



**Synthese und Charakterisierung von
Anthracen- und Anthrachinon-substituierten
sternförmigen Mesogenen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Steffi Gloza

geboren am 13.08.1984 in Brandenburg / Havel

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2009 bis September 2010 am Institut für Chemie der TU Chemnitz und von Oktober 2010 bis November 2014 am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Meinen Eltern

Dass alle unsere Erkenntnis mit der Erfahrung anfangt,
daran ist gar kein Zweifel.

Immanuel Kant

Danksagung

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Dissertation fachlich begleitet und unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Matthias Lehmann für die Möglichkeit, dieses anspruchsvolle und vielfältige Thema im Rahmen meiner Dissertation in seinem Arbeitskreis zu bearbeiten. Diese Arbeit hat mich nicht nur in meiner fachlichen, sondern auch meiner persönlichen Entwicklung weit vorangebracht.

Großer Dank gilt dem Arbeitskreis Organische Materialien sowie allen anderen Arbeitskreisen und fleißigen Bienchen des Instituts für Organische Chemie für ein angenehmes Arbeitsklima, stetige Hilfsbereitschaft und viele konstruktive Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Bringmann danke ich für den zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz im Rahmen der umzugsbedingten Schwierigkeiten 2013.

Herrn Dr. Grüne und Frau Ruckdeschel von der NMR-Abteilung sowie Herrn Dr. Büchner von der Massenspektrometrie-Abteilung danke ich für die Durchführung von Messungen und die immerwährende Hilfsbereitschaft bei Fragen.

Dank gilt auch den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. Würthner und Herrn Prof. Dr. Lambert für die Möglichkeit von Absorptions- und Emissionsmessungen.

Bei Frau Ana-Maria Krause und Frau Stefanie Höhne bedanke ich mich für die Durchführung von DSC-Messungen.

Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Dank gilt hier auch Thorsten Rieth für Referenzmessungen durch die zuständige Fachabteilung an der Universität Mainz.

Dank geht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Vor allem möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die mich durch mein Studium und meine Promotion begleitet und unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt aber meinen Eltern, die es mir ermöglicht haben, diesen Weg zu gehen, die allzeit hinter mir stehen und mir so große Unterstützung haben zuteilwerden lassen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung und Zielsetzung.....	17
2 Theoretische Grundlagen	21
2.1 Flüssigkristalle	21
2.2 Polarisationsmikroskopie ^[36]	29
2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	30
2.4 Röntgenstreuung an Flüssigkristallen ^[14]	31
2.5 Modellerstellung flüssigkristalliner Phasen ^[14]	33
3 Ergebnisse und Diskussion	36
3.1 Synthese	36
3.1.1 Allgemeines	36
3.1.2 Synthese der Chromophore	36
3.1.3 Synthese der Wiederholungseinheiten	42
3.1.4 Synthese der Kopfgruppen	46
3.1.5 Synthese der Arme	47
3.1.6 Synthese der Kernbausteine.....	56
3.1.7 Synthese der Sterne	57
3.2 Massenspektrometrie und Elementaranalyse	64
3.3 Temperaturabhängige FT-IR-Mikroskopie	68
3.4 UV-Vis- und Fluoreszenzuntersuchungen	75
3.4.1 Photodimerisierung der Verbindungen A4 und S1	85
3.5 Thermotrope Eigenschaften.....	86
3.5.1 Thermotrope Eigenschaften der Arme.....	87
3.5.2 Zusammenfassung der thermotropen Eigenschaften der Arme.....	98
3.5.3 Thermotrope Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen	100
3.5.4 Zusammenfassung der thermotropen Eigenschaften der Sterne.....	115
4 Zusammenfassung.....	117
5 Ausblick.....	122
6 Summary.....	126
7 Experimenteller Teil.....	131
7.1 Verwendete Geräte und allgemeine Anmerkungen	131

7.2	Synthese der Chromophore.....	136
7.2.1	Synthese von 4-Methoxy-2-(4-methylbenzyl)benzoesäure (7)	136
7.2.2	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure (12)	139
7.2.3	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure (16).....	142
7.3	Synthese der Wiederholungseinheiten	146
7.3.1	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (W1)	146
7.3.2	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäureallylester (W2)	147
7.3.3	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(triisopropyl)silylester (W3)...	148
7.3.4	Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(9 <i>H</i> -9-fluorenyl)methylester (W4).....	149
7.3.5	Synthese von 4-Hydroxybenzoesäure(9 <i>H</i> -9-fluorenyl)methylester (W5).....	152
7.4	Synthese der Kopfgruppen	155
7.4.1	Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäure (KG1)	155
7.4.2	Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzylchlorid (KG2)	156
7.4.3	Synthese von 3,4,5-Tris[(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i>)-perfluordodecyl- oxy]benzoesäure (KG3).....	157
7.4.4	Synthese von 3,4,5-Tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyl- oxy)benzylchlorid (KG4).....	160
7.5	Synthese der Arme.....	161
7.5.1	Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinon- carbonsäure (A2).....	161
7.5.2	Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (A3).....	163
7.5.1	Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäure (A4) – Weg A	165
7.5.1	Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäure (A4) – Weg B	167
7.5.1	Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluor- dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (A5)	169
7.5.2	Synthesen von 6-[3,4,5-Tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluor- dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäure (A6)	172
7.5.3	Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2- oyloxy}benzoesäure (A7)	176
7.5.4	Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2- oyloxy}benzoesäure (A8)	179
7.6	Synthese der Kerneinheiten	182
7.6.1	Synthese von 3,5-Dihydroxyphenyl(triisopropyl)silylether (K2) und 3,5-Di(triisopropyl)silyloxyphenol (K3)	182

7.6.2	Synthese von 3-Benzoyloxy-5-(<i>tert</i> -butyldimethyl)silyloxyphenol (K4).....	183
7.7	Synthese der C ₃ -symmetrischen Sterne.....	183
7.7.1	Synthese von 1,3,5-Tri{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-anthracen-2-oyl}benzen (S1).....	183
7.7.2	Synthese von 1,3,5-Tri{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (S2).....	185
7.8	Synthese der C ₂ -symmetrischen Sterne.....	187
7.8.1	Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S3).....	187
7.8.2	Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyl-oxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (S4).....	191
7.8.3	Synthese von 5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyl-oxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S5).....	195
7.8.4	Synthese von 5-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyl-oxy)benzoyloxy]-anthrachinon-2-oyl}benzen (S6).....	200
7.9	Synthese der unsymmetrischen Sterne.....	204
7.9.1	Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (S7).....	204
7.9.2	Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (S8).....	210
7.9.3	Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,4 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -perfluordodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyl-oxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S9).....	214
8	Strukturübersicht.....	219
9	Literatur.....	227

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

BHJ	<u>B</u> ulk <u>H</u> etero <u>j</u> unction
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPTS	4- <i>N,N</i> -(<u>D</u> imethylamino) <u>py</u> ridinium- <i>p</i> - <u>t</u> oluensulfonat
EA	Elementaranalyse (<u>e</u> lemental <u>a</u> nalysis)
eq	Moläquivalent (<u>e</u> quivalent)
Et	<u>E</u> thyl
GPC	<u>G</u> el <u>p</u> ermeations <u>c</u> hromatographie
h	Stunde (<u>h</u> our)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> tspektroskopie
LC	Flüssigkristall (<u>L</u> iquid <u>C</u> ystal) oder flüssigkristallin
MALDI	<u>M</u> atrix <u>A</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption <u>I</u> onisation
MS	<u>M</u> assenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance Spectroscopy)
POM	Polarisationsmikroskopie (<u>P</u> olarised <u>O</u> ptical <u>M</u> icroscopy)
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TIPS	(Triisopropyl)silyl
THF	Tetrahydrofuran
TBAF	<u>T</u> etra- <i>n</i> - <u>b</u> utylammoniumfluorid-Trihydrat
w	Woche (<u>w</u> eek)

Verbindungsgruppen

A	<u>A</u> rm
K	<u>K</u> ern
KG	<u>K</u> opfgruppe
S	<u>S</u> tern
W	<u>W</u> iederholungseinheit

NMR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante
$\text{CH}_{\text{arom.}}$	Aromatisches Proton
C_q	quartäres Kohlenstoffatom
C_t	tertiäres Kohlenstoffatom
b	breit
p	pseudo
d	Dublett
m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
t	Tripllett
COSY	<u>C</u> orrelation <u>S</u> pectroscopy
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
HSQC	<u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence

IR-Spektroskopie

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v	sehr (<u>v</u> ery)
w	schwach (<u>w</u> eak)
m	mittel (<u>m</u> edium)
s	stark (<u>s</u> trong)

Röntgenbeugung

SAXS	Kleinwinkelstreuung (<u>S</u> mall- <u>A</u> ngle <u>X</u> -ray <u>S</u> cattering)
MAXS	Mittelwinkelstreuung (<u>S</u> mall- <u>A</u> ngle <u>X</u> -ray <u>S</u> cattering)
WAXS	Weitwinkelstreuung (<u>M</u> iddle- <u>A</u> ngle <u>X</u> -ray <u>S</u> cattering)

1 Einleitung und Zielsetzung

Das Konzept des flüssigkristallinen Aggregatzustandes wurde am Ende des 19. Jahrhunderts vorrangig durch Friedrich Reinitzer und Otto Lehmann eingeführt. Später berichtete Daniel Vorländer, dass dieser Zustand eines Materials durch eine möglichst lineare Struktur des Moleküls hervorgerufen wird. Calamitische (stäbchenförmige) Verbindungen waren damit zunächst zentraler Gegenstand der Flüssigkristallforschung. Diese Art von Mesogenen, wie man Substanzen bezeichnet, die flüssigkristalline Phasen ausbilden können, haben ihre größte technische Anwendung in dem Bereich, den die meisten Menschen sofort mit Flüssigkristallen verbinden: LC-Displays von Kleingeräten wie Uhren und Handys, seit einigen Jahren nun auch in Computermonitoren und Fernsehgeräten. Das breite Anwendungsfeld in der Displaytechnologie beruht auf der schnellen Schaltbarkeit dieser stäbchenförmigen Verbindungen.^[1]

Die Flüssigkristallforschung stellt aber ein weitaus umfangreicheres Themengebiet mit zahlreichen Disziplinen dar. So wurden die ersten Beobachtungen kolumnarer Mesophasen Ende der 1970er Jahre von S. Chandrasekhar und dessen Mitarbeitern^[2], A. M. Levelut^[3] sowie C. Destrade, M. C. Mondon und J. Malthete^[4] beschrieben und damit ein neues Gebiet in der Flüssigkristallforschung eröffnet. Bezugnehmend auf elektrooptische Eigenschaften können diskotische (scheibenförmige) Mesogene mit ihren calamitischen Verwandten nicht konkurrieren, ihnen wird aber dank ihrer Struktur und elektronischen Eigenschaften wachsendes Interesse zuteil. Zum einen haben diese Materialien grundlegende Bedeutung als Modellsysteme für Studien über Ladungs- und Energietransport, zum anderen ergibt sich eine Vielzahl möglicher Anwendungen in elektronischen und optischen Geräten wie Photokopierern, Solarzellen, Feldeffekttransistoren oder zur holographischen Datenspeicherung.^[1]

