zwei Stunden, mindestes jedoch bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, bei 40 - 50 °C gerührt. Im Anschluß erfolgt die Zugabe von 0.9 eq der Tosyl- bzw. Halogenkomponente, sowie katalytischen Mengen Kaliumiodid und [18]Krone-6. Die Reaktionsmischung wird für 10 - 20 Stunden im Rückfluß gerührt und im Anschluß mit Wasser gequencht. Nach Abkühlung erfolgt die dreimalige Extraktion mit je 75 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 mL 2M Natriumhydroxid-Lösung und anschließend zweimal mit je 100 mL entionisiertem Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Rohprodukt chromatografisch gereinigt werden. Als Eluent dienen hierbei Gemische aus Essigester und *n*-Hexan, wobei der Essigesteranteil mit zunehmender Anzahl an Ethylenoxideinheiten erhöht wird.

#### 4-(7-Benzylloxy-2,5-dioxaheptyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (16.2)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 20.

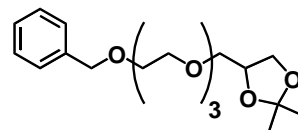
Ansatz:	5.0 g 5-Benzylloxy-3-oxapentanol ( <b>15.2</b> ) (26 mmol)	
	3.2g NaH (60% mit Mineralöl) (80 mmol)	
	100 mL THF	
	[15]Krone-5, [18]Krone-6, KI (jeweils katalytische Mengen)	
	6.7 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl- <i>p</i> -Toluolsulfonsäureester ( <b>18.0</b> ) (23 mmol)	
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent <i>n</i> -Hexan/EE, V/V = 14:1)	
Ausbeute:	5.6 g (78 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	farbloses Öl	
Analytik:	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	M <sub>w</sub> = 310.38 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.41 - 7.18 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.56 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.33 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.09 - 3.95 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.77 - 3.42 (m, 11H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

4-(10-Benzyloxy-2,5,8-trioxaundecanyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (16.3)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 20.

Ansatz: 5.0 g 8-Benzyloxy-3,6-dioxaoctanol (**15.3**) (21 mmol)  
 3.0 g NaH (60% mit Mineralöl) (75 mmol)  
 100 mL THF  
 [15]Krone-5, [18]Krone-6, KI (alle katalytisch)  
 5.3 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-Toluolsulfonsäureester (**18.0**) (19 mmol)



Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 9:1)

Ausbeute: 4.8 g (72 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

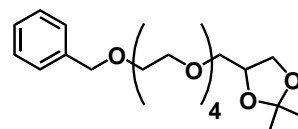
Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 354.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.42 - 7.20 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.57 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.33 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.09 - 3.97 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.79 - 3.42 (m, 15H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

4-(13-Benzyloxy-2,5,8,11-tetraoxatetradecanyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (16.4)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 20.

Ansatz: 5.0 g 11-Benzyloxy-3,6,9-trioxaundecanol (**15.4**) (18 mmol)  
 3.0 g NaH (60% mit Mineralöl) (75 mmol)  
 100 mL THF  
 [15]Krone-5, [18]Krone-6, KI (alle katalytisch)  
 4.5 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-Toluolsulfonsäureester (**18.0**) (16 mmol)



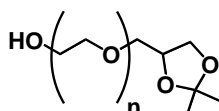
Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 5:1)

Ausbeute: 3.6 g (56 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub> = 398.49 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.40 - 7.21 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.56 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.32 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.09 - 3.99 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.80 - 3.41 (m, 19H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**5.4.2.3 (1,2-Isopropylidenglycerol-3-yl)ether der Oligoethylglycole (17.n)**

### **Abspaltung der Benzylschutzgruppe – Variante 1 (AAV 20)<sup>[43]</sup>**

1 eq der benzylgeschützten Verbindung wird in einem Drei-Hals-Kolben in trockenem Methanol gelöst und mit 300 mg Palladium auf Aktivkohle (5% w/w) versetzt. Alle Hälse werden mit Übergangsstücken (NS-Kern auf Schlaucholive, mit Hahn) versehen, wobei zwei der Anschlüsse mit wasserstoffbefüllten Gasblasen ausgestattet werden. Mit Hilfe des dritten freien Anschlusses als Abgasventil kann das Reaktionsgefäß vorsichtig gespült werden, um die für die Reaktion nötige Wasserstoffatmosphäre zu schaffen. Das Reaktionsgemisch wird für 12 - 48 Stunden stark gerührt und die Reaktion dünnschichtchromatografisch überwacht. Nachdem kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, wird das Gemisch über *Celite 545* filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt.

Sollte der Palladiumkatalysator herstellungsbedingt saure Eigenschaften aufweisen und so auch eine Abspaltung der Acetonidschutzgruppen verzeichnet werden, so muss die Prozedur dahingehend geändert werden, dass zuerst der Katalysator im Lösungsmittel vorgelegt wird und ein Tropfen trockenes Triethylamin zugegeben wird. Nach 15 minütigem Rühren kann die Zugabe der benzylgeschützten Komponente erfolgen und nach oben beschriebener Vorgehensweise weiter verfahren werden.

### **WILLIAMSON-Veretherung – Variante 4 (AAV 21)<sup>[67]</sup>**

Ein Überschuss ( $\geq 1.2$  eq) des entsprechenden Alkohols (bei unfunktionalisierten Ethylenglycolen, d.h.  $\alpha,\omega$ -Diolen,  $\geq 2.5$  eq) und katalytische Mengen [15]Krone-5 werden in trockenem Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre gelöst. Die resultierende Lösung wird portionsweise mit 1.0 eq elementarem Natrium versetzt und anschließend solange erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist und sämtliches Natrium gelöst wurde. Nach Abkühlung werden 1.0 eq des umzusetzenden Halogenids bzw. Tosylats, sowie katalytische Mengen Kaliumiodid und [18]Krone-6 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 8 - 18 Stunden im Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser gequenchet. Es folgt die dreimalige Extraktion mit je 100 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung und einmal mit 100 mL entionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt chromatografisch oder durch Kugelrohrdestillation.

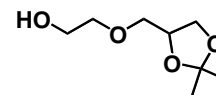
Bei höherer Anzahl an Ethylenoxideinheiten ( $\geq 7$ ) und somit steigender Hydrophilie des Zielmoleküls wird auf den Extraktionsschritt verzichtet. Das hier zur Kettenverlängerung eingesetzte Diethylenglycol (bzw. das zu bildende Alkoholat) wird im großen Überschuß eingesetzt ( $\geq 10$  eq Alkohol, sowie 5 eq Natrium) und nach beendeter Reaktion im Feinvakuum per Kugelrohrdestille entfernt. Das im Sumpf verbleibende Rohprodukt kann direkt weiter zum Tosylat umgesetzt werden (AAV 23) und ist als solches gut isolierbar.

### 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutanol (17.1)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 3.5 g 4-(2-Benzoyloxy-2-oxabutyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (13 mmol)

300 mg Pd/C (5% w/w)  
 100 mL trockenes MeOH  
 Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)  
 Ausbeute: 2.0 g (85 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> M<sub>w</sub>= 176.21 g/mol

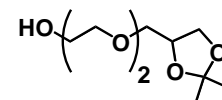


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.34 - 4.25 (m, 1H, -CH-), 4.11 - 4.01 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.77 - 3.50 (m, 7H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.25 (sb, 1H, -OH), 1.43 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptanol (17.2)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 5.6 g 4-(7-Benzyloxy-2,5-dioxaheptyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**16.2**) (18 mmol)  
 300 mg Pd/C (5% w/w)  
 100 mL trockenes MeOH  
 Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)  
 Ausbeute: 3.2 g (82 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> M<sub>w</sub>= 220.26 g/mol

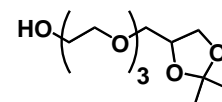


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.32 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.09 - 4.01 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.77 - 3.45 (m, 11H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.26 (sb, 1H, -OH), 1.42 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecanol(17.3)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 4.8 g 4-(10-Benzyloxy-2,5,8-trioxadecanyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**16.3**) (14 mmol)  
 300 mg Pd/C (5% w/w)  
 100 mL trockenes MeOH  
 Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)  
 Ausbeute: 3.0 g (84 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub>= 264.31 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.33 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.09 - 4.01 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.79 - 3.45 (m, 15H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.61 (sb, 1H, -OH), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.



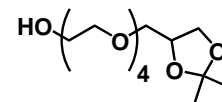
13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecanol (17.4)<sup>[113]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 3.6 g 4-(13-Benzyloxy-2,5,8,11-tetraoxatridecanyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan  
(**16.4**) (9 mmol)

300 mg Pd/C (5% w/w)

100 mL trockenes MeOH



Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)

Ausbeute: 2.5 g (90 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub> = 308.36 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.31 - 4.20 (m, 1H, -CH-), 4.10 - 4.01 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.80 - 3.42 (m, 19H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.36 (sb, 1H, -OH), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadecanol (17.5)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 10.0 g Pentaethylenglycol (42 mmol, 8.9 mL)

390 mg Na<sup>0</sup> (17 mmol)

100 mL THF

4.8 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat(**18.0**) (17 mmol)

[15]Krone-5, [18]Krone-6, KI (jeweils 20 mg)

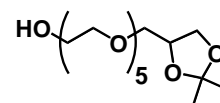
Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 4:1)

Ausbeute: 3.1 g (51 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub> = 352.41 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.31 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.08 - 4.00 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.76 - 3.45 (m, 23H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.33 (sb, 1H, -OH), 1.41 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecanol (17.6)

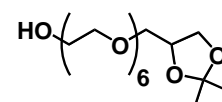
Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 10.0 g Hexaethylenglycol (35 mmol, 8.9 mL)

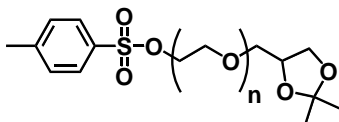
320 mg Na<sup>0</sup> (14 mmol)

100 mL THF

4.0 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat (**18.0**) (14 mmol)







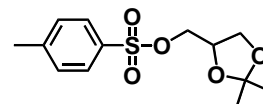
### Tosylierung – Variante 1 (AAV 22)<sup>[76]</sup>

1.0 eq des entsprechenden Alkohols werden in Tetrahydrofuran (100 mL je 0.2 mol Alkohol, mindestens jedoch 50 mL) je gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von  $\geq 3.0$  eq Natriumhydroxid, gelöst in Wasser (als 3M - 6M Lösung). Nach 30-minütigem Rühren werden 1.05 eq in Tetrahydrofuran gelöstes *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben und schließlich über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 100 mL gesättigter Kochsalz-Lösung und zweimal mit je 100 mL entionisiertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung erfolgt chromatografisch mit Gemischen aus Essigester und *n*-Hexan als Eluent, wobei mit zunehmender Anzahl an Ethylenoxideinheiten der Essigesteranteil erhöht wird bzw. bei  $\geq 5$  Ethylenoxideinheiten die isokratische Elution durch Gradientenelution ersetzt wird (EE/*n*-Hexan zu reinem THF).

### 1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat (18.0)<sup>[130]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 25.0 g ( $\pm$ )-2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (190 mmol, 23.5 mL)  
 15.0 g NaOH (0.6 mol), gelöst in 100 mL Wasser  
 100 mL THF  
 38.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (200 mmol),  
 gelöst in 100 mL THF



Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Hexan

Ausbeute: 46.0 g (85 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff, Smp.: 45 - 47 °C (Lit.<sup>[131]</sup>: 49 - 50 °C)

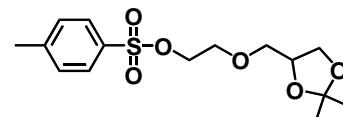
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S M<sub>w</sub>= 286.34 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.82 – 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.37 – 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.33 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.08 – 3.92 (m, 3H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.72 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.45 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-*p*-toluolsulfonat (18.1)<sup>[130]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 2.0 g 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutanol (**17.1**) (11 mmol)  
 1.7 g NaOH (43 mmol), gelöst in 20 mL Wasser  
 50 mL THF



2.3 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (12 mmol), gelöst in 10 mL THF

Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 2:1)

Ausbeute: 3.0 g (82 % d. Theorie)

Eigenschaften: leicht gelbliches Öl

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S M<sub>w</sub>= 330.40 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.82 – 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.37 – 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.30 - 4.19 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.13 (m, 2H, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.02 - 4.00 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.74 - 3.40 (m, 5H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.45 (s, 1H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl-*p*-toluolsulfonat (18.2)<sup>[130]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 3.2 g 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptanol (**17.2**) (15 mmol)

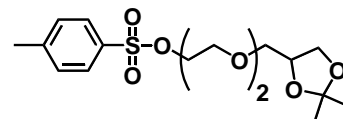
2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL

Wasser

50 mL THF

3.0 g *p*-

Toluolsulfonsäurechlorid (16 mmol), gelöst in 15 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 3:1)

Ausbeute: 4.3 g (77 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>S M<sub>w</sub>= 374.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.82 - 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.37 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 4.32 - 4.19 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.11 (m, 2H, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.06 - 3.97 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.75 - 3.41 (m, 9H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.44 (s, 1H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (18.3)<sup>[130]</sup>

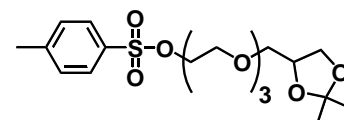
Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 3.0 g 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecanol (**17.3**) (11 mmol)

2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser

50 mL THF

2.3 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (12 mmol), gelöst in 15 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 3:1)

Ausbeute: 3.7 g (80 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S M<sub>w</sub>= 418.50 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.82 - 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.37 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 4.31 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.11 (m, 2H,  $-\text{SO}_3-\text{CH}_2-$ ), 4.08 - 4.00 (m, 1H,  $-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b-$ ), 3.72 - 3.43 (m, 13H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 2.44 (s, 1H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 1H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

### 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (18.4)<sup>[130]</sup>

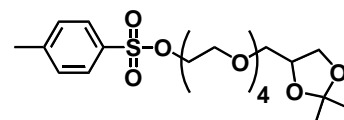
Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 2.5 g 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecanol (**17.4**) (8 mmol)

2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser

50 mL THF

1.6 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (12 mmol), gelöst in 12 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 4:1)

Ausbeute: 2.9 g (80 % d. Theorie)

Eigenschaften: leicht gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{S}$   $M_w = 462.55$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.81 - 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.36 - 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.31 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.11 (m, 2H,  $-\text{SO}_3-\text{CH}_2-$ ), 4.07 - 4.00 (m, 1H,  $-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b-$ ), 3.76 - 3.44 (m, 17H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 2.44 (s, 1H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 1H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

### 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadecyl-*p*-toluolsulfonat (18.5)

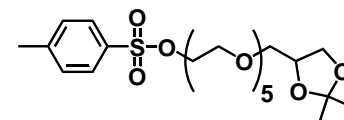
Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 3.1 g 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadecanol (**17.5**) (9 mmol)

2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser

50 mL THF

1.8 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (9.5 mmol), gelöst in 12 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 4:1, dann THF)

Ausbeute: 3.4 g (75 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

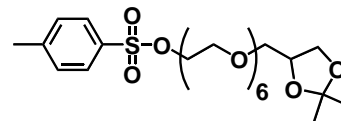
Analytik:  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}$   $M_w = 506.60$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.81 - 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.35 - 7.30 (m, 2H, Ar-H), 4.32 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.11 (m, 2H,  $-\text{SO}_3-\text{CH}_2-$ ), 4.07 - 3.99 (m, 1H,  $-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b-$ ), 3.75 - 3.44 (m, 21H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_a\text{H}_b$ ), 2.44 (s, 1H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 1H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl-*p*-toluolsulfonat (18.6)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 23.

Ansatz: 2.4 g 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecanol (**17.6**) (6 mmol)  
 2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser  
 50 mL THF  
 1.2 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (6.3 mmol), gelöst in 10 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 4:1, dann THF)

Ausbeute: 2.6 g (80 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>11</sub>S M<sub>w</sub>= 550.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.82 - 7.78 (m, 2H, Ar-H), 7.36 - 7.32 (m, 2H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.13 (m, 2H, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.08 - 4.01 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.77 - 3.45 (m, 25H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.45 (s, 1H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxadocosyl-*p*-toluolsulfonat (18.7)

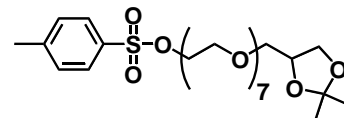
Die Darstellung erfolgte nach AAV 23. Das Edukt **17.7** wurde im vorherigen Reaktionsschritt nicht isoliert, die Reaktanden daher in ausreichend großem Überschuß eingesetzt.

Ansatz: 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaoxadocosanol (**17.7**)

2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser

50 mL THF

2.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (10 mmol), gelöst in 10 mL THF



Reinigung: Chromatografisch (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 4:1, dann THF)

Ausbeute: 1.8 g (74 % d. Theorie, bezogen auf 2 Reaktionsschritte)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>12</sub>S M<sub>w</sub>= 594.70 g/mol

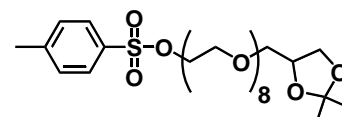
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.81 - 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.35 - 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.31 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.11 (m, 2H, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.08 - 3.99 (m, 1H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.75 - 3.54 (m, 29H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.44 (s, 1H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 1H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacosyl-*p*-toluolsulfonat (18.8)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 23. Das Edukt **17.8** wurde im vorherigen Reaktionsschritt nicht isoliert, die Reaktanden daher in ausreichend großem Überschuß eingesetzt.

Ansatz: 25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacosanol (**17.8**)

2.0 g NaOH (50 mmol), gelöst in 20 mL Wasser



	50 mL THF
	2.0 g <i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid (10 mmol), gelöst in 10 mL THF
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent: EE/ <i>n</i> -Hexan, V/V = 4:1, dann THF)
Ausbeute:	1.9 g (65 % d. Theorie, bezogen auf 2 Reaktionsschritte)
Eigenschaften:	farbloses Öl
Analytik:	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>13</sub> S                      M <sub>w</sub> = 638.75 g/mol
<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	δ = 7.81 - 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.36 - 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.31 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.11 (m, 2H, -SO <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -), 4.07 - 4.00 (m, 1H, -CH-CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> -), 3.75 - 3.54 (m, 33H, -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -, -O-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> ), 2.44 (s, 1H, Ar-CH <sub>3</sub> ), 1.41 (s, 1H, -CH <sub>3</sub> ), 1.35 (s, 3H, -CH <sub>3</sub> ) ppm.

#### 5.4.2.5 Synthese von 11-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (21)

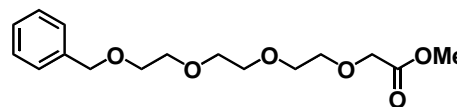
##### Tosylierung - Variante 2 (AAV 23)<sup>[58]</sup>

1 eq des entsprechenden Alkohols wird in trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 1.1 eq *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei sie langsam Raumtemperatur erreicht. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 mL 10%iger Salzsäure, einmal mit 100 mL entionisiertem Wasser und anschließend zweimal mit je 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Der Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Die weitere Reinigung erfolgt chromatografisch.

##### 11-Benzyloxy-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (19)<sup>[56]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 20.

Ansatz:	10.0 g 11-Benzyloxy-3,6,9-trioxaundecanol ( <b>15.4</b> ) (35 mmol)
	3.0 g NaH (60% mit Mineralöl) (75 mmol)
	100 mL CH <sub>3</sub> CN
	[18]Krone-6, KI (katalytisch)
	4.9 g 1-Chloressigsäuremethylester (45 mmol)



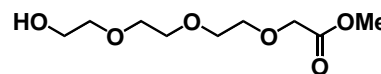
Reinigung:	Chromatografisch (Eluent <i>n</i> -Hexan/EE, V/V = 5:1)
Ausbeute:	3.4 g (31 % d. Theorie)
Eigenschaften:	farbloses Öl
Analytik:	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> M <sub>w</sub> = 312.36 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.33 - 7.23 (m, 5H, Ar-H, überlagert durch LM-Signal), 4.56 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.14 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 3.74 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.72 - 3.45 (m, 12H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ppm.

11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (20)<sup>[56]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 21.

Ansatz: 3.4 g 11-Benzyloxy-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**19**) (11 mmol)  
 300 mg Pd/C (5% w/w)  
 100 mL trockenes MeOH



Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 2:1)

Ausbeute: 1.6 g (67 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 222.24 g/mol

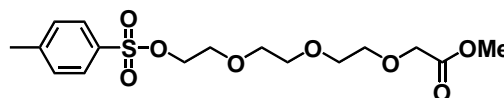
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.16 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 3.75 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.73 – 3.57 (m, 12H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2.52 (sb, 1H, -OH) ppm.

11-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (21)<sup>[56]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 24.

Ansatz: 1.6 g 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**20**) (7 mmol)  
 1.5 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (8 mmol)  
 30 mL trockenes Pyridin

Reinigung: Chromatografisch  
 (Eluent: EE/*n*-Hexan, V/V = 4:1)



Ausbeute: 1.3 g (48 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S M<sub>w</sub> = 376.42 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.81 - 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.35 - 7.31 (m, 2H, Ar-H), 4.18 - 4.12 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-COOMe, -SO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.77 – 3.62 (m, 13H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O, -CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 1H, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

**5.4.2.6 Synthese der Bausteine der lateralen Gruppen****Darstellung von Mesylaten (AAV 24)**<sup>[87]</sup>

1 eq des entsprechenden Alkohols wird in trockenem Toluol vorgelegt und mit 3 eq trockenem Triethylamin versetzt. Die resultierende Lösung wird auf 0 °C gekühlt, unter Rühren werden tropfenweise 2.5 eq Methansulfonylchlorid zugegeben und das Gemisch über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Reaktionsgemisch filtriert, das erhaltene Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedunstet.

**Darstellung von Aziden (AAV 25)**<sup>[87]</sup>

1 eq des entsprechenden Mesylates wird in trockenem *N,N*-Dimethylfomamid gelöst und unter Argonatmosphäre mit 3 eq Natriumazid versetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird für fünf



Stunden bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird die abgekühlte Reaktionsmischung filtriert, in Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sorgfältig mehrfach mit gesättigter Lithiumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bei einer Temperatur unter 40 °C bis zur Trockene eingeengt. Hierzu wird der Rotationsverdampfer mit einer geeigneten Schutzhaube versehen.

### Darstellung von Aminen (AAV 26)<sup>[87]</sup>

Analog zur AAV 21 (hydrogenolytische Debenzylierung) wird 1 eq des Azids in einem Drei-Hals-Kolben in trockenem Methanol gelöst und mit 300 mg Palladium auf Aktivkohle (5% w/w) versetzt. Alle Hälse werden mit Übergangsstücken (NS-Kern auf Schlaucholive, mit Hahn) versehen, wobei zwei der Anschlüsse mit wasserstoffbefüllten Gasblasen ausgestattet werden. Mit Hilfe des dritten freien Anschlusses als Abgasventil kann das Reaktionsgefäß vorsichtig gespült werden, um die für die Reaktion nötige Wasserstoffatmosphäre zu schaffen. Das Reaktionsgemisch wird für 12 - 48 Stunden stark gerührt und die Reaktion dünnschichtchromatografisch überwacht. Nachdem kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, wird das Gemisch über *Celite 545* filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Die Reinigung erfolgt chromatografisch mit dem Eluenten Essigester/*n*-Hexan (V/V = 3:1).

### Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung (AAV 27)<sup>[87,89]</sup>

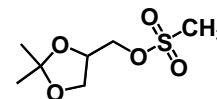
Die Ozonolyse wird in einer in der Literatur<sup>[89]</sup> beschriebenen Ozonierungsapparatur durchgeführt. 1 eq des entsprechenden Alkens wird in einer Mischung aus trockenem Methanol und trockenem Dichlormethan gelöst (V/V = 1:1,  $c_{\text{Alken}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und auf -78 °C gekühlt. Mit Ozon angereicherter Sauerstoff wird über ein mit einer Fritte versehenes Gaseinleitungsrohr unter Rühren durch die Lösung geleitet bis eine leicht blaue Verfärbung festzustellen ist. Es folgt das 5 - 10minütige Durchleiten von Sauerstoff um überschüssiges Ozon zu vertreiben und anschliessend die Zugabe von 10 eq Natriumborhydrid. Die resultierende Lösung wird über Nacht (12 - 18 Stunden) gerührt, wobei sie langsam Raumtemperatur annimmt. Im Anschluss erfolgt die vorsichtige (!) Zugabe gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, gefolgt von zweistündigem Rühren. Die entstandenen Phasen werden getrennt, wobei die wässrige Phase nochmals mit Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeengt. Bei Verwendung sauberer Ausgangsstoffe und Lösungsmittel liegt das Produkt in reiner Form vor und es ist keine weitere Reinigung erforderlich.

### 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethanolsulfonat (22)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 25.

Ansatz:                    10.0 g ( $\pm$ )-2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (76 mmol, 9.4 mL)  
                              25.0 mL trockenes  $\text{NET}_3$  (26.6 g, 260 mmol)  
                              21.8 g  $\text{MesCl}$  (190 mmol, 14.7 mL)  
                              200 mL trockenes Toluol

Ausbeute:                14.4 g (90 % d. Theorie)



Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik:  $C_7H_{14}O_5S$   $M_w = 210.25$  g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 4.41 - 4.32$  (m, 1H, -CH-), 4.25 - 4.08 (m, 3H, -CH- $CH_aH_b$ -, - $SO_3$ - $CH_2$ -), 3.84 - 3.76 (m, 1H, -CH- $CH_aH_b$ ), 3.06 (s, 3H, - $SO_3$ - $CH_3$ ), 1.44 (s, 3H, - $CH_3$ ), 1.36 (s, 3H, - $CH_3$ ) ppm.

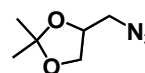
#### 4-Azidomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (23)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 26.

Ansatz: 5.0 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylmethansulfonat (**22**) (24 mmol)

4.6 g  $NaN_3$  (71 mmol)

100 mL trockenes DMF



Ausbeute: 3.6 g (97 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik:  $C_6H_{11}N_3O_2$   $M_w = 157.17$  g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 4.32 - 4.22$  (m, 1H, -CH-), 4.10 - 4.02 (m, 1H, -CH- $CH_aH_b$ -), 3.82 - 3.72 (m, 1H, -CH- $CH_aH_b$ ), 3.35 (m, 2H, - $CH_2$ - $N_3$ ), 1.47 (s, 3H, - $CH_3$ ), 1.37 (s, 3H, - $CH_3$ ) ppm.

#### 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylamin (24)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 27.

Ansatz: 3.6 g 4-Azidomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**23**) (23 mmol)

300 mg Pd/C (5% w/w)

100 mL trockenes MeOH

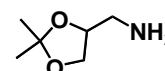
Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)

Ausbeute: 2.8 g (92 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik:  $C_6H_{13}NO_2$   $M_w = 131.17$  g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 4.28 - 4.17$  (m, 1H, -CH-), 4.17 - 3.99 (m, 1H, -CH- $CH_aH_b$ -), 3.70 - 3.63 (m, 1H, -CH- $CH_aH_b$ ), 2.79 - 2.73 (m, 2H, - $CH_2$ - $NH_2$ ), 1.60 (sb, 2H, - $NH_2$ ), 1.41 (s, 3H, - $CH_3$ ), 1.35 (s, 3H, - $CH_3$ ) ppm.



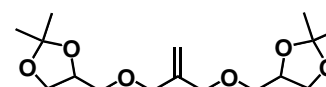
#### 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)-2-methylidenpropan (25)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 20.