Welche Vorteile bieten aber, insbesondere im Hinblick auf elektronische Anwendungen, kleine organische Moleküle mit flüssigkristallinen Eigenschaften gegenüber den konventionellen, konjugierten Materialien, wie zum Beispiel linearen Oligomeren und Polymeren? Konjugierte flüssigkristalline Materialien werden als neue Generation organischer Halbleiter betrachtet, da sie Ordnung und Dynamik vereinen.^[5] Die Ordnung stellt hierbei den wichtigsten Parameter zur Beeinflussung der Leistung von Halbleitern in

elektronischen Bauteilen dar. Ein großer Vorteil von LC-Materialien in Bezug auf diese Anwendung ist die Kontrolle der Ordnung in Substanz sowie an Oberflächen in variablen Größenordnungen. Die Dynamik einer flüssigkristallinen Phase, welche sich auch in der Fluidität widerspiegelt, ist trotz ihrer Bedeutung weniger untersucht. Durch sie besteht aber die Fähigkeit der Selbstheilung von Strukturdefekten wie zum Beispiel Korngrenzen. Allein Temperieren führt dabei zu großen orientierten Domänen,^[6] wobei die Orientierung der Moleküle in diesen Domänen durch verschiedene Methoden wie Temperatur- und Konzentrationsgradienten,^[7] Bestrahlung mit polarisiertem Licht^[8] oder Orientierung von Schichten auf Oberflächen^[9] beeinflusst werden kann. Die einfache Orientierung von Domänen ist bedingt durch eine geringe Viskosität der LC-Phasen. Weiterhin sind die, verglichen mit Oligomeren und Polymeren, kleinen organischen Moleküle synthetisch in höherer Reinheit zugänglich.^[10]

Besonders interessant erscheint die Nutzung organischer halbleitender Materialien für photovoltaische Materialien. Um diese hierfür nutzen zu können, ist eine Grenzfläche zwischen einer elektronenabgebenden und einer elektronenaufnehmenden Spezies notwendig. Wie in Abbildung 1 anhand des Schemas einer Bulk-Heterojunction-Zelle (BHJ-Zelle) dargestellt, erfolgt durch Aufnahme eines Photons zum Beispiel im elektronenreichen Material die Bildung eines Exzitons, eines Elektronen-Loch-Paares. Dieses Exziton muss darauffolgend zur Grenzfläche diffundieren, wo die Trennung von Elektron und Loch stattfindet. Im Feld, welches durch unterschiedliche Elektrodenmaterialien induziert wird, erfolgt durch Hüpfprozesse die Wanderung des Elektrons in der Akzeptorspezies zur Anode und des Elektronenlochs in der Donorspezies zur Kathode.^[11]

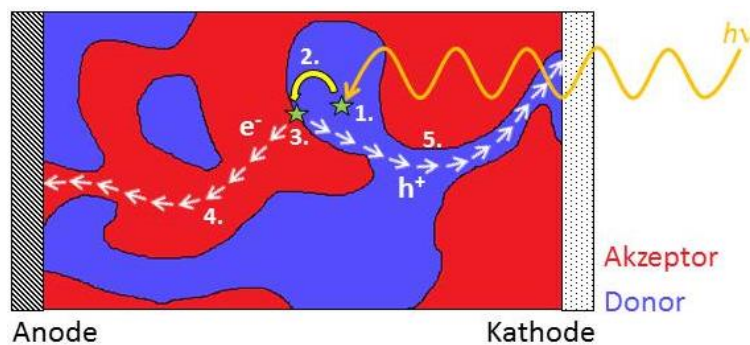
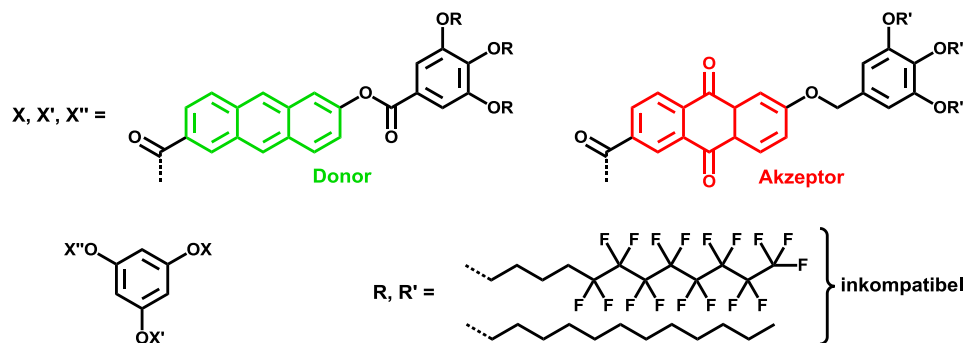


Abbildung 1. Vereinfachte Darstellung der Vorgänge in der Volumenphase einer BHJ-Zelle. 1. Bildung eines Exzitons; 2. Diffusion zur D/A-Grenzfläche; 3. Dissoziation; 4. Elektronentransport zur Anode; 5. Lochtransport zur Kathode.

Voraussetzung für die erfolgreiche Trennung der Ladungen ist das Erreichen der Grenzfläche, bevor es zur Relaxation des Exzitons kommt. Bis dahin kann es 100-200 Å zurücklegen. Eine (möglichst große) Grenzfläche zwischen zwei elektronisch verschiedenen Materialien wird zur Maximierung der Ladungstrennung genutzt.^[12] Erreicht wird dies in der Regel mit Hilfe von phasenseparierten Mischungen organischer Elektronendonator- und -akzeptormaterialien, welche idealerweise ein bikontinuierliches Kompositmaterial bilden.^[13]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, anstelle einer Mischung zweier verschiedener Materialien ein einziges, flüssigkristallines zu generieren, das sowohl Donor- als auch Akzeptoreinheiten enthält, die aber vollständig separiert voneinander vorliegen. Dies soll durch Verknüpfung dieser Einheiten mit unterschiedlichen und miteinander nicht kompatiblen Gruppen (Schema 1) erreicht werden. Gelingt die Segregation der funktionellen Einheiten in einer solchen Verbindung, kann so eine möglichst große Grenzfläche erhalten werden. Ein großer Anspruch stellt sich an die Ordnung in der flüssigkristallinen Phase, da ein effektiver Ladungstransport entlang der Kolumnen dadurch maßgeblich beeinflusst bzw. überhaupt erst ermöglicht wird.



Schema 1. In der vorliegenden Arbeit dargestellte und verwendete Module zum Aufbau nanosegregierender Donor-Akzeptor-substituierter sternförmiger Mesogene.

Bereits im Rahmen der Dissertation von Michael Jahr^[14] konnte bei der Verwendung von linear substituierten Naphthalen-Einheiten in sternförmigen Mesogenen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von nahezu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ durch die zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmethode festgestellt werden. Für die vorliegende Arbeit wurde mit Anthracen der nächstgrößere polycyclische Aromat als Elektronendonator gewählt und das Anthrachinon mit dem gleichen Grundkörper als sein elektronenarmer Gegenspieler. Für beide Chromophore ist das lineare Substitutionsmuster (Schema 1) synthetisch zugänglich und eine Vergleichbarkeit zu den Naphthalenderivaten gewährleistet. Außerdem werden

Derivate beider Chromophore in der Literatur für organisch-elektronische Anwendungen diskutiert, zum Beispiel konjugierte Anthracenderivate als niedermolekulares Donormaterial in BHJ-Zellen alternativ zum halbleitenden Donorpolymer^[15] und flüssigkristalline Anthrachinonakzeptoren als potenzielle n-Halbleiter.^[16] Kompositmaterialien oder Donor-Akzeptor-substituierte Verbindungen, die sowohl Anthracen und Anthrachinon enthalten, wurden bisher aber noch nicht beschrieben.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ruht auf der Synthese von Verbindungen, die beide Chromophore enthalten, sowie der Charakterisierung und Analyse von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen derselben. Ein wichtiger Aspekt besteht in der Aufklärung, ob die Chromophore in der flüssigkristallinen Phase effizient voneinander getrennt werden können. Nur so führt eine mögliche Ladungsseparation auch zu einem effektiven Abtransport der Ladungen, ohne dass die gegensätzlichen Ladungen schnell wieder rekombinieren. Als ideal wird daher die sternförmige Konformation innerhalb einer Kolumne, in Abbildung 2 für Zielverbindung **S9** dargestellt, angenommen. Diese Ordnung bzw. die Separation der Chromophore soll durch Nanosegregation der inkompatiblen Ketten erreicht werden, wobei die helikale Ordnung zwar nicht im Flüssigkristall, aber in einem weichen Material möglich wäre. Wird dies erreicht, können Ladungen entlang der separierten Donor- und Akzeptorstränge abgeleitet werden.

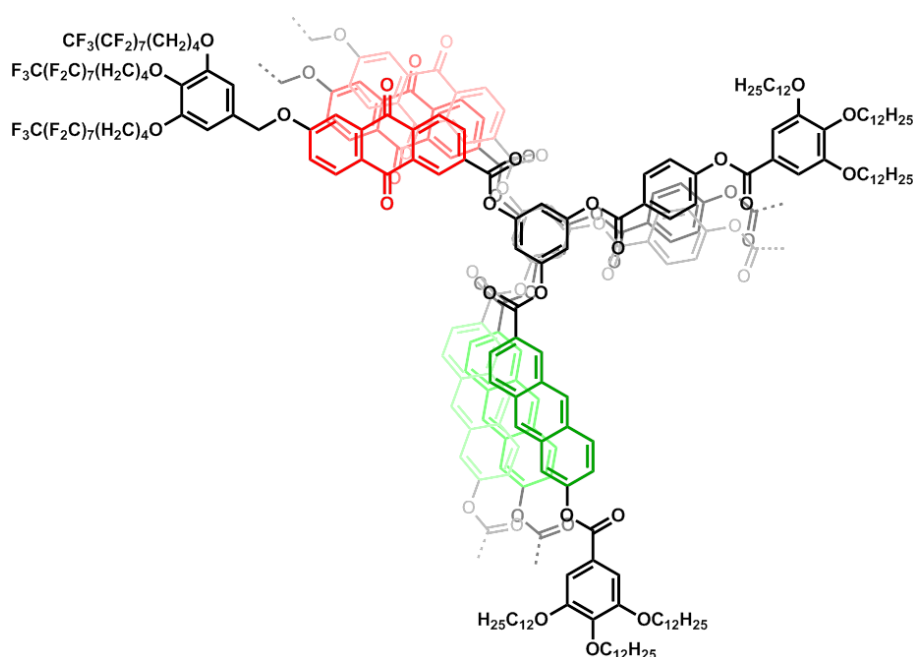


Abbildung 2. Sternverbindung **S9** als sternförmiges Konformer in angedeuteter helikaler Packung entlang der Kolumne; Anthracen (Donor, grün) und Anthrachinon (Akzeptor, rot) sind separiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristallinität ist ein Aggregatzustand, welcher sich zwischen dem der isotropen Flüssigkeit und dem des kristallinen Festkörpers befindet. Da es sich hierbei jedoch weder um eine Flüssigkeit noch um einen Kristall handelt, ist der Begriff Mesophase (von *griechisch*: μέσος - zwischen, mitten) für den Zustand oder Mesogen für Verbindungen, die eine solche Phase ausbilden, zutreffender. Je nach Morphologie der flüssigkristallinen Phase sind Eigenschaften, welche in einer Flüssigkeit und in einem Kristall auftreten, unterschiedlich stark ausgeprägt.

Eine grundlegende Unterscheidung bei Flüssigkristallen geschieht durch die Einteilung in thermotrope und lyotrope Typen. Thermotrope LCs zeigen in einem definierten Temperaturbereich flüssigkristallines Verhalten in Substanz, während lyotrope in Kombination in einem bestimmten Mischungsverhältnis mit einem Lösungsmittel entsprechende Eigenschaften aufweisen. Letztlich gibt es auch Verbindungen, die sowohl thermotrope als auch lyotrope LC-Phasen ausprägen können.^[17] Da in der vorliegenden Arbeit lyotrope Flüssigkristalle keinen Untersuchungsgegenstand darstellen, soll im Folgenden auf diesen Grenzfall nicht näher eingegangen werden.