Ansatz: 10.0 g ( $\pm$ )-2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (76 mmol, 9.4 mL)

8.0 g NaH (60% mit Mineralöl) (200 mmol)

100 mL  $CH_3CN$



[15]Krone-5, [18]Krone-6, KI (jeweils katalytische Mengen)

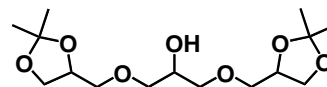
3.75 g Methallyldichlorid (30 mmol, 3.5 mL)

- Reinigung: niedermolekulare Verunreinigungen werden im Feinvakuum destillativ entfernt ( $T \leq 180^\circ\text{C}$ ,  $p \geq 1$  mbar), das Produkt wird aus dem verbleibenden Sumpf per Kugelrohrdestillation gewonnen ( $T = \text{ca. } 225^\circ\text{C}$ ,  $p = 8.0 \cdot 10^{-2}$  mbar)
- Ausbeute: 5.0 g (53 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloses Öl
- Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$   $M_w = 316.39$  g/mol
- $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 5.18$  (s, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 4.30 - 4.21 (m, 2H, - $\text{CH}$ -), 4.08 - 4.99 (m, 6H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ -, = $\text{C}(-\text{CH}_2-\text{O})_2$ ), 3.78- 3.70 (m, 2H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ ), 3.51 - 3.40 (m, 4H, - $\text{O-CH}_2-\text{CH}$ -), 1.41 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan-2-ol (26)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

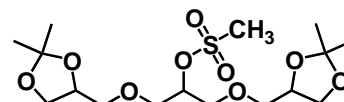
- Ansatz: 5.0 g 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)-2-methylidenpropan (**25**) (16 mmol)  
150 mL trockenes MeOH/ trockenes DCM (V/V = 1:1)  
 $\text{O}_3$  (erzeugt per Generator aus med. Sauerstoff)  
6.0 g  $\text{NaBH}_4$  (158 mmol)
- Ausbeute: 4.6 g (90 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloses viskoses Öl
- Analytik:  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7$   $M_w = 320.38$  g/mol
- $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 4.20 - 4.09$  (m, 2H, - $\text{CH}$ -), 3.98 - 3.92 (m, 2H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ -), 3.87 - 3.78 (m, 1H, > $\text{CH-OH}$ ), 3.63- 3.55 (m, 2H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ ), 3.49 - 3.33 (m, 8H, - $\text{CH}_2-\text{O-CH}_2-\text{CH}$ -), 2.93 (sb, 1H, - $\text{OH}$ ), 1.30 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ) ppm.



### 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propyl-2-methansulfonat (27)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 25.

- Ansatz: 4.6 g 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan-2-ol (**26**) (14 mmol)  
5.0 mL trockenes  $\text{NEt}_3$  (3.6 g, 36 mmol)  
3.5 g  $\text{MesCl}$  (30 mmol, 2.3 mL)  
75 mL trockenes Toluol
- Ausbeute: 4.8 g (86 % d. Theorie)
- Eigenschaften: farbloses Öl
- Analytik:  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}$   $M_w = 398.47$  g/mol
- $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 4.89 - 4.81$  (m, 1H, > $\text{CH-SO}_3\text{Me}$ ), 4.29 - 4.20 (m, 2H, - $\text{CH}$ -), 4.06 - 3.98 (m, 2H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ -), 3.79- 3.48 (m, 10H, - $\text{CH-CH}_a\text{H}_b$ -, - $\text{CH}_2-\text{O-CH}_2-\text{CH}$ -), 3.09 (s, 3H, - $\text{SO}_3\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ) ppm.



2-Azido-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (28)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 26.

Ansatz: 4.8 g 1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan-2-yl-methansulfonsäureester (**27**) (14 mmol)

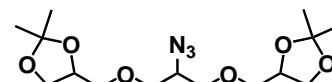
2.7 g NaN<sub>3</sub> (41 mmol)

100 mL trockenes DMF

Ausbeute: 4.4 g (91 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub>= 345.39 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.29 - 4.19 (m, 2H, -CH-), 4.06 - 3.99 (m, 2H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.79- 3.45 (m, 11H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH-, >CH-N<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

2-Amino-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (29)<sup>[90]</sup>

Die Darstellung erfolgte nach AAV 27.

Ansatz: 4.4 g 2-Azido-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (**28**) (13 mmol)

300 mg Pd/C (5% w/w)

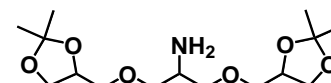
100 mL trockenes MeOH

Reinigung: Chromatografisch (Eluent *n*-Hexan/EE, V/V = 3:1)

Ausbeute: 2.9 g (71 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub> M<sub>w</sub>= 319.39 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.30 - 4.20 (m, 2H, -CH-), 4.04 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2, 6.5 Hz, 2H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-), 3.74- 3.35 (m, 10H, -CH-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH-), 3.25 - 3.16 (m, 1H, >CH-NH<sub>2</sub>), 2.34 (sb, 2H, -NH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

4-(2,5-Dibromphenyloxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (30)

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 2.0 g 2,5-Dibromphenol (**1**) (8.0 mmol)

2.0 g (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-Toluolsulfonsäureester (**18.0**) (7.0 mmol)

2.0 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14.4 mmol)

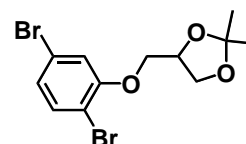
10 mg KI (0.05 mmol)

100 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: Flash-Chromatografie (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 2.3 g (79 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff, Smp.: 66 - 67 °C



Analytik:  $C_{12}H_{14}Br_2O_3$   $M_w = 366.05$  g/mol

$^1H$  NMR (400 MHz,  $cdCl_3$ )  $\delta = 7.36$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (dd,  $J = 8.4, 2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 4.38 (m, 1H, -CH-), 4.20 – 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 4.08- 3.99 (m, 2H, -CH-CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.4.3 Direkte Vorstufen der Polyphile - Acetonide und Carbonsäureester

#### WILLIAMSON-Veretherung – Variante 2 (AAV 28)<sup>[67]</sup>

150 mg des phenolischen Grundkörpers werden mit 100 mg ( $\geq 2.0$  eq) Kaliumcarbonat, einer katalytischen Menge Kaliumiodid (ca. 10 mg) und 1.5 eq des entsprechenden Tosylats in 50 mL trockenem Acetonitril gelöst und für 16 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 100 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend bis zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung erfolgt chromatografisch per MPLC mit dem Eluenten Chloroform.

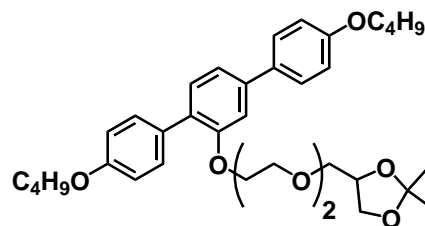
#### 5.4.3.1 Synthese der Acetonide a.m-n

#### 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-p-terphenyl

#### [a.4-2]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Dibutyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.4</b> ) (0.4 mmol)
	220 mg 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.2</b> ) (0.6 mmol)
	100 mg $K_2CO_3$ (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL $CH_3CN$
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	132 mg (58 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	$C_{36}H_{48}O_7$ $M_w = 592.76$ g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.58 - 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.86 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.05 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.74 - 3.41 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.72 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.58 - 1.51 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.99 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-*p*-terphenyl

**[a.4-3]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dibutyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.4**) (0.4 mmol)  
251 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.3**) (0.6 mmol)

100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

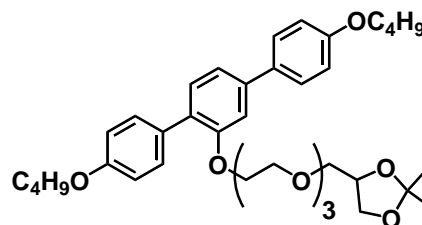
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 110 mg (43 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub> = 636.81 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.58 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.17 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.10 - 3.99 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.83 - 3.52 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.59 - 1.50 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.01 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dibutyloxy-*p*-terphenyl **[a.4-4]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dibutyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.4**) (0.4 mmol)  
278 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.6 mmol)

100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

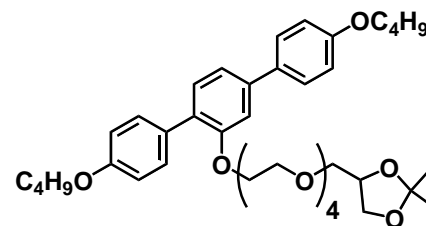
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 98 mg (36 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub> = 680.86 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.54 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.57 - 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.99 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2'-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)-4,4''-dihexyloxy-*p*-terphenyl [a.6-0]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

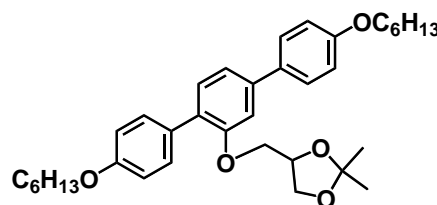
Ansatz: 180 mg 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.6**) (0.4 mmol)  
 172 mg 1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat (**18.0**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 151 mg (68 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> M<sub>w</sub> = 560.76 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.57 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d,  $^4J$  = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 4.42 - 4.34 (m, 1H, -CH-), 4.32 - 4.26 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH-), 4.08 - 3.71 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.52 - 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.40 - 1.24 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1.38 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabut-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-*p*-terphenyl [a.6-1]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

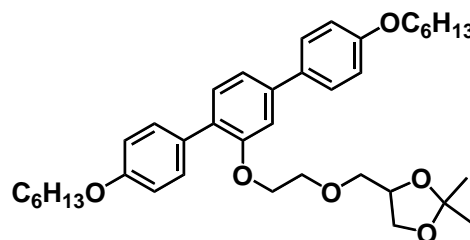
Ansatz: 180 mg 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.6**) (0.4 mmol)  
 200 mg 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-*p*-toluolsulfonat (**18.1**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 101 mg (42 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub> = 604.81 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.54 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 4.34 - 4.23 (m, 1H, -CH-

), 4.22 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.11 - 3.92 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.82 - 3.39 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.55 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.43 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.42 - 1.29 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1.37 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-*p*-terphenyl

**[a.6-2]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

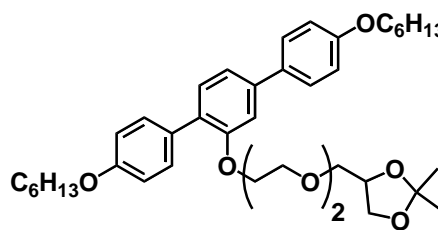
Ansatz: 180 mg 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.6**) (0.4 mmol)  
 225 mg 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl-*p*-toluolsulfonat (**18.2**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 130 mg (51 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub> = 648.86 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99- 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.28 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.11 - 3.91 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.73 - 3.43 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.38 - 1.30 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 - 0.88 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-*p*-terphenyl

**[a.6-3]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

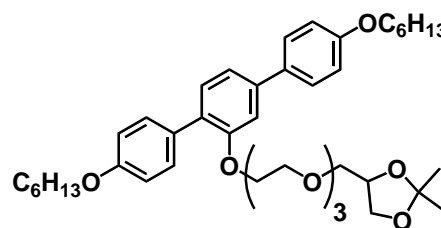
Ansatz: 180 mg 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.6**) (0.4 mmol)  
 250 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.3**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 150 mg (54 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub> = 692.92 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57- 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00- 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.24 (m, 1H, -CH-),



4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.98 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.76 - 3.44 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.54 - 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.44 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.40 - 1.33 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dihexyloxy-*p*-terphenyl [a.6-4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 180 mg 4,4''-Dihexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.6**) (0.4 mmol)  
 280 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

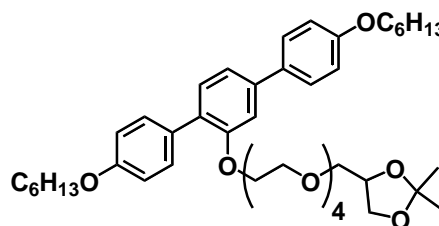
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 137 mg (31 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub> = 736.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57- 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00- 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.44 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.54 - 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.43 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.33 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.99 - 0.88 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-((2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-0]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 145 mg 1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat (**18.0**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

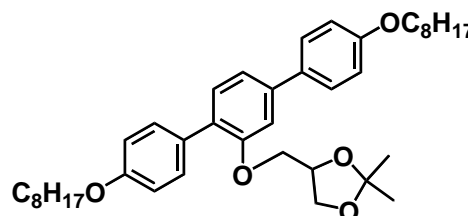
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 115 mg (62 % d. Theorie)

Eigenschaften: weißer Feststoff

Analytik: C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>5</sub> M<sub>w</sub> = 616.87 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.94 (m, 4H, Ar-H), 4.40 - 4.33 (m, 1H, -CH-), 4.32 - 4.26 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH-), 4.07 - 3.94 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m,



4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ), 1.52 - 1.42 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ), 1.40 - 1.24 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.40 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

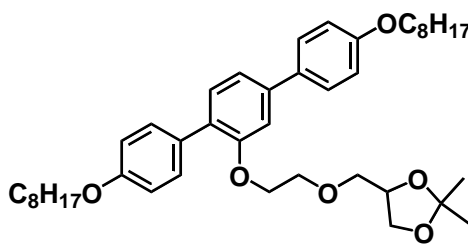
### 2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabut-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-1]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 170 mg 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-*p*-toluolsulfonat (**18.1**) (0.5 mmol)  
 100 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)  
 Ausbeute: 110 mg (55 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: weißer Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{O}_6$   $M_w = 660.92$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.54 - 7.50$  (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99- 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.35 - 4.24 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 4.22 - 4.12 (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4.12 - 3.94 (m, 6H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{CH-CH}_2-$ ), 3.81 - 3.38 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ), 1.83 - 1.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ), 1.53 - 1.45 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ), 1.39 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.42 - 1.23 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.37 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

### 2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-2]

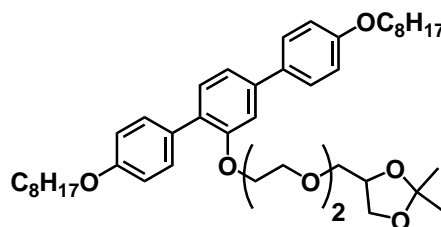
#### [a.8-2]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 190 mg 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl-*p*-toluolsulfonat (**18.2**) (0.5 mmol)  
 100 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)  
 Ausbeute: 102 mg (48 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_7$   $M_w = 704.97$  g/mol

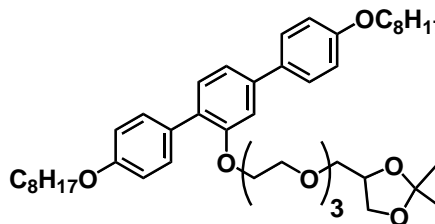


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.55 - 7.49$  (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.20 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 4.19 - 4.13 (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4.04 - 3.96 (m, 6H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{CH-CH}_2-$ ), 3.73 - 3.44 (m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ), 1.85 - 1.75 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ), 1.53 - 1.43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ), 1.40 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.38 - 1.22 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.34 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl  
**[a.8-3]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 210 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.3**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 74 mg (33 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

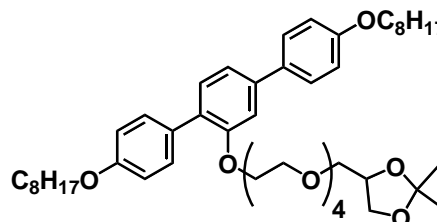
Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>68</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 749.02 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.06 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.47 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.51 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.44 - 1.23 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl **[a.8-4]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 230 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 83 mg (35 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

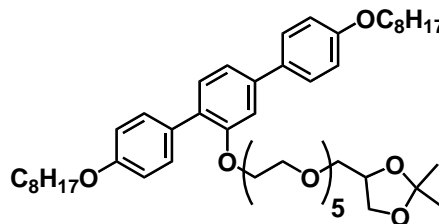
Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 793.08 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.77 - 3.41 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.42 - 1.23 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Dioctyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.8</b> ) (0.3 mmol)
	250 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.5</b> ) (0.5 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	103 mg (41 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> O <sub>10</sub> M <sub>w</sub> = 837.13 g/mol

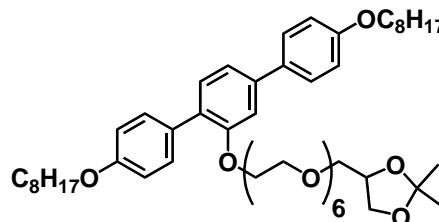


<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.25 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.18 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.06 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.46 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.57 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.44 - 1.19 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.00 - 0.87 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Dioctyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.8</b> ) (0.3 mmol)
	275 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nona-decyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.6</b> ) (0.5 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	79 mg (30 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>52</sub> H <sub>80</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 881.18 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.71 - 3.52 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.53 - 1.42 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.41 - 1.22 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-dioctyloxy-*p*-terphenyl [a.8-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

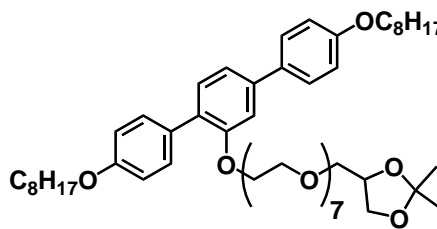
Ansatz: 150 mg 4,4''-Dioctyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.8**) (0.3 mmol)  
 300 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 120 mg (43 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>84</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 925.23  
 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.51 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.40 - 1.30 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl [a.10-2]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

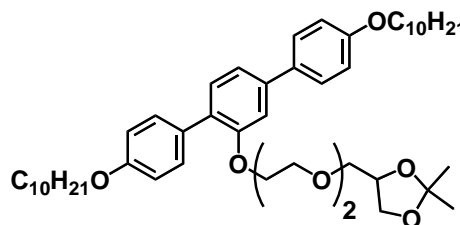
Ansatz: 120 mg 4,4''-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.10**) (0.2 mmol)  
 120 mg 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl-*p*-toluolsulfonat (**18.2**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 91 mg (60 % d. Theorie)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>O<sub>7</sub> M<sub>w</sub>= 761.08 g/mol

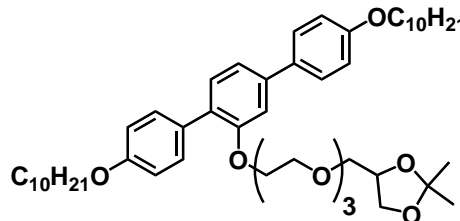


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.40 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.22 - 4.11 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.10 - 3.93 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.85 - 3.41 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.54 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.45 - 1.18 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl  
**[a.10-3]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	120 mg 4,4''-Didecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.10</b> ) (0.2 mmol)
	125 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.3</b> ) (0.3 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	94 mg (58 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> O <sub>8</sub> M <sub>w</sub> = 805.13 g/mol

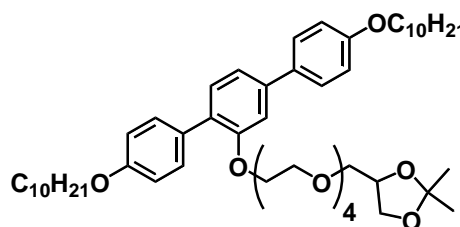


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.34 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.22 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.42 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.87 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.54 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.45 - 1.22 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl  
**[a.10-4]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

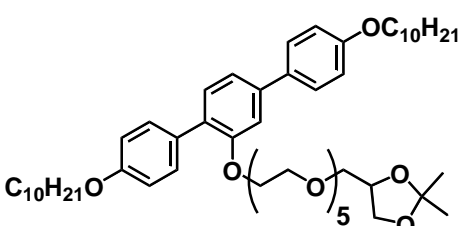
Ansatz:	120 mg 4,4''-Didecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.10</b> ) (0.2 mmol)
	140 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.4</b> ) (0.3 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	75 mg (44 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>52</sub> H <sub>80</sub> O <sub>9</sub> M <sub>w</sub> = 849.18 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.43 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.41 - 1.22 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl [a.10-5]

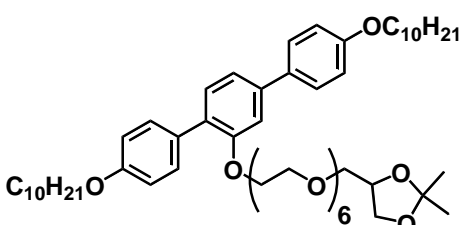
Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	120 mg 4,4''-Didecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.10</b> ) (0.2 mmol)	
	152 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.5</b> ) (0.3 mmol)	
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)	
	10 mg KI (0.05 mmol)	
	50 mL CH <sub>3</sub> CN	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	70 mg (39 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	gelbliches Öl	
Analytik:	C <sub>54</sub> H <sub>84</sub> O <sub>10</sub> M <sub>w</sub> = 893.23 g/mol	

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.47 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.42 - 1.24 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl [a.10-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	120 mg 4,4''-Didecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.10</b> ) (0.2 mmol)	
	165 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.6</b> ) (0.3 mmol)	
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)	
	10 mg KI (0.05 mmol)	
	50 mL CH <sub>3</sub> CN	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	69 mg (37 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	gelbliches Öl	
Analytik:	C <sub>56</sub> H <sub>88</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 937.29 g/mol	

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.16 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.55 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.54 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.42 - 1.22 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-didecyloxy-*p*-terphenyl [a.10-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

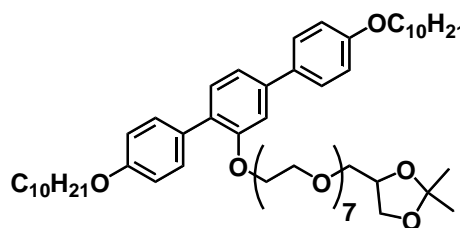
Ansatz: 120 mg 4,4''-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.10**) (0.2 mmol)  
 180 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 51 mg (26 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>92</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 981.34 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.54 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 1.42 - 1.20 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl [a.11-3]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

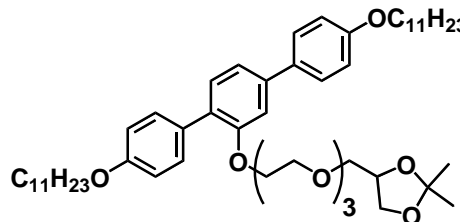
Ansatz: 150 mg 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.25 mmol)  
 170 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.3**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 60 mg (29 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 833.18 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.82 - 3.45 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.43 - 1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl [a.11-4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

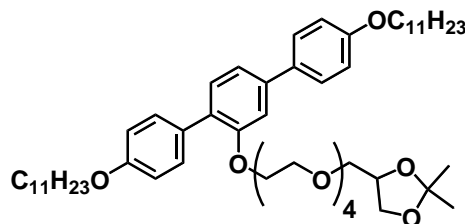
Ansatz: 150 mg 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.25 mmol)  
 185 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 94 mg (43 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>84</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 877.24 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.36 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.48 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.43 - 1.21 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl [a.11-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

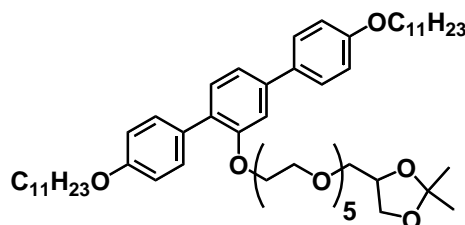
Ansatz: 150 mg 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.25 mmol)  
 203 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.5**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 106 mg (46 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>88</sub>O<sub>10</sub> M<sub>w</sub>= 921.29 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.36 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.81 - 3.43 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.51 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.43 - 1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl [a.11-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

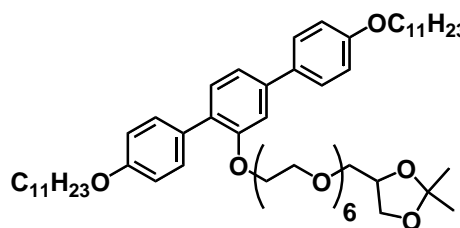
Ansatz: 150 mg 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.25 mmol)  
 220 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.6**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 122 mg (51 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>92</sub>O<sub>11</sub> M<sub>w</sub> = 965.34 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.36 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.83 - 3.45 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.51 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.40 - 1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl [a.11-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

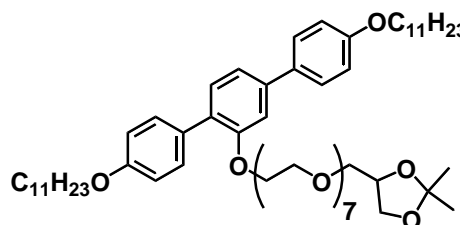
Ansatz: 150 mg 4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.25 mmol)  
 240 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 68 mg (27 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>96</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub> = 1009.39 g/mol

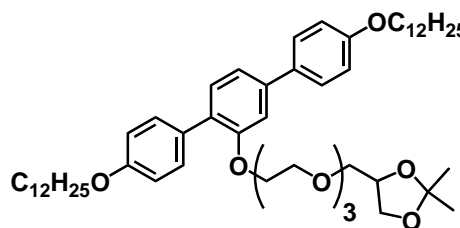


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.36 - 7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.47 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.51 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.44 - 1.23 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl  
**[a.12-3]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.12</b> ) (0.25 mmol)
	170 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat säureester ( <b>18.3</b> ) (0.4 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	114 mg (53 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>54</sub> H <sub>84</sub> O <sub>8</sub> M <sub>w</sub> = 861.24 g/mol

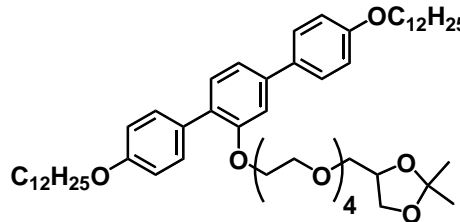


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.46 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.44 - 1.22 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl  
**[a.12-4]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.12</b> ) (0.25 mmol)
	185 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.4</b> ) (0.4 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	72 mg (32% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>56</sub> H <sub>88</sub> O <sub>9</sub> M <sub>w</sub> = 905.29 g/mol

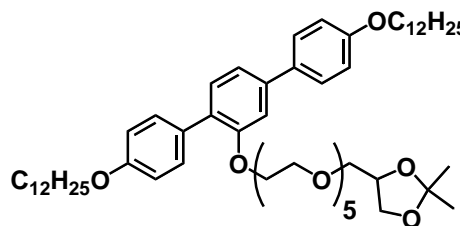


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.93 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.49 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.53 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.43 - 1.19 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl [a.12-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.12</b> ) (0.25 mmol)
	200 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxa-hexadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.5</b> ) (0.4 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	118 mg (50% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>58</sub> H <sub>92</sub> O <sub>10</sub> M <sub>w</sub> = 949.34 g/mol

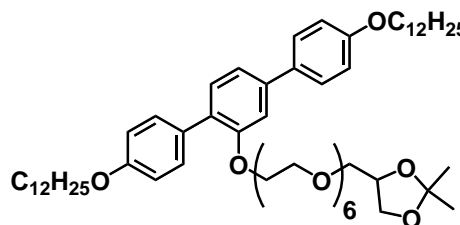


<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.23 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.10 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.51 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.79 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.53 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.44 - 1.23 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nonadec-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl [a.12-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.12</b> ) (0.25 mmol)
	220 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxa-nona-decyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.6</b> ) (0.4 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	154 mg (62% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>60</sub> H <sub>96</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 993.39 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.16 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.56 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.79 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.52 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.43 - 1.21 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-hepta-oxa-docos-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl [a.12-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.12**) (0.25 mmol)  
 240 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-hepta-oxa-docosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

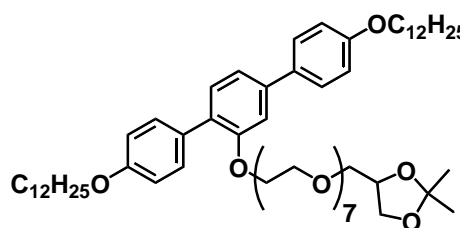
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 125 mg (48% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>100</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1037.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.77 - 3.53 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.41 - 1.22 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octa-oxapentacos-1-yloxy]-4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl [a.12-8]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 150 mg 4,4''-Didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.12**) (0.25 mmol)  
 256 mg 25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octa-oxa-pentacosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.8**) (0.4 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

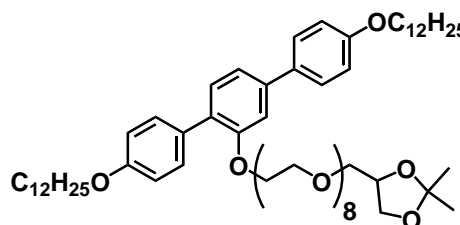
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 119 mg (44% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>104</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1081.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.82 - 3.45 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.45 - 1.18 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl [a.13-4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV28.