Die nächste Differenzierung folgt, in dem enantiotrope und monotrope Flüssigkristalle unterschieden werden. Die erste Gruppe zeigt flüssigkristallines Verhalten im Heiz- und im Kühlvorgang, ist folglich thermodynamisch stabil. Die zweite hingegen ist metastabil, das heißt eine LC-Phase ist ausschließlich während des Kühlens zu beobachten. Hierbei kann es zur Kristallisation oder auch zu einem glasartigen Erstarren des Materials kommen, wobei die Textur erhalten bleibt, aber keine Fluidität mehr vorhanden ist.^[17]

Der flüssigkristalline Zustand zeichnet sich im Wesentlichen durch folgende Eigenschaften aus: Fluidität, Orientierungsfernordnung (und Positionsordnung) sowie, zumeist als markanteste, die Doppelbrechung. Letztere wird mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie (siehe 2.2) genutzt, um über die so ersichtlichen Texturen erste Rückschlüsse auf die Selbstorganisation des Materials zu ziehen.^[18]

Die Ordnung in flüssigkristallinen Materialien ist vereinfacht dargestellt in der nachfolgenden Abbildung 3.

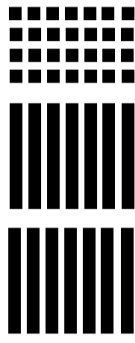


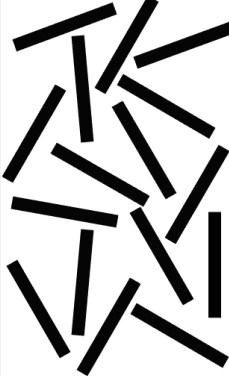
Kristall 3D-Ordnung Positions- und Orientierungsordnung	Smektische Phase Positions- und Orientierungsfern- ordnung	Nematische Phase Orientierungsfern- ordnung	Isotrope Flüssigkeit Keine Ordnung
			

Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung der Ordnungsverhältnisse in Flüssigkristallen.

In einem Kristall sind alle Moleküle orientierungs- und positionsgeordnet, während zum Beispiel in einer smektischen Phase nur noch Positions- und Orientierungsfernordnung, letztere entlang einer Vorzugsrichtung beschrieben durch den Direktor n , besteht. In einer nematischen Phase ist nur noch die Orientierungsfernordnung vorhanden^[19] und in der isotropen Flüssigkeit besteht keine Ordnung mehr.^[17]

Klassischen Flüssigkristallen ist eines gemein: Sie bestehen stets aus einem starren, anisotropen Kern (meist aromatisch), der in verschiedener Art und Anzahl von lateralen und terminalen Ketten umgeben ist. In Abbildung 4 sind typische Beispiele dargestellt.

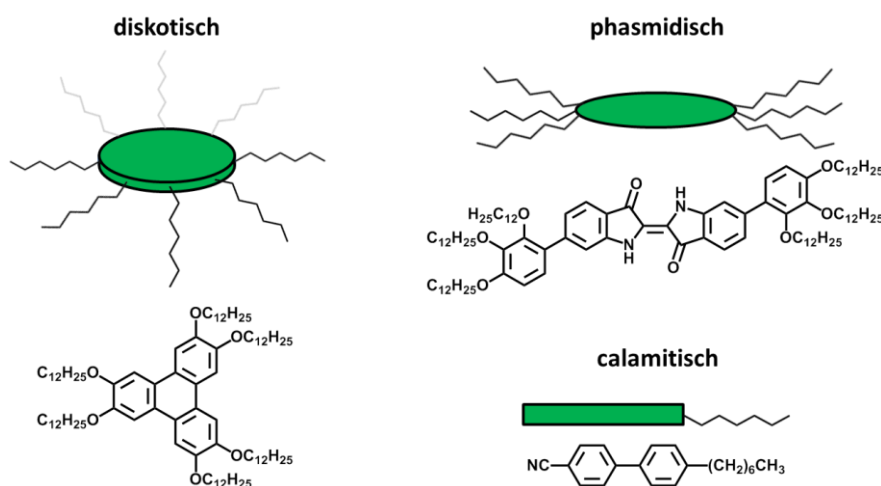


Abbildung 4. Schemata und Beispiele klassischer Mesogene: Diskoten, Nematene und Phasmiden.^[19]

Diskotische Mesogene besitzen einen scheibenförmigen Kern, während calamitische und phasmidische einen gestreckten Kern enthalten und sich im Wesentlichen durch das

Substitutionsmuster an peripheren Ketten unterscheiden. Die Formanisotropie, das heißt die unterschiedliche Polarisierbarkeit des Kerns in verschiedenen Raumrichtungen, ist entscheidend für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Periphere Ketten stabilisieren diese, indem sie eine Kristallisation verhindern und eine gute Beweglichkeit der LC-Aggregate ermöglichen. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Bildung von LC-Phasen ist ein günstiges Kern : Ketten-Verhältnis.

Sowohl die Molekülform als auch die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bzw. Molekülaggregaten beeinflussen die Art der gebildeten Mesophase. Eine Stabilisierung kann durch attraktive Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung erreicht werden. Schwache Wechselwirkungen ermöglichen nur eine Orientierungsfernordnung, wodurch nematische Mesophasen erhalten werden (Abbildung 5).^[19] Die Moleküle sind dabei entlang einer Vorzugsrichtung, dem Direktor, ausgerichtet.


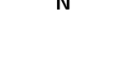

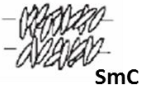

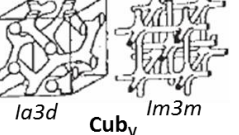
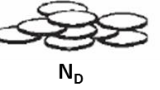
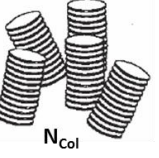
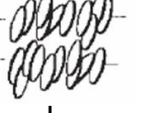
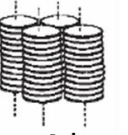
		Mesophasen				
		nematisch		kubisch		
		Einzelne Moleküle	polymol. Aggregate	smektisch (Schichten)	verwundene Netzwerke	kolumnar (Zylinder)
calamitische Moleküle						
polycatenare Moleküle						
diskotische Moleküle						

Abbildung 5. Wichtige Strukturen thermotroper Mesophasen;^[19] die Positionsfernordnung nimmt von links nach rechts zu; N nematische, N_D diskotisch nematische, N_{Col} kolumnar nematische Mesophasen; SmA smektische A-Mesophase; SmC smektische C-Mesophase; L_D diskotisch lamellare, Cub_v bikontinuierlich kubische Mesophase, Col kolumnare Mesophase; $Sm^{\sim}A$ bzw. $Sm^{\sim}C$ bezeichnen smektische Mesophasen, die durch Gruppierung der Mesogene innerhalb der Schichten zweidimensionale Gitter ausbilden und aufgrund dessen auch die Bezeichnung Col_r (kolumnar rechtwinklig bzw. Col_{ob} (kolumnar schiefwinklig) tragen.

Je stärker die Wechselwirkungen werden, desto höher ist die Positionsfernordnung zwischen den Aggregaten und desto eher können Schichten, Kolumnen oder auch kubische Netzwerke ausgebildet werden (Abbildung 5). Daraus geht ebenfalls hervor, dass calamitische (stäbchenförmige) Mesogene nematische und smektische Mesophasen, diskotische (scheibenförmige) Mesogene dagegen bevorzugt kolumnare LC-Phasen ausbilden.

Es gibt jedoch auch nichtklassische Mesogene, für welche dieses Bild der Flüssigkristalle nicht zutreffend ist. Gegensätzlich zu den klassischen Mesogenen zeichnen sich diese durch das Fehlen eines starren Kerns und somit einer ausgeprägten Formanisotropie aus. Als Beispiele genannt seien Dendrimere,^[20] Bolaamphiphile,^[21] V-förmige Mesogene^[22] und Blockcopolymerer^[23], sowie sternförmige Mesogene^[24], für welche ein Beispiel in Abbildung 6 dargestellt ist. Die LC-Eigenschaften dieser Verbindungen werden durch Frustration erklärt: „Frustration ist der Wettbewerb verschiedener Einflüsse auf ein physikalisches System, welches unvereinbare Grundzustände begünstigt.“^[25] Damit gemeint ist der intramolekulare Kontrast zwischen den Molekülsegmenten eines Mesogens,^[22] wie zum Beispiel polar/unpolar, hydrophil/lipophil und weitere. In genügend flexiblen Systemen führt dies zur Segregation im Nano- und Mikromaßstab. Ungünstige Wechselwirkungen inkompatibler Molekülsegmente werden so minimiert und durch eine effiziente Raumauffüllung wird die Stabilität des Systems günstig beeinflusst.

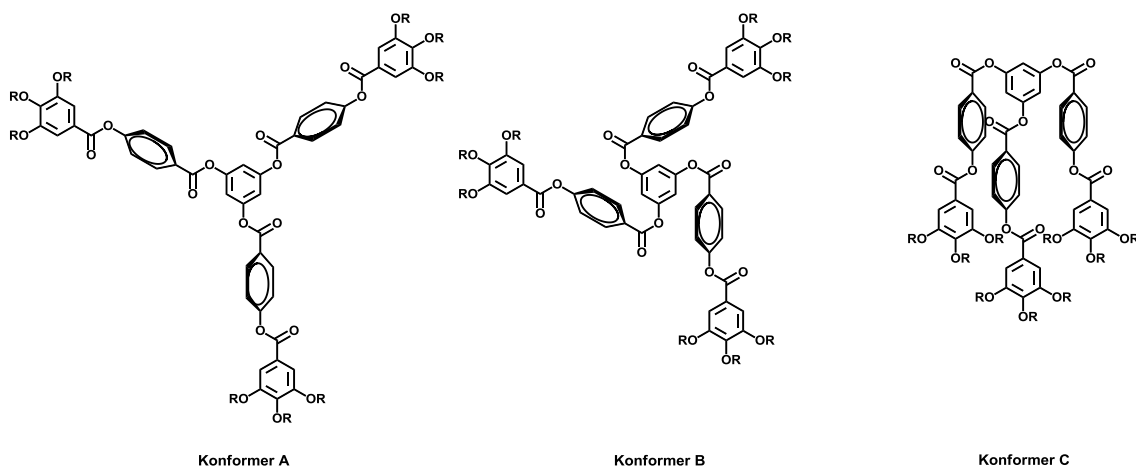


Abbildung 6. Ein nichtklassisches Mesogen: C_3 -symmetrisches Molekül mit einem Phloroglucinkern und drei Oligobenzoylarmen; Konformer A: sternförmig; Konformer B: gefaltet; Konformer C: E-förmig.^[24]

Zur dieser Gruppe von Mesogenen sind auch die sternförmigen Verbindungen zuzuordnen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden sind. Nichtklassische Mesogene prägen in Abhängigkeit von Molekülgröße und Anzahl sowie Länge der lateralen Ketten fast

alle Arten von LC-Phasen aus. So können bei großen Dendrimern kubische, smektische und kolumnare Phasen beobachtet werden,^[20] bei Bolaamphiphilen, bestimmt durch die Länge der lateralen Kette, smektische oder kolumnare Phasen.

Kolumnare Phasen

Die in dieser Arbeit vorgestellten sternförmigen Zielverbindungen bilden im Wesentlichen kolumnare Mesophasen aus, weshalb diese nachfolgend detailliert diskutiert werden. Bei klassischen diskotischen Mesogenen sind in Abhängigkeit von intrakolumnaren Wechselwirkungen, verschiedenen Molekülgeometrien und Kern : Ketten-Verhältnissen unterschiedliche zweidimensionale Überstrukturen zu beobachten. In Abbildung 7 sind fünf von insgesamt 17 ebenen Raumgruppen dargestellt, die am häufigsten bei Flüssigkristallen anzutreffen sind und zugleich die höchste Symmetrie besitzen.