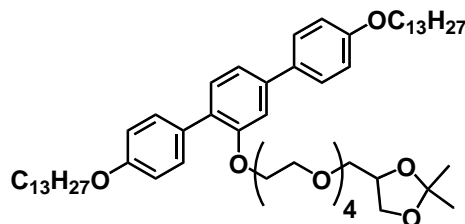
Ansatz: 130 mg 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.13**) (0.2 mmol)  
 140 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 114 mg (61% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>58</sub>H<sub>92</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 933.34 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.81 - 3.43 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.54 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.46 - 1.18 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl [a.13-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

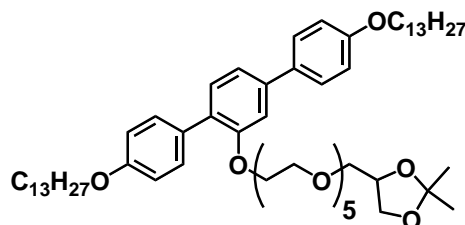
Ansatz: 130 mg 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.13**) (0.2 mmol)  
 152 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.5**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 124 mg (64% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>96</sub>O<sub>10</sub> M<sub>w</sub>= 977.39 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.77 - 3.51 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.51 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.45 - 1.20 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl [a.13-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 130 mg 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.13**) (0.2 mmol)  
 165 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.6**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

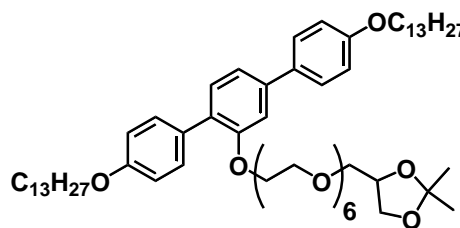
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 120 mg (59% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>100</sub>O<sub>11</sub> M<sub>w</sub>= 1021.45 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.51 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.51 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.22 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl [a.13-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 130 mg 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.13**) (0.2 mmol)  
 180 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

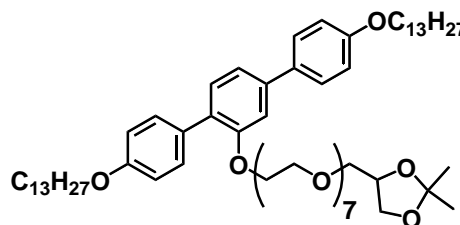
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 89 mg (42% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>104</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1065.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.78 - 3.55 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.22 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacos-1-yloxy]-4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl [a.13-8]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

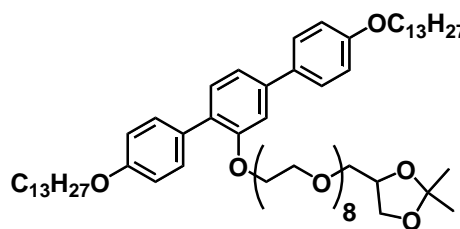
Ansatz: 130 mg 4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.13**) (0.2 mmol)  
 190 mg 25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.8**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 102 mg (45% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>108</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1109.55 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.16 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.98 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.77 - 3.52 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.22 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-*p*-terphenyl [a.14-4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

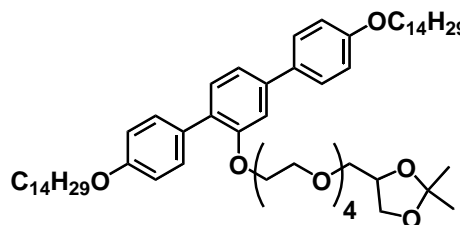
Ansatz: 150 mg 4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.14**) (0.2 mmol)  
 150 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 93 mg (48% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>96</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 961.36 g/mol



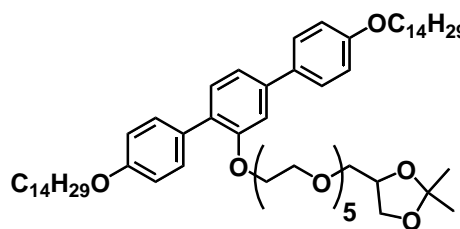
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.11 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.06 - 3.94 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.44 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.43 - 1.21 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-*p*-terphenyl [a.14-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Ditetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.14</b> ) (0.2 mmol)
	152 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.5</b> ) (0.3 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	104 mg (51% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>62</sub> H <sub>100</sub> O <sub>10</sub> M <sub>w</sub> = 1005.45 g/mol

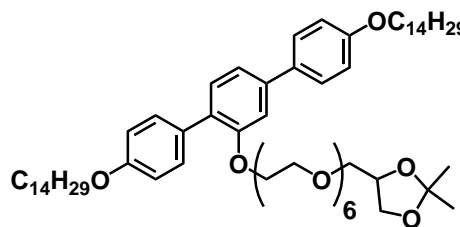


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.11 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.47 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.52 - 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.40 - 1.20 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4,4''-ditetradecyloxy-*p*-terphenyl [a.14-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	150 mg 4,4''-Ditetradecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.14</b> ) (0.2 mmol)
	166 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.6</b> ) (0.3 mmol)
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)
	10 mg KI (0.05 mmol)
	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	98 mg (47% d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>64</sub> H <sub>104</sub> O <sub>11</sub> M <sub>w</sub> = 1049.50 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.77 - 3.45 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.53 - 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.22 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaosa-docos-1-yloxy]-4,4''-ditetra-decyloxy-*p*-terphenyl [a.14-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

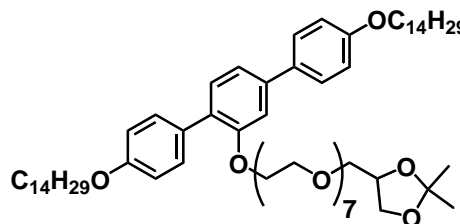
Ansatz: 150 mg 4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.14**) (0.2 mmol)  
 178 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaosa-docosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 70 mg (32% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>108</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1093.55 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.39 - 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.92 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.17 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.05 - 3.97 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.74 - 3.59 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.88 - 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.53 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.45 - 1.20 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaopentacos-1-yloxy]-4,4''-ditetra-decyloxy-*p*-terphenyl [a.14-8]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

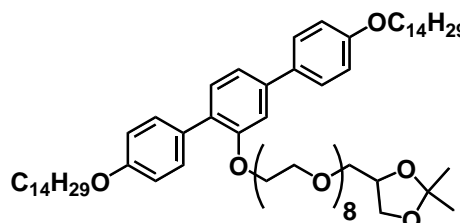
Ansatz: 150 mg 4,4''-Ditetradecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.14**) (0.2 mmol)  
 192 mg 25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaopentacosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.8**) (0.3 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 86 mg (38% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1137.64 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.39 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.53 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.39 - 1.21 (m, 40H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-*p*-terphenyl [a.16-4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.16**) (0.17 mmol)  
116 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.25 mmol)

100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

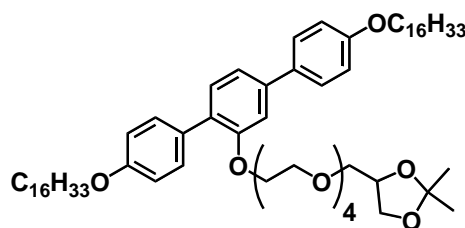
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 88 mg (51% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>104</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 1017.5 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.10 - 3.94 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.44 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.43 - 1.20 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadec-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-*p*-terphenyl [a.16-5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.16**) (0.17 mmol)

125 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahehexadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.5**) (0.25 mmol)

100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

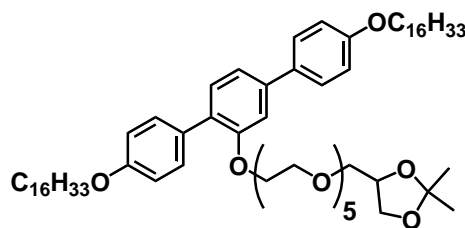
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 67 mg (37% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>108</sub>O<sub>10</sub> M<sub>w</sub>= 1061.55 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.59 - 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.21 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.41 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.43 - 1.19 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-*p*-terphenyl [a.16-6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.16**) (0.17 mmol)  
 140 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.6**) (0.25 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

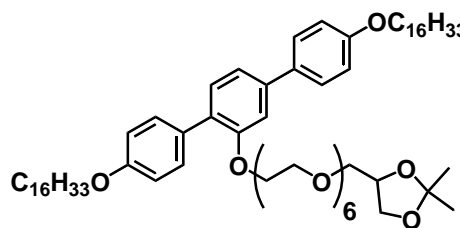
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 115 mg (61% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>112</sub>O<sub>11</sub> M<sub>w</sub>= 1105.61 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.34 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.94 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.79 - 3.42 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), 1.51 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.40 - 1.16 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4,4''-dihexadecyloxy-*p*-terphenyl [a.16-7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.16**) (0.17 mmol)  
 150 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.25 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

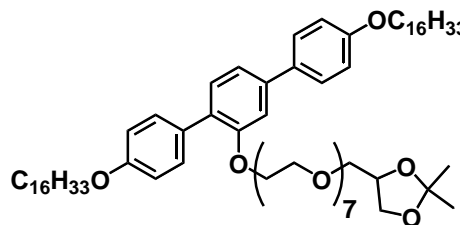
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 126 mg (65% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>116</sub>O<sub>12</sub> M<sub>w</sub>= 1149.66 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.39 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.81 - 3.46 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.43 - 1.18 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacos-1-yloxy]-4,4''-dihexa-decyloxy-*p*-terphenyl [a.16-8]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg 4,4''-Dihexadecyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.16**) (0.17 mmol)  
 160 mg 25-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxapentacosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.8**) (0.25 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

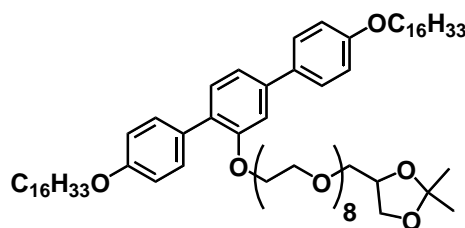
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 94 mg (46% d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>120</sub>O<sub>13</sub> M<sub>w</sub>= 1193.71 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.19 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.41 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), 1.52 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>), 1.44 - 1.19 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.4.3.2 Synthese der Acetonide b.n

2'-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.1]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 165 mg 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl-*p*-toluolsulfonat (**18.1**) (0.5 mmol)

100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)

10 mg KI (0.05 mmol)

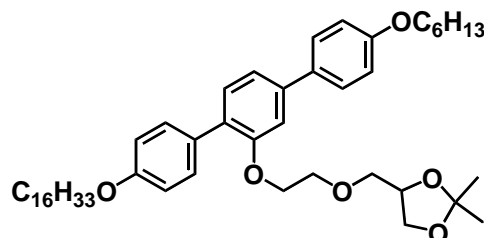
50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 90 mg (40 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>O<sub>6</sub> M<sub>w</sub>= 745.09 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.54 - 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.32 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.22 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-

$\text{CH}_2$ -), 3.86 - 3.48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ), 1.91 - 1.74 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 1.52 - 1.46 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ), 1.43 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.40– 1.22 (m, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.37 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 0.98 – 0.82 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

2'-[7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxahept-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.2]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

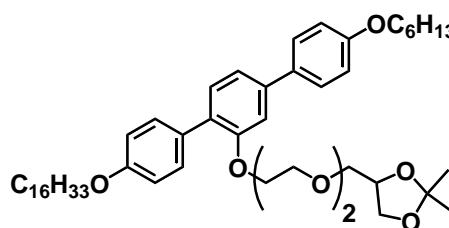
Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 165 mg 7-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6-dioxaheptyl-*p*-toluolsulfonat (**18.2**) (0.5 mmol)  
 100 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 90 mg (40 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_7$   $M_w = 789.15$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.56 - 7.49$  (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.00 – 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.21 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4.08 - 3.94 (m, 6H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$ , Ar-O- $\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{CH-CH}_2-$ ), 3.77 - 3.35 (m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ), 1.87 - 1.75 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 1.51 - 1.44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ), 1.40 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.39– 1.22 (m, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.34 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.00 - 0.84 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

2'-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.3]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

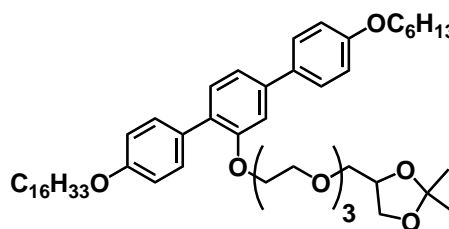
Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 210 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.3**) (0.5 mmol)  
 100 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 140 mg (55 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{O}_8$   $M_w = 833.18$  g/mol



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.20 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.73 - 3.49 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.73 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.52 - 1.46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.40 - 1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.94 - 0.85 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.4]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

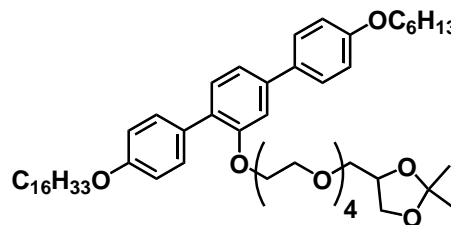
Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 230 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 160 mg (61 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>84</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub> = 877.24 g/mol