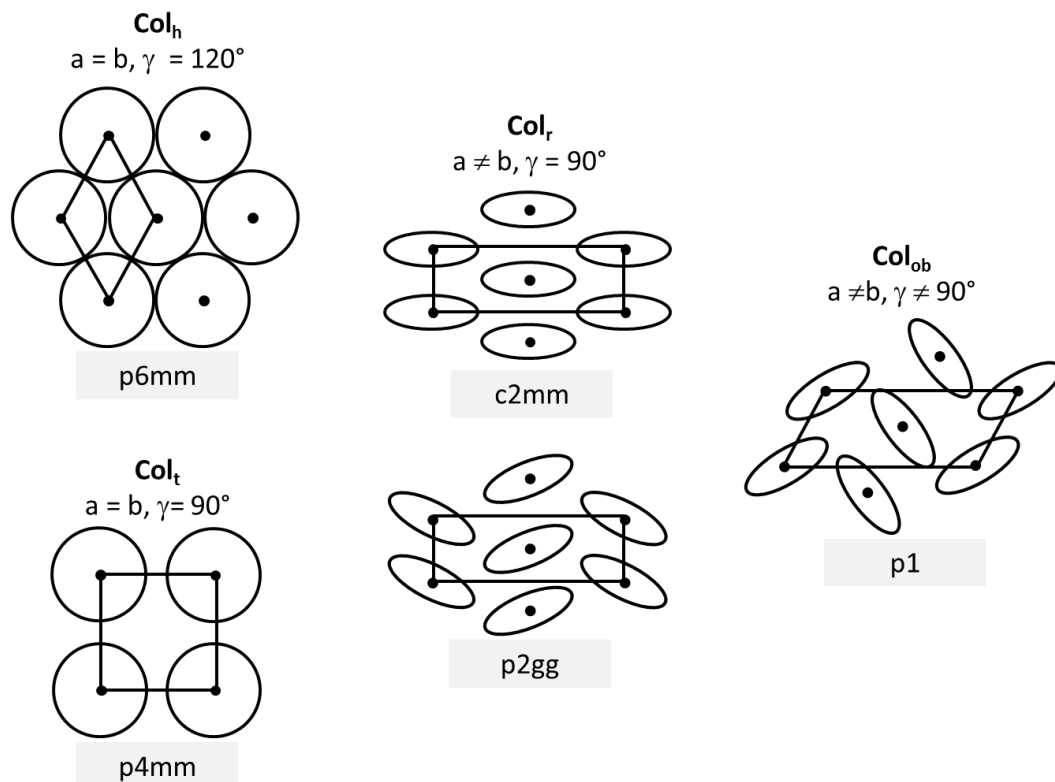


Abbildung 7. Die häufigsten 2D-Gittertypen kolumnarer Mesophasen^[17b]; **Col_h** hexagonal kolumnar; **Col_{ob}** schiefwinklig kolumnar; **Col_r** rechteckig kolumnar; **Col_t** tetragonal kolumnar.

Der Kolumnenquerschnitt bestimmt hierbei die Art der Gruppe, wobei die Lage der diskotischen Moleküle in der Kolumne die Form des Querschnitts bestimmt. Planarität und der resultierende kreisförmige Kolumnenquerschnitt liegen in hexa- oder tetragonalen

kolumnaren Phasen vor. In rechtwinkligen und schiefwinkligen kolumnaren Mesophasen sind dagegen die Moleküle gekippt und es erscheint ein elliptischer Querschnitt.^[17b]

Eine weitere Unterteilung erfolgt nach der Ordnung der Moleküle bzw. Molekülaggregate in einer Kolumne (Abbildung 8).

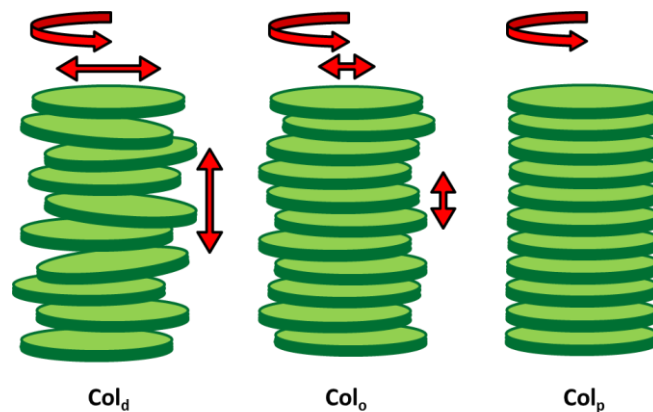


Abbildung 8. Ordnungsgrad in kolumnaren Mesophasen; Col_d ungeordnet kolumnar; Col_o geordnet kolumnar; Col_p plastisch kolumnar.^[26]

Mit steigender Temperatur verringert sich die Ordnung, da die molekulare Beweglichkeit zunimmt. Entsprechend sind die Kolumnen dann ungeordnet und die kolumnare LC-Phase wird mit Col_d, d = disordered, bezeichnet. Mit sinkender Temperatur wird die Ordnung erhöht und die Abstände der Diskoten entlang der Kolumne werden regelmäßig (Col_o, o = ordered) bis hin zu einem plastischen Kristall (Col_p, p = plastic). Der letztgenannte Zustand weist eine sehr hohe Ordnung auf und es ist lediglich noch die Drehbarkeit um die Kolumnenachse möglich.

Sternförmige Mesogene

Die Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit gehören wie auch die Vielzahl der Verbindungen, welche in der Dissertation von M. Jahr^[14] vorgestellt wurden, zu den dreifach verzweigten und damit einfachsten Multiarmverbindungen. Dreifach funktionalisierte Kernbausteine sind gut zugänglich bzw. im Fall des in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Phloroglucins kommerziell erhältlich. Durch direkte Umsetzung mit dem Kernbaustein sind C₃-symmetrische Verbindungen darstellbar, wobei die C₂- und die unsymmetrischen sternförmigen Mesogene, welche Donor- und Akzeptoreinheiten vereinen sollen, im Rahmen dieser Arbeit das Hauptziel ausmachen. Erforderlich hierfür sind

entsprechende Schutzgruppenstrategien, welche auf der Arbeit von M. Jahr^[27] aufbauen. Eine Anpassung der vornehmlich auf Benzylschutzgruppen basierenden Strategie ist aufgrund der Empfindlichkeit der eingesetzten Chromophore Anthracen und Anthrachinon gegenüber Hydrierbedingungen erforderlich.

Insbesondere für die unsymmetrischen, dreiarmligen Mesogene wurde der Begriff „Hekaten“, nach der griechischen Göttin der drei Wege, geprägt.^[28] Die idealisierte Struktur, wie dargestellt in Abbildung 9, ist C_3 -symmetrisch, wenn alle drei Arme identisch sind, und erklärt die Bezeichnung als sternförmige Verbindungen.

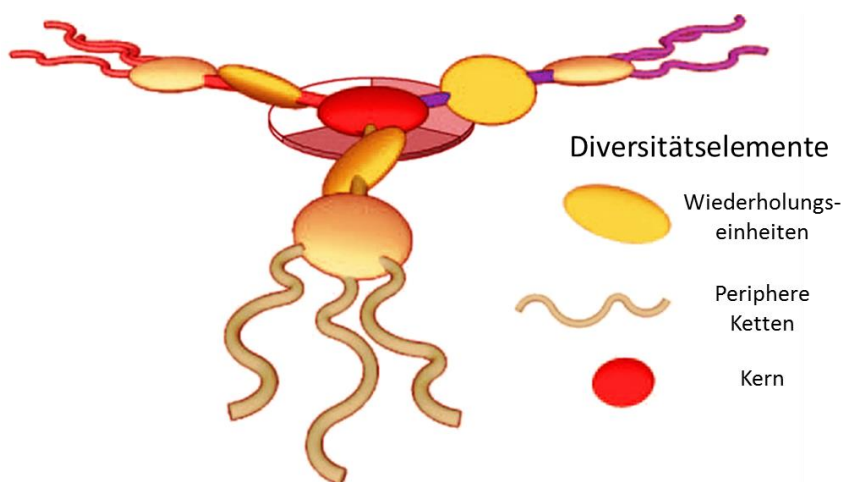
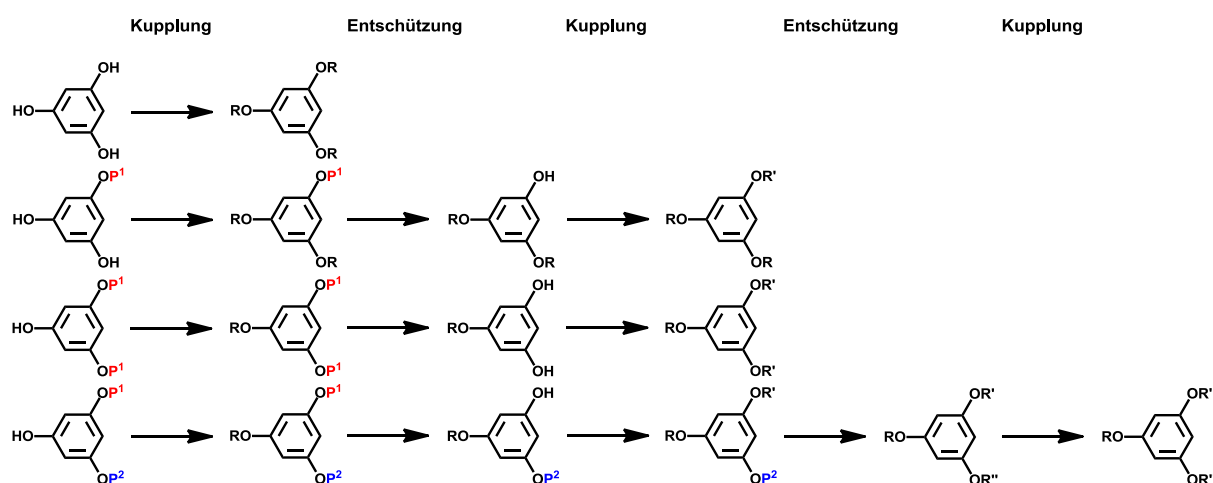


Abbildung 9. Modulare Struktur eines sternförmigen Mesogens mit drei Armen sowie den Diversitätselementen; © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.^[28]

Die Synthese eines ABC-Kerns, also eines trifunktionalen Kerns mit zwei orthogonalen Schutzgruppen, ermöglicht den gezielten Aufbau komplexer unsymmetrischer LC-Materialien. Der modulare Aufbau der Verbindungen und die Variation der einzelnen Elemente bilden den Grundstein für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Die Eigenschaften können demnach durch Anzahl und Funktionalität der Wiederholungseinheiten sowie der peripheren Ketten, als auch durch die Art des trifunktionalen Kerns beeinflusst bzw. gesteuert werden.^[28]

Ein sehr großer Einfluss ist bei diesen Komponenten den peripheren Ketten zuzuschreiben, da sie je nach ihrer Anzahl durch die Ausfüllung des Raumes die Selbstorganisation der sternförmigen Verbindungen maßgeblich mitbestimmen. Inkompatible Arten von Ketten, wie zum Beispiel die Verwendung von Alkyl- und semiperfluorierten Ketten, fördern die Nanosegregation. Ferner, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant, können

Wasserstoffbrücken-Donoren und Akzeptoren einen interessanten Aspekt bei der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen darstellen.



Schema 2. Konvergente Synthesestrategien für C_3 -, C_2 - und unsymmetrische sternförmige Moleküle (Hekaten) ausgehend von einem Phloroglucin-Kern, welcher zuvor mit entsprechenden Schutzgruppen ausgestattet wird; P^1 , P^2 = orthogonale Schutzgruppen; R, R', R'' = Arme.

Die in dieser Arbeit angestrebten Synthesestrategien sind in Schema 2 dargestellt und ausschließlich konvergent. Im Vergleich zu einer divergenten Synthese sind so bessere Ausbeuten und eine höhere Reinheit möglich, wie auch in dieser Arbeit am Beispiel der Synthese von Stern **S8** ersichtlich wird (Gesamtausbeute 6 % vs. 64 %), wobei hier lediglich der dritte Arm divergent bzw. konvergent angefügt wurde. Weiterhin stellen die Arme, welche an den Kern gekuppelt werden, in vielen Fällen ebenfalls flüssigkristalline Verbindungen und damit einen interessanten Untersuchungsgegenstand dar.

Flüssigkristalline Anthracen- und Anthrachinonderivate

Die in dieser Arbeit verwendeten Chromophore – Anthrachinon als Elektronenakzeptor und Anthracen als Elektronendonator – sind in der Literatur bereits als Teil flüssigkristalliner Materialien dargestellt. So wurde 1981 Rufigallol-1,2,3,5,6,7-hexaⁿoktanoat, ein Anthrachinonderivat, als eines der ersten Systeme mit C_2 -symmetrischen Kern beschrieben, das kolumnare Phasen ausprägt.^[29] Diese Verbindung stellt ein klassisches diskotisches Mesogen mit dem Chromophor als starren, aromatischen Kern dar. Ein weiteres Beispiel vielfach substituierter Anthrachinone folgte durch Novez et al. mit der Darstellung 1,4,5,8-tetraalkoxsubstituierter Derivate, die smektische A-Phasen ausprägen und deren Anthrachinonkörper in der LC-Phase gebogen ist.^[30] Diese Deformation ist bedingt durch die

sterische Wechselwirkung der Alkoxy substituenten mit den Carbonylgruppen und resultiert in einem Dipolmoment entlang der C_2 -Achse des Moleküls. Dadurch ist im Vergleich zu planaren Systemen eine höhere Ordnung möglich, aber zum Beispiel auch eine Orientierung im elektrischen Feld denkbar. In der aktuellen Forschung werden flüssigkristalline Anthrachinonderivate als Elektronenakzeptormaterialien für n-Halbleiter untersucht.^[16] Das elektronenreiche Pendant des Anthrachinons – Anthracen – wurde erstmals in einem Flüssigkristall Ende der 1980er von Weiss und Lin^[31] beschrieben.^[32] Seither fand dieser Chromophor zum Beispiel als Co-Monomer Verwendung in flüssigkristallinen Polymeren,^[33] wurde aber bis 2003 trotz seiner bemerkenswerten photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften kaum in flüssigkristallinen Materialien eingesetzt.^[32] Ein Patent der Firma Merck 2005 enthält dagegen bereits zahlreiche substituierte flüssigkristalline Anthracenderivate für potentielle elektronische Anwendungen als Halbleiter oder lichtemittierende Applikationen wie LCD-, OLED- und OFET-Einheiten.^[34]

Wie daraus hervorgeht, stellen das Anthracen als Elektronendonator und Anthrachinon als Elektronenakzeptor interessante Komponenten für die Synthese von Flüssigkristallen und für organisch-elektronische Anwendungen dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Chromophore in sternförmigen Verbindungen, die kolumnare Phasen ausprägen, zusammengeführt, da Donor-Akzeptor-Materialien insbesondere für die Photovoltaik von großem Interesse sind. Ziel dabei ist es, durch Segregation der Chromophore zwei getrennte Stränge von Donor- und Akzeptoreinheiten entlang der Kolumnen zu erhalten. Dieses Konzept ist in Anlehnung die ‚double-cable‘-Struktur Akzeptor-substituierter Donorpolymere, welche als Alternative zum Donor-Akzeptor-Komposit in photovoltaischen Zellen erforscht werden.^[35]

2.2 Polarisationsmikroskopie^[36]

Als wichtiges Verfahren zur Untersuchung von Flüssigkristallen stellt die Polarisationsmikroskopie (POM) eine einfache und schnelle Methode zur Analyse anisotroper Materialien dar. Das zu untersuchende Objekt befindet sich im Polarisationsmikroskop zwischen zwei Polarisationsfiltern. Als erster Filter liegt der Polarisator vor dem Objekt, meist an der Lichtaustrittsöffnung unterhalb des Kondensors. Durch ihn wird linear polarisiertes Licht erzeugt, mit welchem das Präparat beleuchtet wird. Als zweiter Filter ist der Analysator nach dem Objekt in den Strahlengang eingebracht. Beide Polarisatoren stehen gekreuzt zueinander. Ist das in den Strahlengang eingebrachte Material

isotrop, erfährt das Licht keine Doppelbrechung und die Probe erscheint schwarz. Ist die Probe hingegen doppelbrechend, wird der auftreffende Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen zerlegt, welche sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (und damit Brechzahl) in dem anisotropen Material fortsetzen. Ein Strahl verhält sich in Bezug auf die Ausbreitung wie in optisch isotropen Stoffen, das heißt, die Ausbreitungsgeschwindigkeit v ist in allen Richtungen gleich. Die Darstellung dieses sich ordentlich verhaltenden Strahls erfolgt in Form einer Kugel. Der zweite Strahl wird als außerordentlich bezeichnet und breitet sich in Form eines Rotationsellipsoides aus. Infolgedessen ist v richtungsabhängig. Über die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit und Richtung hinaus sind beide Strahlen senkrecht zueinander linear polarisiert. Eine Interferenz beider Strahlen ist nicht möglich, solange die Schwingungsebenen beider Strahlen senkrecht aufeinander stehen. Treten die zwei linear polarisierten Teilstrahlen aus einem doppelbrechenden Medium aus, vereinen sich die beiden in ihrer Phase verschobenen Strahlen zu elliptisch polarisiertem Licht. Mit Hilfe des Analysators werden aus beiden Strahlen die in Analysatorrichtung schwingenden Anteile herausgefiltert, welche sich dann nach den Regeln der Interferenz verstärken oder auslöschen.^[37]

Eine doppelbrechende Probe verändert die Schwingungsebene des Lichts, sodass durch den Analysator keine vollständige Auslöschung erfolgt, wie es bei einem isotropen Medium der Fall ist. Das dabei entstehende Bild wird als Textur bezeichnet. Texturen sind meist farbig, da es durch verschieden orientierte Domänen und der Dispersion der Spektralfarben des Lichts zu farbiger Strahlung kommt. Die Schichtdicke der analysierten Probe beeinflusst die Farbgebung ebenfalls.

In Abhängigkeit von der Art der Mesophase werden jeweils typische Texturen erhalten. Der Vergleich mit bereits bekannten Texturen^[18] ermöglicht eine vorläufige Zuordnung der Mesophase, welche durch weiterführende analytische Methoden bestätigt werden muss. Weitere wichtige Informationen ergeben sich durch das Scheren der Probe. Die Scherfähigkeit einer anisotropen Probe ist ein gutes Indiz für das Vorliegen einer Mesophase.^[36]

2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist definiert als die Messung der Änderung der Differenz in der Heizflussrate zu einer Probe und einer

Referenz, während beide einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt sind.^[38] Um eine konstante Heizrate bei Probe und Referenz zu gewährleisten, muss der Probe im Heizvorgang an den jeweiligen Phasenübergängen mehr Wärme zugeführt werden, im Kühlvorgang entsprechend weniger. In einem Diagramm wird die Heizflussrate gegen die Temperatur aufgetragen, wobei Peaks die Phasenübergänge anzeigen. Der Peak-Onset zeigt dabei die Phasenübergangstemperatur an, während die Peakfläche die Phasenübergangsenthalpie darstellt. Im Allgemeinen sind für Übergänge erster Ordnung wie das Aufschmelzen Enthalpiebeträge von $\geq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erwarten, Übergänge zweiter Ordnung, also zwischen zwei LC-Phasen oder von einer LC-Phase in die isotrope Phase, zeigen Beträge von $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Eine weitere Information lässt sich aus der Hysterese des jeweiligen Übergangs zwischen Heizen und Kühlen ableiten. Bei Werten von mehr als 10 K kann auf einen Kristallisationsvorgang, bei weniger als 10 K auf Übergänge von Mesophasen geschlossen werden. Mit dieser Methode können somit wichtige Informationen zum Polymorphismus flüssigkristalliner Substanzen erhalten werden.

2.4 Röntgenstreuung an Flüssigkristallen^[14]

Mit Röntgenstreuung bezeichnet man die Streuung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen in kondensierter Materie, wie zum Beispiel Kristallen oder quasikristallinen Materialien. Monochromatische Röntgenstrahlung (Quelle zum Beispiel Cu-K α) wird beim Durchdringen der Probe gestreut, wobei es durch periodische zwei- und dreidimensionale Überstrukturen zur Interferenz und damit zum Erscheinen eines charakteristischen Beugungsmusters auf dem Detektor kommt. Um möglichst umfangreiche Informationen über ein geordnetes Material zu erhalten, empfehlen sich Experimente mit unterschiedlichen Abständen zwischen Probe und Detektor, nachfolgend genannt die Parameter des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräts: 12.35 cm / $2\theta_{\text{max.}} = 23.4^\circ$ und 28 cm / $2\theta_{\text{max.}} = 11.6^\circ$ (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS), 68 cm / $2\theta_{\text{max.}} = 5.1^\circ$ (Middle Angle X-Ray Scattering, MAXS) und 107 cm / $2\theta_{\text{max.}} = 3.5^\circ$ (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS).

In Abbildung 10 sind die Diffraktogramme einer nicht-orientierten Pulverprobe (A) und einer orientierten Probe (B) dargestellt. Liegt keine orientierte Probe vor, erhält man ein sogenanntes Pulverdiffraktogramm, in welchem die Reflexe als Ringe erscheinen. Im Diffraktogramm einer orientierten Probe hingegen werden definierte Reflexe auf dem

Äquator (und dem Meridian) erhalten, je nach ein- oder zweidimensionaler Ordnung. Liegt eine dreidimensionale Ordnung vor, führt dies darüber hinaus zu weiteren Reflexen zwischen den Achsen (c). Aus dem Diffraktogramm einer orientierten Probe gehen wesentlich mehr Informationen zum Material hervor als aus dem eines Pulvers.

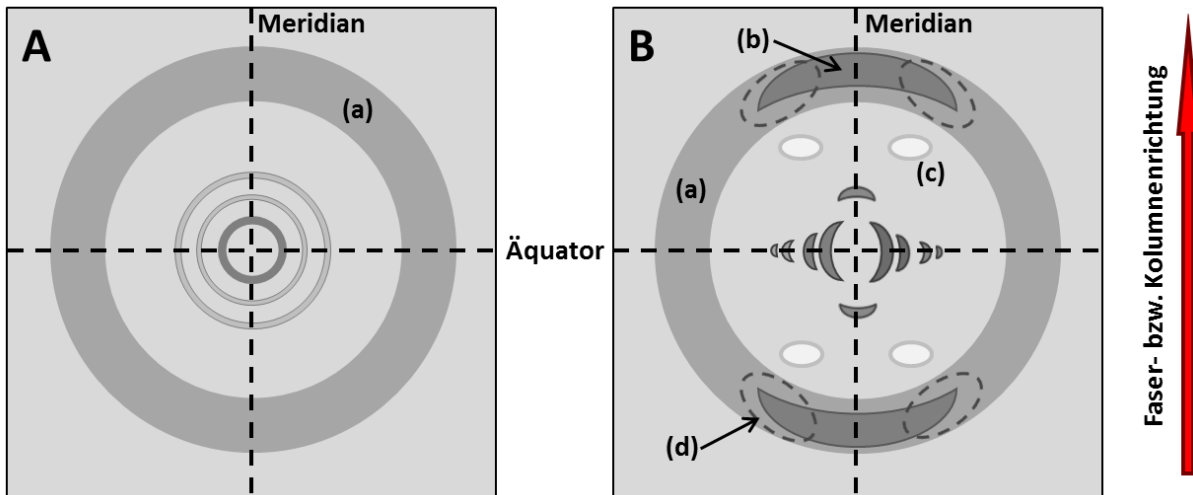


Abbildung 10. Beugungsmuster flüssigkristalliner Proben: A Pulverprobe (nicht orientiert), B extrudierter Faden (orientiert).^[14]

Abbildung 10B zeigt ein typisches Beugungsmuster einer kolumnaren Mesophase. Verglichen mit kristallinen Proben, welche bedingt durch hohe Nah- und Fernordnung im gesamten Winkelbereich scharfe Reflexe mit geringer Halbwertsbreite erzeugen, sind hier ein breiter Halo (a) bei großen Winkeln und wenige, deutliche Reflexe im Kleinwinkelbereich zu erkennen. Aus dem Halo geht der mittlere Abstand der isotrop verteilten Alkylketten hervor sowie der weiche Charakter eines Materials. Die Maxima (b) auf dem Meridian stehen in Korrelation mit dem mittleren Molekülabstand innerhalb der Kolumne, wobei ein Aufsplitten dieser (d) einen Tilt der Moleküle gegen die Kolumnenachse anzeigt. Die zweidimensionale Ordnung zeigt sich in den Reflexen im Kleinwinkelbereich auf dem Äquator. Normalerweise sind flüssigkristalline Phasen gemäß ihrer ein- oder zweidimensionalen Ordnung nur mit den Miller'schen Indices h und k beschrieben. Eine mögliche hkl -Indizierung weist wiederum auf eine dreidimensionale Ordnung hin. Die Ergebnisse Röntgenbeugungsuntersuchungen werden mit Hilfe der ursprünglichen sowie den quadratischen Bragg'schen Gleichungen ausgewertet (Abbildung 11).