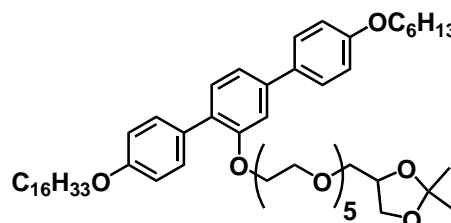
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.55 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.30 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.16 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.96 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.81 - 3.43 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.86 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.52 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.44 - 1.21 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.96 - 0.83 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.5]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 250 mg 16-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15-pentaoxahexadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.5**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)



Ausbeute: 157 mg (58 % d. Theorie)  
 Eigenschaften: gelbliches Öl  
 Analytik:  $C_{56}H_{88}O_{10}$   $M_w = 921.29$  g/mol

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.56 - 7.50$  (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.93 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.15 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.44 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.89- 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.51 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.41- 1.21 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.96 - 0.82 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

2'-[19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.6]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 275 mg 19-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.6**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

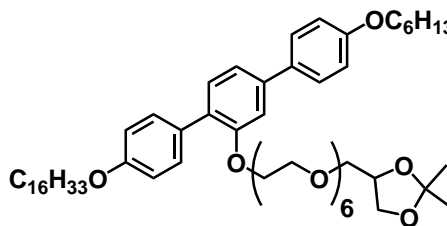
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 135 mg (47 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik:  $C_{58}H_{92}O_{11}$   $M_w = 965.34$  g/mol

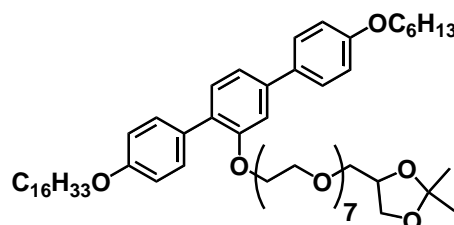
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.57 - 7.50$  (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.33 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.20 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.94 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.74 - 3.47 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.85- 1.76 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.51 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.41- 1.21 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.95 - 0.84 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



2'-[22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocos-1-yloxy]-4-hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl [b.7]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 180 mg 4-Hexadecyloxy-4''-hexyloxy-*p*-terphenyl-2'-ol (**14**) (0.3 mmol)  
 300 mg 22-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaodocosyl-*p*-toluolsulfonat (**18.7**) (0.5 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)

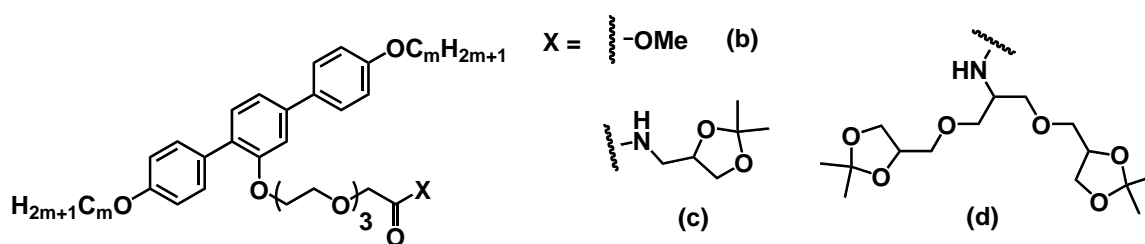




	50 mL CH <sub>3</sub> CN
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	150 mg (55 % d. Theorie)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>60</sub> H <sub>96</sub> O <sub>12</sub> M <sub>w</sub> = 1009.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.88 (m, 4H, Ar-H), 4.31 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.21 - 4.14 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.09 - 3.95 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.40 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.87- 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.54 - 1.43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, -CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.43 - 1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.99 - 0.84 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 5.4.3.3 Synthese der Acetonide und Carbonsäureester c.m-X



#### Darstellung von Amidin (AAV 29)<sup>[95]</sup>

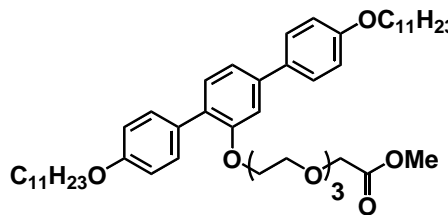
1 eq der entsprechenden Carbonsäurekomponente **C.m-b** wird mit 1.5 eq Carbonyldiimidazol versetzt und unter Argonatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran gelöst (3 mL je 50 mg Carbonsäurekomponente). Die Reaktionsmischung wird kurz aufgeköcht, für vier Stunden gerührt und anschließend mit  $\geq 2$  eq des Aminoderivates versetzt. Nach weiterem Rühren über Nacht wird die Mischung nochmals kurz aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt. Die Aufreinigung erfolgt chromatografisch mit dem Eluenten Chloroform. Auf eine aufwändige Isolierung der geschützten Zielverbindungen wird verzichtet, da die Entschützung im Folgeschritt zu erheblichen Unterschieden hinsichtlich der

Polaritäten von Zielverbindungen und Verunreinigungen führt und diese somit bedeutend besser getrennt werden können.

### 11-(4,4''-Diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester [c.11-b]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 350 mg 4,4''-Bis(Undecyloxy-)-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.11**) (0.60 mmol)  
 300 mg 11-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**21**) (0.80 mmol)  
 200 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.4 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 195 mg (41 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff

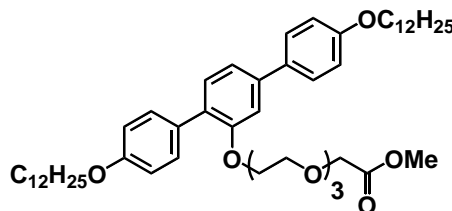
Analytik: C<sub>49</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 791.11 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 - 6.90 (m, 4H, Ar-H), 4.20 - 4.12 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 4.03 - 3.95 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 3.83 - 3.61 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 3.59 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.85 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.52 - 1.41 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.40 - 1.20 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 11-(4,4''-Didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester [c.12-b]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 370 mg 4,4''-Bis(Dodecyloxy-)-*p*-terphenyl-2'-ol (**7.12**) (0.60 mmol)  
 300 mg 11-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**21**) (0.80 mmol)  
 200 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.4 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN



Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 235 mg (48 % d. Theorie)

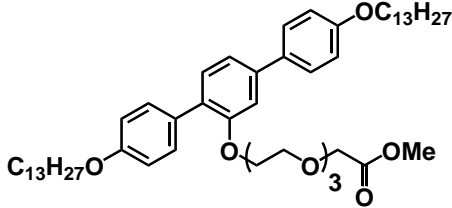
Eigenschaften: gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>51</sub>H<sub>78</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 819.16 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.21 - 4.10 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 4.02 - 3.94 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 3.79 - 3.60 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 3.58 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.85 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.51 - 1.41 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 1.40 - 1.19 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

11-(4,4''-Ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester [c.13-b]

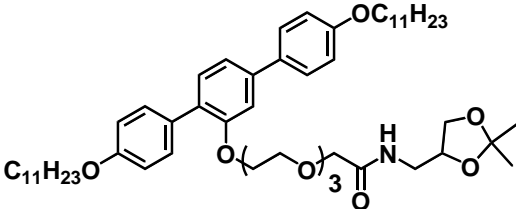
Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	390 mg 4,4''-Bis(Tridecyloxy-)- <i>p</i> -terphenyl-2'-ol ( <b>7.13</b> ) (0.60 mmol)	
	300 mg 11-( <i>p</i> -Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester ( <b>21</b> ) (0.80 mmol)	
	200 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.4 mmol)	
	10 mg KI (0.05 mmol)	
	50 mL CH <sub>3</sub> CN	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	230 mg (45 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	gelblicher Feststoff	
Analytik:	C <sub>53</sub> H <sub>82</sub> O <sub>8</sub> M <sub>w</sub> = 847.21 g/mol	

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.37 - 7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 - 6.89 (m, 4H, Ar-H), 4.22 - 4.15 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 4.03 - 3.95 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 3.83 - 3.58 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 3.67 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.84 - 1.74 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.52 - 1.40 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 1.38 - 1.21 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

N-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-11-(4,4''-diundecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.11-c]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

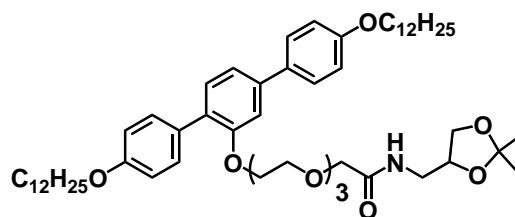
Ansatz:	50 mg 11-(4,4''-Diundecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure ( <b>C.11-b</b> ) (0.06 mmol)	
	100 mg 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylamin ( <b>24</b> ) (0.7 mmol)	
	16 mg CDI (0.1 mmol)	
	3 mL trockenes THF	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	k.A. (nicht rein isoliert)	
Eigenschaften:	gelbliches Öl	
Analytik:	C <sub>54</sub> H <sub>83</sub> NO <sub>10</sub> M <sub>w</sub> = 906.25 g/mol	

N-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-11-(4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.12-c]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

Ansatz:	50 mg 11-(4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure ( <b>C.12-b</b> ) (0.06 mmol)
---------	--

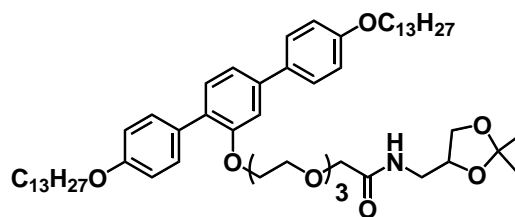
100 mg (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylamin (**24**) (0.7 mmol)  
 16 mg CDI (0.1 mmol)  
 3 mL trockenes THF  
 Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)  
 Ausbeute: k.A. (nicht rein isoliert)  
 Eigenschaften: gelbliches Öl  
 Analytik:  $C_{56}H_{87}NO_{10}$   $M_w = 934.29$  g/mol



**N-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-11-(4,4''-ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.13-c]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

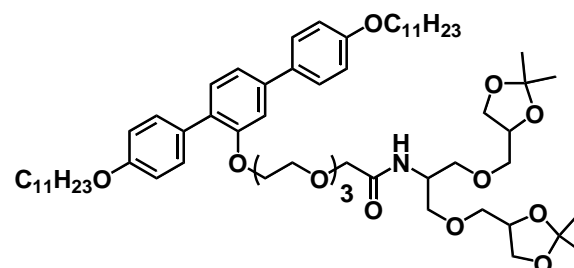
Ansatz: 50 mg 11-(4,4''-Ditridecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure (**C.13-b**) (0.06 mmol)  
 100 mg 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethylamin (**24**) (0.7 mmol)  
 16 mg CDI (0.1 mmol)  
 3 mL trockenes THF  
 Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)  
 Ausbeute: k.A. (nicht rein isoliert)  
 Eigenschaften: gelbliches Öl  
 Analytik:  $C_{58}H_{91}NO_{10}$   $M_w = 962.34$  g/mol



**N-(1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)prop-2-yl)-11-(4,4''-diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.11-d]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

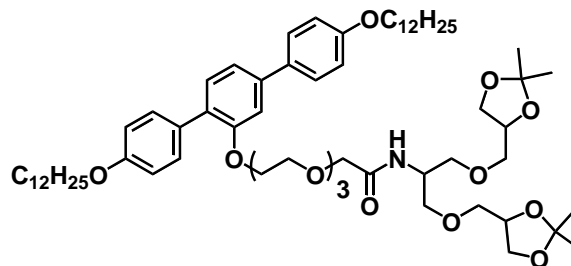
Ansatz: 50 mg 11-(4,4''-Diundecyloxy-p-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure (**C.11-b**) (0.06 mmol)  
 180 mg 2-Amino-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (**29**) (0.6 mmol)  
 16 mg CDI (0.1 mmol)  
 3 mL trockenes THF  
 Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)  
 Ausbeute: k.A. (nicht rein isoliert)  
 Eigenschaften: gelbliches Öl  
 Analytik:  $C_{63}H_{99}NO_{14}$   $M_w = 1094.46$  g/mol



*N*-(1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)prop-2-yl)-11-(4,4''-didodecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.12-d]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

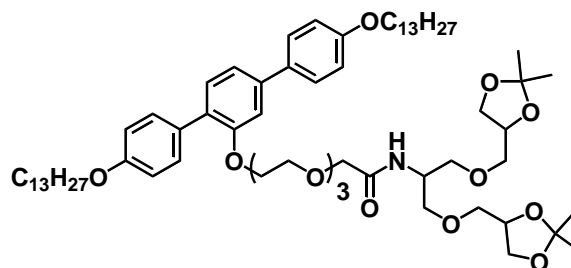
Ansatz:	50 mg 11-(4,4''-Didodecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure (C.12-b) (0.06 mmol)
	180 mg 2-Amino-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (29) (0.6 mmol)
	16 mg CDI (0.1 mmol)
	3 mL trockenes THF
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	k.A. (nicht rein isoliert)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>65</sub> H <sub>103</sub> NO <sub>14</sub> M <sub>w</sub> = 1122.51 g/mol



*N*-(1,3-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)prop-2-yl)-11-(4,4''-ditridecyloxy-*p*-terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäureamid [c.13-d]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 29.

Ansatz:	50 mg 11-(4,4''-Ditridecyloxy- <i>p</i> -terphenyl-2'-yloxy)-3,6,9-trioxaundecansäure (C.13-b) (0.06 mmol)
	180 mg 2-Amino-1,3-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)propan (29) (0.6 mmol)
	16 mg CDI (0.1 mmol)
	3 mL trockenes THF
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)
Ausbeute:	k.A. (nicht rein isoliert)
Eigenschaften:	gelbliches Öl
Analytik:	C <sub>67</sub> H <sub>107</sub> NO <sub>14</sub> M <sub>w</sub> = 1150.56 g/mol

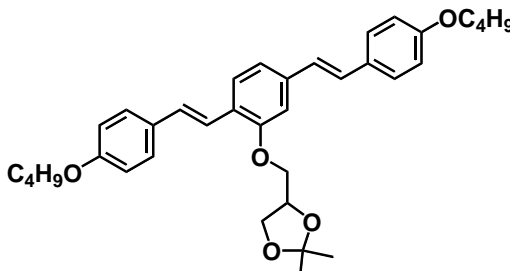


#### 5.4.3.4 Synthese der acetonidgeschützten 1,4-Distyrylbenzene d.n-X

(*E,E*)-2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methoxy)-1,4-bis(4-butyloxystyryl)benzen [d.0-a]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

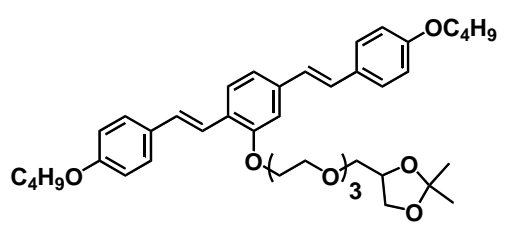
Ansatz:	120 mg ( <i>E,E</i> )-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (10) (0.3 mmol)
---------	---

	150 mg (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.0</b> ) (0.5 mmol)	
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)	
	10 mg KI (0.05 mmol)	
	50 mL CH <sub>3</sub> CN	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	92 mg (55 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	gelblicher Feststoff	
Analytik:	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> M <sub>w</sub> = 556.73 g/mol	

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.47 - 7.30 (m, 5H, Ar-H, -HC=CH-), 7.12 - 7.05 (m, 2H, -HC=CH-), 7.03 - 7.00 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 1H, -HC=CH-), 6.92 - 6.86 (m, 5H, Ar-H), 4.30 - 4.24 (m, 1H, -CH-), 4.05 - 3.90 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 1.81 - 1.75 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.57 - 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

(*E,E*)-2-[10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl]-1,4-bis(4-butyloxy)styrylbenzen  
**[d.3-a]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz:	120 mg ( <i>E,E</i> )-2,5-Bis(4-butyloxy)styrylphenol ( <b>10</b> ) (0.3 mmol)	
	250 mg 10-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9-trioxadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat ( <b>18.3</b> ) (0.6 mmol)	
	100 mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.8 mmol)	
	10 mg KI (0.05 mmol)	
	50 mL CH <sub>3</sub> CN	
Reinigung:	MPLC (Eluent Chloroform)	
Ausbeute:	65 mg (31 % d. Theorie)	
Eigenschaften:	gelblicher Feststoff	
Analytik:	C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> O <sub>8</sub> M <sub>w</sub> = 688.89 g/mol	

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.48 - 7.32 (m, 5H, Ar-H, -HC=CH-), 7.13 - 7.05 (m, 2H, -HC=CH-), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 6.96 (m, 1H, -HC=CH-), 6.91 - 6.85 (m, 5H, Ar-H), 4.31 - 4.23 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.13 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.07 - 3.92 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.44 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.82 - 1.72 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.59 - 1.50 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

(*E,E*)-2-[13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl]-1,4-bis(4-butyloxy)styrylbenzen  
**[d.4-a]**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (**7.4**) (0.3 mmol)  
 250 mg 13-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3,6,9,12-tetraoxatridecyl-*p*-toluolsulfonat (**18.4**) (0.6 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

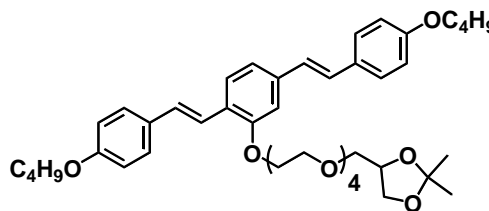
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 85 mg (37 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>O<sub>9</sub> M<sub>w</sub>= 756.96 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.57 - 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.48 - 7.30 (m, 5H, Ar-H, -HC=CH-), 7.11 (ddd, <sup>3</sup>J = 19.9, 16.2, 6.2 Hz, 2H, -HC=CH-), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J = 14.9 Hz, 1H, -HC=CH-), 6.93 - 6.86 (m, 5H, Ar-H), 4.31 - 4.22 (m, 1H, -CH-), 4.18 - 4.12 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.08 - 3.90 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.82 - 3.41 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 1.83 - 1.72 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.57 - 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



#### (*E,E*)-11-[1,4-Bis(4-butyloxystyryl)phenyloxy]-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester [d.3-b]

Die Darstellung erfolgte nach AAV 28.

Ansatz: 120 mg (*E,E*)-2,5-Bis(4-butyloxystyryl)phenol (**10**) (0.3 mmol)  
 250 mg 11-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-3,6,9-trioxaundecansäuremethylester (**21**) (0.7 mmol)  
 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.8 mmol)  
 10 mg KI (0.05 mmol)  
 50 mL CH<sub>3</sub>CN

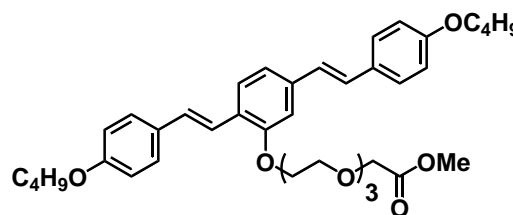
Reinigung: MPLC (Eluent Chloroform)

Ausbeute: 25 mg (13 % d. Theorie)

Eigenschaften: gelbliches Öl

Analytik: C<sub>39</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> M<sub>w</sub>= 646.81 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.55 - 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.47 - 7.28 (m, 5H, Ar-H, -HC=CH-), 7.15 - 7.05 (m, 2H, -HC=CH-), 7.04 - 6.93 (m, 2H, Ar-H, -HC=CH-), 6.92 - 6.84 (m, 5H, Ar-H), 4.25 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-COOMe), 4.18 - 4.09 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4.02 - 3.91 (m, 6H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,-CH-CH<sub>2</sub>-), 3.80 - 3.59 (m, 15H, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -COOCH<sub>3</sub>), 1.82 - 1.72 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.59 - 1.44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.



## Quellenverzeichnis

- [1] C. G. Carus, *Goethe (Hrsg.): Zur Naturwissenschaft überhaupt, besonders zur Morphologie* **1824**, 2, 84–95.
- [2] E. Haeckel, *Natürliche Schöpfungsgeschichte*, Verlag Georg Reimer, Berlin, **1868**.
- [3] I. Jahn, E. Krauß (Eds.) *Geschichte der Biologie. Theorien, Methoden, Institutionen, Kurzbiographien*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2000**.
- [4] K. Dose, *Chem. unserer Zeit* **1987**, 21, 177–185.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2836–2850.
- [6] R. Krishna Kumar, X. Yu, A. J. Patil, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9515–9519.
- [7] a) H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 495–515; b) P. J. Cragg, *Supramolecular chemistry*, Springer, **2014**; c) J. P. Mathias, E. E. Simanek, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1848–1850.
- [8] a) P. Ge, Z. H. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108, 9637–9642; b) K. Namba, G. Stubbs, *Science* **1986**, 231, 1401–1406.
- [9] s. Grafikverzeichnis (Wikimedia Commons).
- [10] a) P. Iqbal, J. A. Preece, P. M. Mendes in *Supramolecular chemistry. From molecules to nanomaterials* (Eds.: P. A. Gale, J. W. Steed), Wiley, Chichester, **2012**; b) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, 437, 671–679.
- [11] P. Atanasova, D. Rothenstein, J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, S. Dilfer, S. Eiben, C. Wege, H. Jeske, J. Bill, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4918–4922.
- [12] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116.
- [13] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [14] a) S. Mann, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 166–173; b) L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1136–1138; c) M. Eigen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1059–1081.
- [15] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2067–2070.
- [16] a) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; b) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44.
- [17] a) G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; b) K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5530–5548; c) S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 712–739; d) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3276–3289.
- [18] E. L. Wolf, *Nanophysik und Nanotechnologie: Eine Einführung in die Konzepte der Nanowissenschaft*, Wiley, **2015**.
- [19] W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *Science* **2011**, 334, 340–343.
- [20] a) S. Chen, N. Mahmood, M. Beiner, W. H. Binder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10188–10192; b) W. H. Binder (Ed.) *Self-healing polymers. From principles to applications*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2013**.
- [21] J. Kopeček, J. Yang, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7512–7535.
- [22] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286.
- [23] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162.
- [24] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 44–74.
- [25] J. Rädler, E. Sackmann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 330–336.
- [26] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8992–9047.
- [27] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow, **1984**.
- [28] a) K. Shinoda, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60; b) K. Shinoda, *Langmuir* **1991**, 7, 2877–2880.



- [29] a) M. Kölbl, T. Beyersdorff, I. Sletvold, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1146–1149; b) C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930.
- [30] a) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2188–2190; b) P. Fuchs, C. Tschierske, K. Raith, K. Das, S. Diele, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 650–653.
- [31] a) V. Percec, D. A. Wilson, P. Leowanawat, C. J. Wilson, A. D. Hughes, M. S. Kaucher, D. A. Hammer, D. H. Levine, A. J. Kim, F. S. Bates et al., *Science* **2010**, *328*, 1009–1014; b) M. Peterca, V. Percec, P. Leowanawat, A. Bertin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20507–20520.
- [32] X. Cheng, X. Bai, S. Jing, H. Ebert, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4588–4601.
- [33] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6080–6083.
- [34] P. Nitoń, A. Żywociński, J. Paczesny, M. Fiałkowski, R. Hołyst, B. Glettner, R. Kieffer, C. Tschierske, D. Pocięcha, E. Górecka, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5861–5873.
- [35] a) F. Hentrich, C. Tschierske, H. Zschke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 429–431; b) M. Kölbl, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809–6818.
- [36] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1780–1783.
- [37] B. Chen, *Science* **2005**, *307*, 96–99.
- [38] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1160–1163.
- [39] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4621–4625.
- [40] Prof. Dr. Carsten Tschierske (s. Grafikverzeichnis).
- [41] X. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nurnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang et al., *Science* **2011**, *331*, 1302–1306.
- [42] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. Walker, M. A. Bates, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9063–9066.
- [43] C. Tschierske, C. Nurnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface Focus* **2012**, *2*, 669–680.
- [44] R. Plehnert, J.-A. Schröter, C. Tschierske, *Langmuir* **1999**, *15*, 3773–3781.
- [45] J. A. Schröter, R. Plehnert, C. Tschierske, S. Katholy, D. Janietz, F. Penacorada, L. Brehmer, *Langmuir* **1997**, *13*, 796–800.
- [46] R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *Langmuir* **1998**, *14*, 5245–5249.
- [47] S. Reuter, E. Amado, K. Busse, M. Kraska, B. Stuhn, C. Tschierske, J. Kressler, *Journal of colloid and interface science* **2012**, *372*, 192–201.
- [48] C. Schwieger, B. Chen, C. Tschierske, J. Kressler, A. Blume, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12245–12256.
- [49] P. Scholtyssek, A. Achilles, C.-V. Hoffmann, B.-D. Lechner, A. Meister, C. Tschierske, K. Saalwächter, K. Edwards, A. Blume, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4871–4878.
- [50] R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2611–2626.
- [51] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1119–1121.
- [52] A. G. Cook, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1708.
- [53] F. Liu, B. Chen, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9578–9579.
- [54] F. Liu, B. Chen, B. Glettner, M. Prehm, M. K. Das, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9666–9667.

- [55] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8608–8609.
- [56] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16578–16591.
- [57] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, *428*, 157–160.
- [58] B. Glettner, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/ Saale, **2008**.
- [59] S. B. Rochal, O. V. Konevtsova, I. A. Shevchenko, V. L. Lorman, *Soft Matter* **2016**, *12*, 1238–1247.
- [60] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10669–10675.
- [61] C. Tschierske, F. Hildebrandt, J. A. Schröter, J. H. Wendorff, R. Festag, M. Wittenberg, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 564–567.
- [62] M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377–13394.
- [63] H. Meier, H. C. Holst, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1005–1011.
- [64] N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [65] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [66] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [67] B. Chen, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, Halle/ Saale, **2004**.
- [68] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [69] A. Scholte, *Diplomarbeit*, MLU Halle-Wittenberg, **2011**.
- [70] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [71] M. P. Brenans, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1902**, 179.
- [72] a) L. Gattermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1218–1228; b) T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2650–2653.
- [73] F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 81–92.
- [74] a) B. H. Lipshutz, S. Ghorai, W. W. Y. Leong, B. R. Taft, D. V. Krogstad, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5061–5073; b) B. H. Lipshutz, S. Ghorai, A. R. Abela, R. Moser, T. Nishikata, C. Duplais, A. Krasovskiy, R. D. Gaston, R. C. Gadwood, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4379–4391.
- [75] A. Williamson, *Philosophical Magazine Series 3* **1850**, *37*, 350–356.
- [76] C. Gehin, J. Montenegro, E.-K. Bang, A. Cajaraville, S. Takayama, H. Hirose, S. Futaki, S. Matile, H. Riezman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9295–9298.
- [77] Felder, Flesh, D., C. Billotey, G. Lamanna, M. Janier, D. KRYZA, *Multimodal contrast and radiopharmaceutical agent for an imaging and a targeted therapy guided by imaging. WO2013072071A1, PCT/EP2012/004,797, 2013*, Patent.
- [78] D. J. Cundy, S. A. Forsyth, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7979–7982.
- [79] S.-L. Zheng, S. Reid, N. Lin, B. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2331–2335.
- [80] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [81] a) S. Khemaïs, M. Kammoun, Y. Moussaoui, R. Ben Salem, *Mediterr.J.Chem* **2011**, *1*, 13–18; b) A. Bacher, P. G. Bentley, D. D. C. Bradley, L. K. Douglas, P. A. Glarvey, M. Grell, K. S. Whitehead, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2985–2989; c) M. Amini, M. Bagherzadeh, Z. Moradi-Shoeili, D. M. Boghaei, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12091.
- [82] H. J. Li, L. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 5099–5102.
- [83] P. Klumphu, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 888–900.
- [84] a) M. Buback, T. Perković, S. Redlich, A. d. Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2375–2382; b) H. Detert, E. Sugiono, *J. prakt. Chem.* **1999**, *341*, 358–362.
- [85] M. Beller, A. Zapf, *Synlett* **1998**, *1998*, 792–793.