Bragg'sche Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Quadratische Bragg'sche Gleichungen

$$\text{Hexagonales Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right]$$

$$\text{Orthorhombisches Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

$$\text{Monoklines Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hk \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right]$$

$$\text{Obliques Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot (1 - \cos^2 \gamma) \cdot \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right]$$

Abbildung 11. Ausgewählte, für diese Arbeit relevante Quadratische Bragg'sche Gleichungen; d Netzebenenabstand; θ Beugungswinkel; n Ordnung; λ Wellenlänge; h, k, l Miller'sche Indices; a, b, c Kantenlängen der Zelle; α, β, γ Winkel der Zelle.^[39]

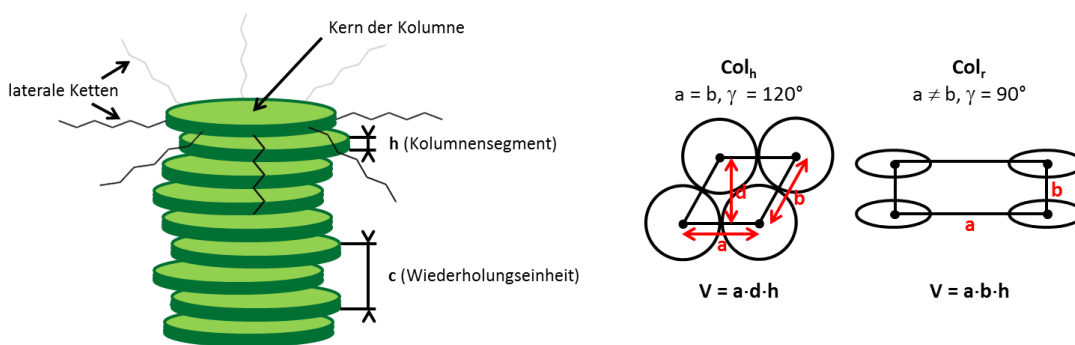
Mit ihrer Hilfe sind aus den erhaltenen Beugungswinkeln die Netzebenenabstände d zu berechnen, wobei die Netzebenen durch die Miller'schen Indices h, k und l definiert sind. Die quadratischen Bragg'schen Gleichungen stellen den Zusammenhang mit den Netzebenenabständen in unterschiedlichen Kristallsystemen her^[39] (Abbildung 11). Mit den Bragg'schen Gleichungen können darüber hinaus die zu erwartenden Abstandsverhältnisse der Reflexe, aber bei bekannten Zellparametern auch die zu erwartenden Reflexe berechnet werden.

2.5 Modellerstellung flüssigkristalliner Phasen^[14]

Anhand der Ergebnisse der Röntgenbeugung können Parameter erhalten werden, die die Grundlage für die Erstellung von Modellen zu Mesophasen darstellen. Mit Hilfe der Abstände sowie der Dichte des Materials können das Volumen und die Anzahl der enthaltenen Moleküle bestimmt werden. Die Vorgehensweise variiert dabei je nach Phasenstruktur.

Für kolumnare Phasen ergibt sich aus den Gitterparametern die Querschnittsfläche A_{Zelle} einer oder mehrerer Spalten. Mit der Höhe h kann das Volumen V_{Zelle} bestimmt werden, wobei die Höhe dem Zellparameter c gleichgesetzt werden kann (dreidimensionale Phasen) oder dem mittleren Molekülabstand (zweidimensionale Phasen), wodurch die Anzahl der Teilchen innerhalb eines Spaltensegments erhalten wird. Für letztere Variante wird in der Regel ein Wert von 4.5 \AA angesetzt, welcher sich auch in dem Halo im Beugungsbild flüssigkristalliner Verbindungen widerspiegelt.

Um die Dichte eines Materials zu ermitteln, sind verschiedene Methoden anwendbar. Die experimentelle Bestimmung ist dabei sehr genau, aber auch die aufwendigste. Eine andere Möglichkeit besteht darin, anhand der reellen und der berechneten Kristalldichte einer strukturell ähnlichen Substanz einen Korrekturfaktor zu ermitteln und diesen auf die berechnete Kristalldichte einer neuen Substanz zu übertragen. Dadurch wird ebenfalls ein relativ genauer Dichtewert erhalten. Eine Berechnung mit Hilfe von Daten aus der Röntgenbeugung nach der Gleichung $\rho = (Z \cdot M) / (V \cdot N_A)$ setzt die Kenntnis oder das Abschätzen der Zahl der Moleküle im Volumen voraus. Als letzte Option hat sich das Abschätzen der Dichte anhand anderer bekannter Verbindungen bewährt. Viele organische Verbindungen weisen eine Dichte von $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ auf, welche auch in guter Näherung für flüssigkristalline Verbindungen angesetzt wird.



Volumen eines Kolumnenabschnitts V_{zelle}

$$1.) V_{\text{zelle}} = A_{\text{zelle}} \cdot h = V_{\text{Kern}} + V_{\text{Kette}}$$

Anzahl in der Zelle befindlichen der Moleküle Z

$$2.) Z = \rho / M \cdot N_A \cdot V_{\text{zelle}}$$

Volumen der Alkylketten V_{kette}

$$3.) V_{\text{kette}} = nV_{\text{CH}_2} + \Delta V_{\text{CH}_3}$$

$$\text{mit } V_{\text{CH}_2} = 26.5616 + 0.02023T$$

$$V_{\text{CH}_3} = 27.14 + 0.01713T + 0.00041817T^2$$

Volumen des Kolumnenkerns

$$4.) V_{\text{Kern}} = V_{\text{zelle}} - V_{\text{Kette}}$$

für hexagonal kolumnare Mesophasen

Radius des Kolumnenkerns

$$5.) r_{\text{Kern}} = \sqrt{\frac{V_{\text{Kern}}}{\pi \cdot c}}$$

Abbildung 12. Parameterberechnung für Segmente und Wiederholungseinheiten von kolumnaren Mesophasen; ρ Dichte, M Molare Masse, N_A Avogadro-Konstante, r_{Kern} Radius des Kolumnenkerns, V_{zelle} Volumen eines definierten Bereichs, V_{Kern} Volumen des Kolumnenkerns, V_{Kette} Volumen der lateralen Ketten, Z Anzahl der Moleküle in einem Kolumnenabschnitt, h bzw. c Höhe des Kolumnenabschnitts.^[40]

Für kolumnare Phasen lässt sich nicht nur die Anzahl, sondern mit Wissen um das Volumen der lateralen Ketten auch der Durchmesser des aromatischen Kerns einer Kolumne ermitteln.^[40] Das Volumen des aromatischen Kerns ergibt sich aus der Differenz des Zell- und des Kettenvolumens. Die so erhaltenen Daten können anschließend genutzt werden, um mit

dem Programmpaket „Materials Studio“ ein molekulares Modell der Mesophasen zu erstellen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese

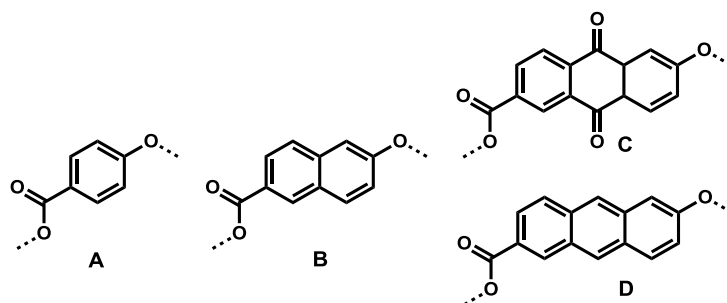
3.1.1 Allgemeines

3.1.1.1 Veresterungen

Die sternförmigen Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit sowie einige Vorstufen stellen Oligoester dar. Die Darstellung der Esterbindungen zum Aufbau dieser Verbindungen erfolgt stets über die sogenannte Steglich-Veresterung mit DCC und DPTS.^[41] Nicht eingeschlossen ist die Synthese der Allylester. Die chemoselektive Einführung dieser Schutzgruppe für die Carboxyfunktion der Chromophore erfolgte durch die Umsetzung mit Allylbromid und Kaliumhydrogencarbonat in DMF.^[42]

3.1.2 Synthese der Chromophore

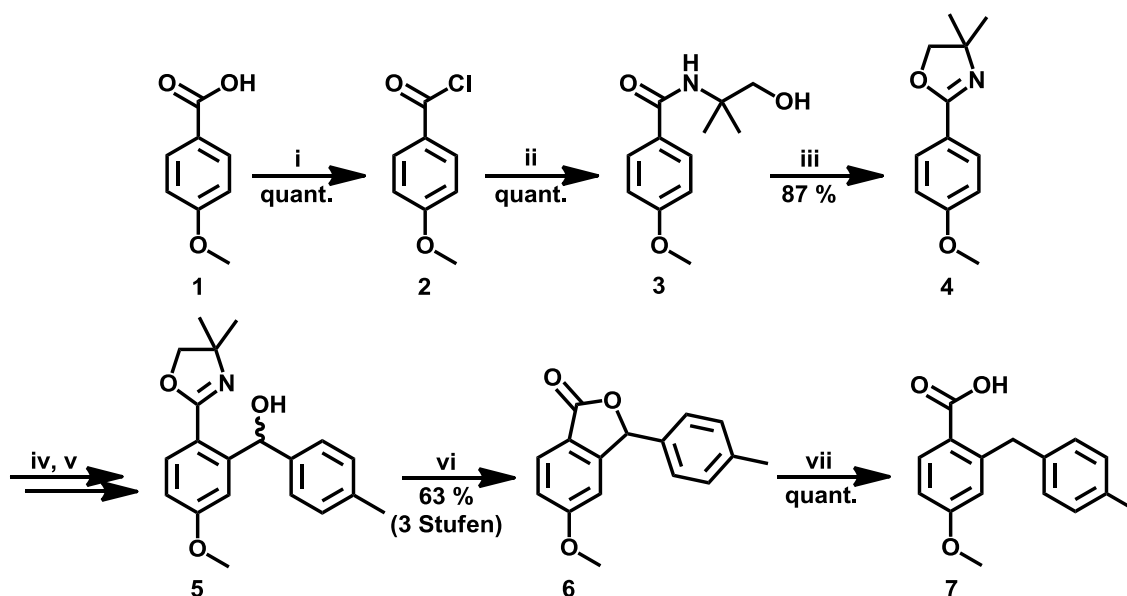
In Anlehnung an die dieser Dissertation vorausgegangenen Arbeiten von M. Jahr und M. Lehmann, in welchen sternförmige Mesogene mit einem Phloroglucinkern und drei Armen mit den Wiederholungseinheiten 4-Hydroxybenzoesäure^[43] und 6-Hydroxy-2-naphthoesäure^[44] dargestellt wurden, werden Anthracen und Anthrachinon ebenfalls linear und unsymmetrisch funktionalisiert (siehe Schema 3). Das analoge lineare Substitutionsmuster der Chromophore resultiert in zu den Vorarbeiten vergleichbaren flüssigkristallinen Eigenschaften der Zielverbindungen, eine nichtlineare Funktionalisierung würde dagegen zu anderen LC-Phasen führen.^[14]



Schema 3. Wiederholungseinheiten für Oligoester als Bestandteil der Arme in sternförmigen Mesogenen; **A** 4-Hydroxybenzoesäure, **B** 6-Hydroxy-2-naphthoesäure, **C** 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure, **D** 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure.

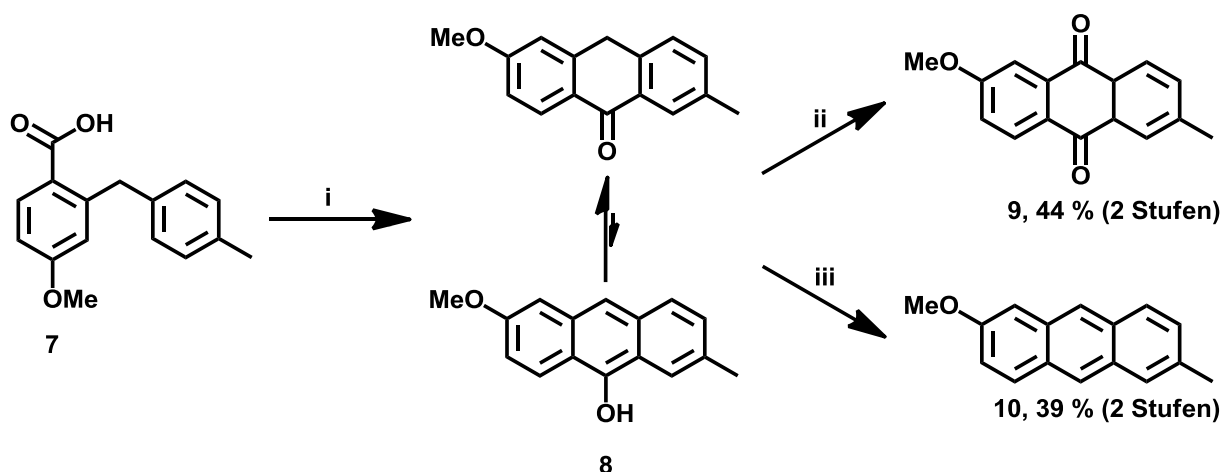
Beide Verbindungen sind in einer mehrstufigen Synthese ausgehend von Anissäure zugänglich. Die Syntheseroute zum Anthrachinon wurde 1982 durch Kelly, Parekh und Trachtenberg beschrieben.^[45] Ein Zwischenprodukt dieser bildet gleichzeitig das Edukt für die Gewinnung des Anthracenchromophors, welcher nach dem von Ihmels beschriebenen Weg erhalten wird.^[46]

Zunächst ist 4-Methoxy-2-(*p*-tolyl)methylbenzoesäure (**7**) als mittelbare Vorstufe sowohl für das Anthracen- als auch für das Anthrachinonsystem wie in Schema 4 gezeigt darzustellen. Über sieben Stufen kann eine Gesamtausbeute von 55 % erhalten werden.



Schema 4. Synthese von 4-Methoxy-2-(*p*-tolyl)methylbenzoesäure **7**^[45, 47] als Ausgangsstoff für die Synthese des Anthracen- und des Anthrachinonbausteins. i SOCl₂, Dichlormethan; ii 2-Amino-2-methylpropanol, Dichlormethan; iii SOCl₂, Dichlormethan; iv ⁿBuLi, THF; v *p*-Tolylaldehyd; vi *p*-TsOH, Toluol; vii Pd/C, H₂, Eisessig.

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[45, 47] Ausgehend von dem Benzoesäurederivat **7** erfolgt nun eine zweistufige Synthese, wobei nach dem ersten Syntheseschritt die Differenzierung zum Anthrachinon- bzw. Anthracengerüst erfolgt (Schema 5).

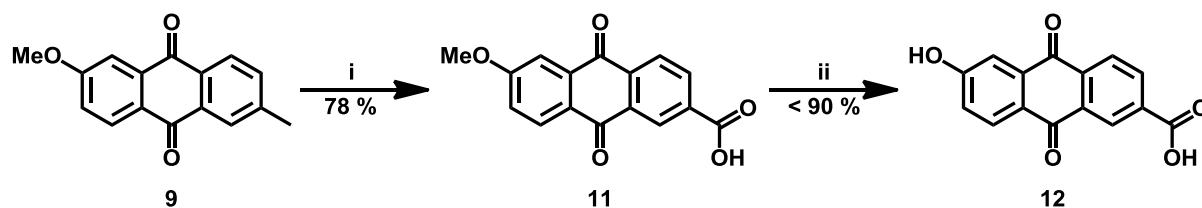


Schema 5. Darstellung des Anthrachinon- sowie Anthracengerüsts ausgehend von 4-Methoxy-2-(*p*-tolyl)methylbenzoesäure (**7**) mit Differenzierung in der zweiten Synthesestufe; i TFAA, CHCl_3 ; ii CrO_3 , Eisessig; iii NaBH_4 , Diglyme, MeOH, 0°C .

Um das Anthrachinongerüst zu erhalten, wird entsprechend der Literatur von T. R. Kelly, N. D. Parekh und E. N. Trachtenberg^[45] das Anthron **8** zunächst mit Chrom(VI)-oxid in Eisessig oxidiert. Das saubere Produkt kann in einer Ausbeute von 44 % über zwei Stufen isoliert werden. Die niedrige Ausbeute ist auf Nebenreaktionen in der ersten Stufe zurückzuführen, da eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung zum gewünschten Produkt führt, intermolekulare Reaktionen aber nicht ausgeschlossen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Konzentration der Reaktionslösung im Vergleich zur Literaturangabe halbiert. Diese Verringerung der Konzentration führte zu einer Steigerung der Ausbeute. Eine systematische Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde jedoch nicht weiter verfolgt. Das Anthracengerüst **10** wird durch eine Reduktion des Anthrons **8** in der zweiten Stufe dargestellt.^[48] Die hier erhaltene Gesamtausbeute von 39 % wird, wie bereits im vorhergehenden Absatz erläutert, auf Nebenreaktionen in der ersten Synthesestufe zurückgeführt.

3.1.2.1 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure

Das erhaltene methoxy- und methylsubstituierte Anthrachinongerüst **9** wird in zwei Stufen zur 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure **12** umgesetzt.

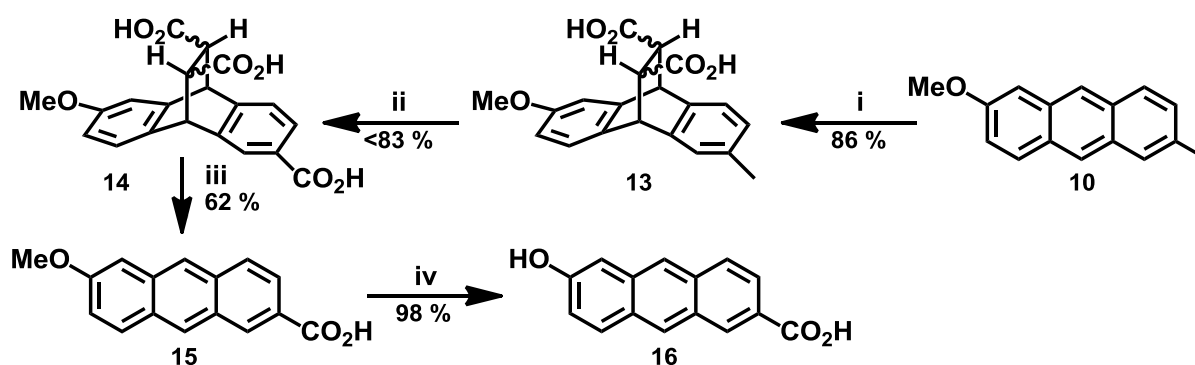


Schema 6. Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracinoncarbonsäure über zwei Stufen; i AcOH, Ac₂O, CrO₃, 78 % oder KMnO₄, Pyridin, H₂O; ii BBr₃, CH₂Cl₂, -80 °C.

Wie in Schema 6 gezeigt, wird zunächst die Methylgruppe in eine Carboxyfunktion überführt. Für die Oxidation der Methylgruppe von **9** wurden zwei verschiedene Oxidationsmittel verwendet. Der erste Versuch erfolgte durch Umsetzung des Edukts mit Kaliumpermanganat in einer Pyridin/Wasser-Mischung.^[33b] Es wurde keine vollständige Umsetzung beobachtet, sondern eine 3 : 2-Mischung von Produkt zu Edukt erhalten. Diese kann, unter Kenntnis der Zusammensetzung, dennoch weiter umgesetzt werden, da eine Abtrennung von Nebenprodukten in späteren Stufen problemlos möglich ist. In nachfolgenden Versuchen wurde mit Chrom(IV)oxid ein anderes Oxidationsmittel gewählt, mit welchem das Edukt in einer Mischung von Eisessig und Acetanhydrid vollständig oxidiert und in einer Ausbeute von 78 % isoliert wurde.^[49] Die höhere Ausbeute unter diesen Bedingungen ist auf die bessere Löslichkeit des Eduktes in Eisessig/Acetanhydrid im Vergleich mit der wässrigen Lösung bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat zurückzuführen. Bei letzterem Verfahren wird das Produkt schon beim Abbruch der Reaktion durch Ausfällen in zufriedenstellender Qualität als Rohprodukt erhalten. Die Überführung der Methoxy- in eine Hydroxygruppe wird mit Bortribromid in Dichlormethan nach McOmie und Watts^[50] mit insgesamt drei Äquivalenten des Reagenz durchgeführt, wobei hier mindestens ein Äquivalent Überschuss aufgrund der Lewis-basischen Carboxyfunktion verwendet werden muss. Obwohl bei jeder Durchführung dieser Reaktion im Rohprodukt noch 10-15 % des Edukts enthalten sind, welches aber nach der Einführung der Schutzgruppe leicht abgetrennt werden kann, wird auch hier eine gute Ausbeute erzielt.

3.1.2.2 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure

Die Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure ausgehend von 2-Methoxy-6-methylantracen wird in Anlehnung an die Syntheseroute von Ihmels^[46] wie in Schema 7 dargestellt durchgeführt.



Schema 7. Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure (16) ausgehend von 2-Methoxy-6-methylanthracen (10); i Fumarsäure, Dioxan, 84 %; ii KMnO_4 , NaOH , H_2O , 70°C , 84 %; iii Ph_2O , 254°C , 54 %; iv BBr_3 , Dichlormethan, -78°C , < 50 % oder AcOH , HBr , Rückfluss, 98 %.