- [86] Y. Li, G. Manickam, Ghoshal,, Atanu, P. Subramaniam, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 925–928.
- [87] M. Wyszogrodzka, R. Haag, *Chemistry* **2008**, *14*, 9202–9214.
- [88] a) E. J. Leopold, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 164; b) G. Zweifel, H. C. Brown in *Organic reactions* (Ed.: S. E. Denmark), Wiley, Hoboken, NJ, **2003**.
- [89] Autorenkollektiv, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, VEB Dt. Verl. d. Wiss., Leipzig, Berlin [u.a.], **1977**.
- [90] M. Wyszogrodzka, K. Möws, S. Kamlage, J. Wodzińska, B. Plietker, R. Haag, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 53–63.
- [91] a) S. K. Yang, X. Shi, S. Park, S. Doganay, T. Ha, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9964–9967; b) R. Haag, A. Sunder, J.-F. Stumbé, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2954–2955.
- [92] a) L. N. Goswami, Z. H. Houston, S. J. Sarma, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1116–1126; b) F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210–216.
- [93] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951–976.
- [94] a) P. Majer, R. S. Randad, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1937–1938; b) H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75–91.
- [95] S. K. Verma, R. Ghorpade, A. Pratap, M. P. Kaushik, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2373–2376.
- [96] D. J. Dale, P. J. Dunn, C. Golightly, M. L. Hughes, P. C. Levett, A. K. Pearce, P. M. Searle, G. Ward, A. S. Wood, *Org. Process Res. Dev.* **2000**, *4*, 17–22.
- [97] a) E. Valeur, M. Bradley, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 606–631; b) H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 351–367; c) H. A. Staab, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1284–1297; d) V. Martinez, S. Mecking, T. Tassaing, M. Besnard, S. Moisan, F. Cansell, C. Aymonier, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3978–3979.
- [98] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [99] a) A. Wohl, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1919**, *52*, 51–63; b) K. Ziegler, G. Schenck, E. W. Krockow, A. Siebert, A. Wenz, H. Weber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *551*, 1–79.
- [100] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340–6368.
- [101] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Chemie, Weinheim, New York, **1978**.
- [102] C. E. Mortimer, U. Müller, J. Beck, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2015**.
- [103] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst A* **1977**, *33*, 216–218.
- [104] Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Herrn Prof. F. Liu - State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials , Xi'an Jiaotong University in Xi'an / VR China.
- [105] U. Breiner, U. Krappe, R. Stadler, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 567–575.
- [106] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, *31*, 135–141.
- [107] T. Goldacker, V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 415–418.
- [108] S. Ciorba, G. Galianzo, U. Mazzucato, A. Spalletti, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10761–10768.
- [109] S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat Comms* **2015**, *6*, 8637.
- [110] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671.
- [111] S. Yazaki, M. Funahashi, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13206–13207.
- [112] D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim in *Inorganic Syntheses* (Ed.: F. A. Cotton), McGraw Hill, New York, **1972**.
- [113] F. Hentrich, C. Tschierske, S. Diele, C. Sauer, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1547.
- [114] R. V. Henley, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1930**, *0*, 928–940.
- [115] D. Stewart, C. Imrie, *TLCT* **1996**, *20*, 619–625.

- [116] X. Song, J. Li, S. Zhang, *Liquid Crystals* **2003**, *30*, 1123–1128.
- [117] M. Belloni, M. Manickam, P. R. Ashton, B. M. Kariuki, J. A. Preece, N. Spencer, J. Wilkie, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *369*, 17–35.
- [118] A. N. Cammidge, H. Gopee, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 235–246.
- [119] N. Lindner, M. Kölbl, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5261–5273.
- [120] B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1935**, *0*, 1831–1835.
- [121] J. Cui, A. Liu, Y. Guan, J. Zheng, Z. Shen, X. Wan, *Langmuir* **2010**, *26*, 3615–3622.
- [122] K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5359–5363.
- [123] R. J. Bushby, J. Fisher, O. R. Lozman, S. Lange, J. E. Lydon, S. R. McLaren, *Liquid Crystals* **2006**, *33*, 653–664.
- [124] N. Nishitani, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1926–1931.
- [125] I. S. Choi, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3265–3268.
- [126] Y. Bando, S. Sakamoto, I. Yamada, Y. Haketa, H. Maeda, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2301.
- [127] H. K. Singh, S. K. Singh, R. Nandi, M. K. Singh, V. Kumar, R. K. Singh, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, B. Singh, *RSC Adv* **2015**, *5*, 44274–44281.
- [128] C. Xu, W. Du, Y. Zeng, B. Dai, H. Guo, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 948–951.
- [129] G. Coudert, M. Mpassi, G. Guillaumet, C. Selve, *Synthetic Communications* **1986**, *16*, 19–26.
- [130] S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8840–8850.
- [131] R. S. Tipson, M. A. Clapp, L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1092–1094.

## Grafiken

Zur Erstellung der in dieser Arbeit verwendeten Grafiken wurden im Wesentlichen die folgenden Programme genutzt:

<i>ChemOffice 2004</i>	CAMBRIDGESOFT	Strukturformeln und Syntheschemata
<i>PyMol v1.7.4</i>	SCHRÖDINGER	CPK-Modelle von Molekülen und Mesophasen
<i>OriginPro 2016G</i>	ORIGINLAB	Darstellung der Messergebnisse (MS, UV-Vis, NMR) und Balkendiagramme
<i>Corel Draw X7</i>	COREL CORPORATIONS	Modelle, Phasendiagramme, sonstige Grafiken

Abbildungen von Röntgenbeugungsmustern, entsprechende Diffraktogramme und rekonstruierte Elektronendichtekarten wurden durch DR. MARKO PREHM erstellt, Diffraktogramme der SAXS-Messungen mit Synchrotronquelle und aus diesen Messungen rekonstruierte Elektronendichtekarten wurden von PROF. DR. FENG LIU zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Grafiken entstammen externen Quellen, die Verwendung ist genehmigt:

**Abbildung 1.2** - Tabak-Mosaik-Virus. a) erstellt und Verwendung erlaubt durch THOMAS SPLETTSTOESSER ([www.scistyle.com](http://www.scistyle.com)) b) gemeinfrei über WIKIMEDIA COMMONS.

**Abbildung 1.4** - Organisationsformen von Phospholipiden, gemeinfrei über WIKIMEDIA COMMONS.

**Abbildung 1.5** - Nematische, smektische und kolumnare Phasen, aus Lit.<sup>[26]</sup>. Verwendet mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY AND SONS -Verlags (Lizenznummer 3822070355240).

**Abbildung 1.6** - Ebenengruppen, aus Lit.<sup>[26]</sup>. Verwendet mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY AND SONS -Verlags (Lizenznummer 3822070355240).

**Abbildung 1.9** - Mesophasenverhalten lateral substituierter Bolaamphiphile, erstellt und Verwendung erlaubt durch PROF. DR. C. TSCHIERKE.

**Abbildung 1.10** - Mesophasenverhalten T-förmiger facialer Amphiphile, aus Lit.<sup>[26]</sup>. Verwendet mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY AND SONS -Verlags (Lizenznummer 3822070355240).

**Abbildung 1.11** - Wechselwirkung von A6.6 mit Wasser und Phospholipiden. Aus Lit.<sup>[49]</sup>. Verwendet mit freundlicher Genehmigung der AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS AuthorChoice License).

(This is an unofficial adaptation of an article that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use.)

**Abbildung 1.12** - Auswahl bisher untersuchter Strukturen T-förmiger facialer Polyphile. a) Aus Lit.<sup>[50]</sup>. verwendet mit freundlicher Genehmigung der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (Lizenznummer 3882050373325). b) Aus Lit.<sup>[52]</sup>, verwendet mit freundlicher Genehmigung der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (Lizenznummer 3882050718231). c) Aus Lit.<sup>[39]</sup>, verwendet mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY AND SONS -Verlags (Lizenznummer 3882071065094). d) Aus Lit.<sup>[56]</sup>, verwendet mit freundlicher Genehmigung der AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Reprinted (adapted) with permission from B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16578–16591. Copyright (2005) American Chemical Society.

**Abbildung 1.14** - Möglichkeit einer kolumnaren quasiflüssigkristallinen Struktur, aus Lit.<sup>[59]</sup>. Verwendet mit freundlicher Genehmigung der ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (Lizenznummer 3824831086534).

**Abbildung 1.15b** - Aus Lit.<sup>[60]</sup>, verwendet mit freundlicher Genehmigung der AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Reprinted (adapted) with permission from J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10669-10675. Copyright (1998) American Chemical Society.


**Abbildung 4.09** - TEM-Aufnahme und 3D-Modell des „knitting pattern“, entstammt den Abbildungen 4b und 5 der Quelle<sup>[105]</sup>, verwendet mit freundlicher Genehmigung des JOHN WILEY AND SONS -Verlags (Lizenznummer 3815781454627).

---

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung angegebener Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit habe ich an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt und mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.



Heilbad Heiligenstadt, Juni 2016

---

## Lebenslauf

**Name:** Scholte  
**Vorname:** Alexander  
**Geburtsdatum:** 03.01.1985  
**Geburtsort:** Sondershausen/ Thüringen  
**Staatsangehörigkeit:** Deutsch  
**Familienstand:** Verheiratet, 2 Kinder

## Schulbildung und Wehrdienst

1996 – 2003 Besuch *des Geschwister-Scholl-Gymnasiums* Sondershausen/ Thüringen, Abschluss mit dem Abitur mit den Leistungskursen Mathematik/ Physik

07/2003 – 03/2004 Grundwehrdienst im *EloKa-Btl. 922* in Donauwörth/ Bayern

## Berufsausbildung

10/ 2004 – 03/2011 Studium der Chemie an der *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, Abschluss als Diplom-Chemiker mit der Note 1,1 (sehr gut)

Diplomarbeit mit dem Titel „*Synthese und Charakterisierung neuer p-Terphenyl- und Oligo(phenylenethinyl)-basierter Bolaamphiphile*“

05/ 2011 – 03/2016 Doktorand in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. C. TSCHIERKE (*MLU Halle-Wittenberg, FB Chemie, Supramolecular Chemistry of Liquid Crystals*),

Arbeiten zur Dissertation mit dem Titel „*Selbstorganisation T-förmiger facialer Polyphile*“

ab 04/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V., Fachbereich Biowerkstoffe*, Heilbad Heiligenstadt/ Thüringen

---

## Publikationen

„Observation of a new giant cylinder LC phase with (3-1-1)-hexagons“; Alexander Scholte, Marko Prehm, Carsten Tschierske. Poster, *International Liquid Crystal Conference*, Mainz, 2012.

„Zeolite-like liquid crystals“; Silvio Poppe, Anne Lehmann, Alexander Scholte, Marko Prehm, Xiangbing Zeng, Goran Ungar, Carsten Tschierske, *Nature Communications* **2015**, 6, 8637

## Vorträge

"Mesomorphic facial amphiphiles - present knowledge and future work", Vortrag, 3<sup>rd</sup> Meeting FOR 1145 (20.-21.05.2011, Freyburg)

"Synthesis of facial amphiphiles with EO-chains", Vortrag, 5<sup>th</sup> Meeting FOR 1145 (07.-08.06.2012, Oppurg)

"Stilbenes as new cores for facial polyphiles", Vortrag, 6<sup>th</sup> Meeting FOR 1145 (07.-08.06.2013, Halle/ Saale)

"Gallic acid as building block in polyphilic molecules", Vortrag, 9<sup>th</sup> Meeting FOR 1145 (07.-08.11.2014, Osterfeld)

"Self-assembly of facial amphiphiles", Vortrag, 11<sup>th</sup> Meeting FOR 1145 (06.-07.11.2015, Halle/ Saale)



---

## Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn PROF. DR. C. TSCHERSKE, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich danke ihm für sein Vertrauen, die stets gewährte Unterstützung und jederzeitige Diskussionsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern der *AG Tschierske* danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn DR. M. PREHM für die Durchführung und Auswertung zahlreicher Röntgenmessungen, ebenso für seine stets gewährte Hilfe. Für die Durchführung und Auswertung von SAXS-Messungen mit Synchrotronstrahlung möchte ich mich bei Herrn PROF. DR. F. LIU (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University* in Xi'an / VR China) bedanken. Frau E. NEUBAUER danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen.

Bei Herrn DR. D. STRÖHL und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren. Für die Aufnahme hochauflösender Massespektren danke ich Frau S. TANNER (*AG Prof. Binder*) und den Herren CH. HAGE (*AG Prof. Sinz*) und DR. J. SCHMIDT (*IPB Halle*). Frau J. WIESE danke ich für die Aufnahme der UV-Vis-, Herrn DR. R. KLUGE für die der ESI-MS-Spektren. Ich danke außerdem Herrn PROF. DR. R. CSUK für das Zurverfügungstellen des Ozongenerators.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts, besonders danke ich hier den Herren D. REESE (Feinmechanik) und T. SCHURIG (Glasbläserei).

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts, die in irgendeiner Weise zur täglichen Arbeit und somit auch zur Anfertigung dieser Dissertation beigetragen haben, danke ich ebenfalls.

Ein großes „Danke“ geht an meine Eltern.

Besonderer Dank gebührt auch meiner Frau für viel Unterstützung, Geduld und dass sie den nicht immer ganz einfachen Weg in den letzten Jahren und als mittlerweile vierköpfige Familie mit mir gegangen ist.

Ich bedanke mich natürlich auch bei allen anderen hier nicht namentlich erwähnten Menschen, sei es aus dem beruflichen oder privaten Umfeld, die mich unterstützt oder auch nur zur richtigen Zeit abgelenkt haben.

Danke!