Um den mittleren Ring bei der Umsetzung der Methylgruppe zur Carboxyfunktion vor Oxidation zu schützen, wird zunächst eine [4+2]-Cycloaddition mit Fumarsäure durchgeführt, wobei ein Gemisch beider möglicher Stereoisomere erhalten wird. Die folgende Oxidation gelingt mit Kaliumpermanganat in Natriumhydroxidlösung in guter Ausbeute. Beim Erhitzen in Diphenylether auf 254°C unter Schutzgasatmosphäre findet die Retro-Diels-Alder-Reaktion statt, wobei die freiwerdende Fumarsäure absublimiert. Die 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure kann nach Reaktionsabbruch durch Ausfällen in hoher Reinheit und einer Ausbeute von 54% erhalten werden.^[46] Aus unbekanntem Gründen konnte letztere jedoch nicht gesteigert werden, obwohl bis zu 77 % beschrieben wurden.^[46]

Als gängiges Verfahren zur Spaltung von Methoxygruppen ist die Verwendung von Bortribromid in einem inerten Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluss bekannt. Nach McOmie und Watts^[50] ist hierzu ein Äquivalent des Reagenz je Ether-Gruppe sowie ein weiteres für jede Lewis-basische Gruppe zu verwenden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass es bei der Verwendung von mindestens zwei Äquivalenten, wie es literaturgemäß die 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure erfordert, zu einer signifikanten Reduktion der Ausbeute und offenbar Nebenprodukten kommt. In der Folge wurden nur noch 1.5 Äquivalente verwendet, wobei die Umsetzung zwar nicht vollständig, aber die Ausbeute an gewünschtem Produkt am höchsten war. In der Literatur ist die Entschützung von (ausschließlich) methoxysubstituierten Anthracenen in bis zu quantitativer Ausbeute beschrieben.^[51] Vermutlich sind daher Nebenreaktionen auf die Gegenwart der Carboxyfunktion zurückzuführen. Es wird angenommen, dass Bortribromid als starke Lewis-Säure Friedel-Crafts-Acylierungen am elektronenreichen, aromatischen System des Edukts katalysiert.^[52]

Versuche, die Methoxygruppe mittels anderer Reagenzien zu spalten (Bortribromid-Dimethylsulfid-Komplex^[53], Natriumethanthiolat^[54], Dimethylsulfid/Aluminiumtrichlorid^[55], Bortrichlorid/Tetra-*n*-butylammoniumiodid^[56], Bortriiodid^[57]) blieben erfolglos oder führten nicht zur Verbesserung.

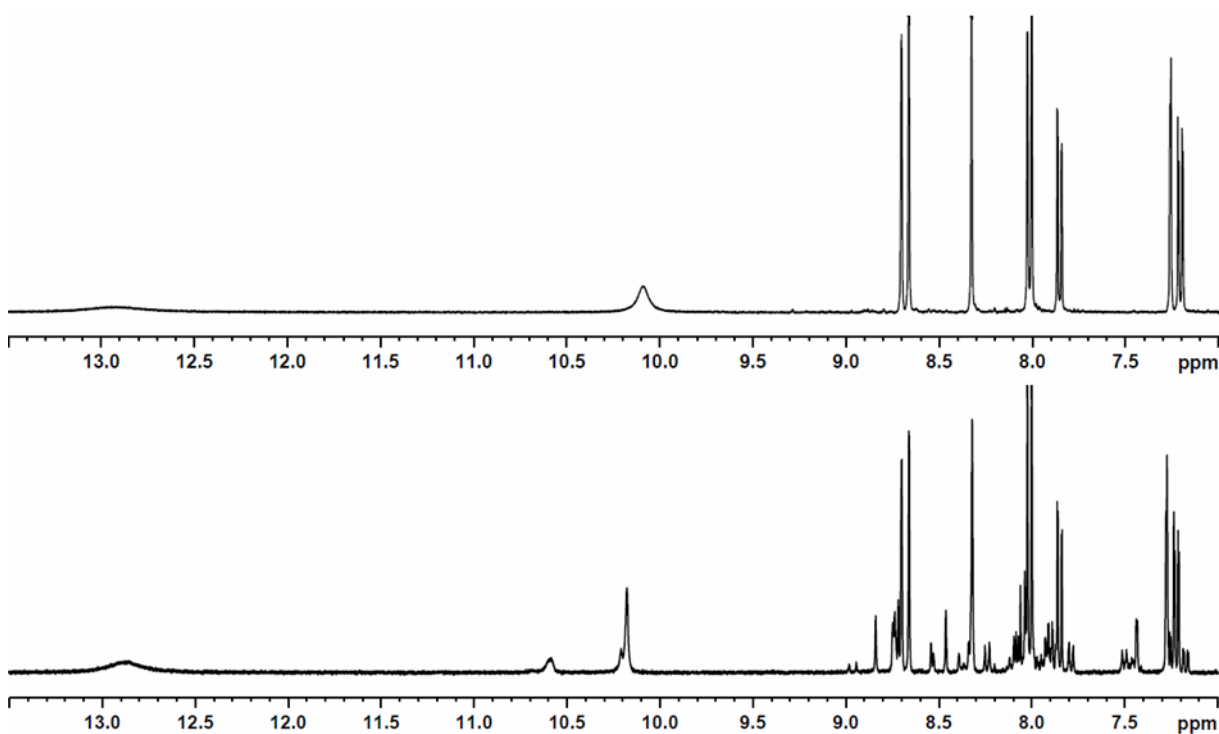
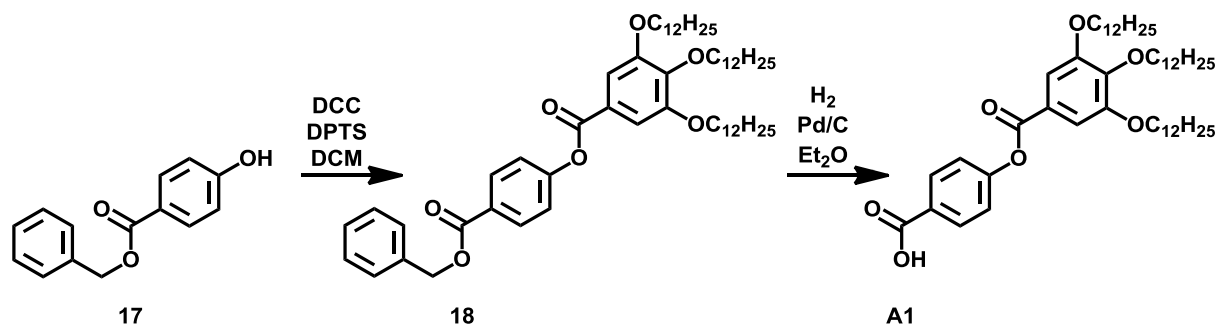


Abbildung 13. Ausschnitte aus den Spektren der Rohprodukte der 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure. Oben: Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig; Unten: Umsetzung mit BBr_3 in Dichlormethan.

Eine Alternative zu den zuvor verwendeten Lewis-Säuren stellt die Bromwasserstoffsäure (Brønstedt) in Eisessig^[58] dar, welche zunächst aufgrund der Annahme einer möglichen Addition von Bromwasserstoff an den mittleren Ring des Anthracengerüsts in den Hintergrund gerückt war. Während alle weiteren, vornehmlich auf der Verwendung von Lewis-Säuren basierenden Versuche keinen entscheidenden Erfolg brachten, erwies sich die Spaltung mit Bromwasserstoff als Methode der Wahl mit 98 % Ausbeute und guter Reinheit, was aus Abbildung 13 hervorgeht. Das obere Spektrum zeigt die saubere Hydroxycarbonsäure aus der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig, während das Rohprodukt nach der Reaktion mit Bortribromid in Dichlormethan zahlreiche Nebenprodukte aufweist.

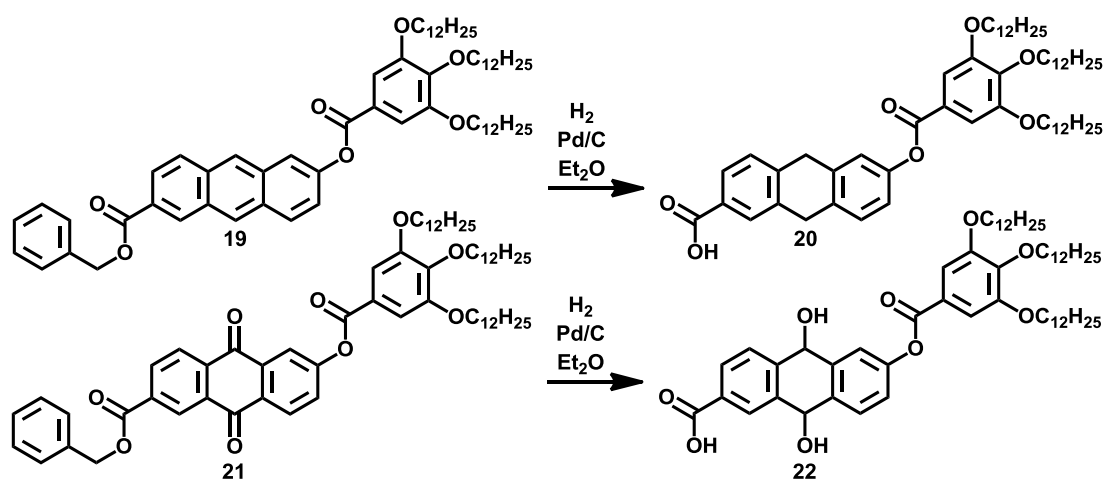
3.1.3 Synthese der Wiederholungseinheiten

Um Arme für die konvergente Synthese der sternförmigen Verbindungen aufzubauen, ist eine effiziente Schutzgruppenstrategie für die zweifach funktionalisierten Einheiten notwendig. Die klassische, für Oligobenzoatarme bekannte, Strategie (Schema 8) beruhte auf der Verwendung der Benzylschutzgruppe, welche sich als hervorragend geeignet für diese Verbindungen erwiesen hat.^[43]



Schema 8. Darstellung der Armverbindung **A1** mit einer Benzoateinheit über die Benzylschutzgruppenstrategie.

Die Nutzung der Benzylschutzgruppe empfiehlt sich aufgrund der in dieser Arbeit eingesetzten Chromophore Anthracen und Anthrachinon nicht, da diese bei der hydrogenolytischen Spaltung der Benzylschutzgruppe ebenfalls reduziert würden. Obwohl im Fall des Anthracens die Hydrierung des Chromophors langsamer verläuft als die Entfernung des Benzylrests, entsteht hier dennoch in großem Maß das 9,10-Dihydroanthracenderivat **20** als Nebenprodukt, welches säulenchromatographisch nur schwer abzutrennen ist.^[14]



Schema 9. Zu erwartende Produkte bei Anwendung der hydrogenolytischen Spaltung der Benzylschutzgruppe in der Darstellung anthracen- und anthrachinonhaltiger Arme.

Die Reoxidation mit DDQ^[59] ist möglich, wie sich im Rahmen eigener Vorarbeiten zu dieser Dissertation herausgestellt hat, allerdings besteht zum einen die Motivation der Minimierung der Zahl notwendiger Reaktionsschritte sowie das Finden einer möglichst vielseitigen und damit auch für das Anthrachinon einsetzbaren Schutzgruppenstrategie.

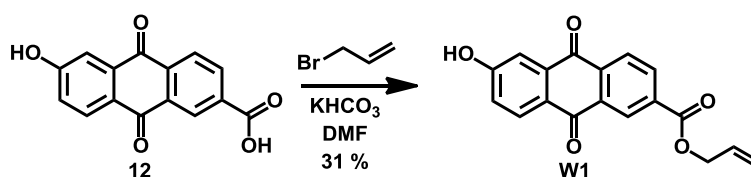
Die erforderliche Schutzgruppe muss also neben ihrer selektiven Einführbarkeit an der Carboxyfunktion der jeweiligen Wiederholungseinheit nicht-hydrogenolytisch und orthogonal zu den Esterbindungen spaltbar sein.

Angelehnt an Versuche zur Synthese von Oligobenzoaten an der festen Phase, welche an ein mit dem HYCRAM-Linker versehenen Polystyrol-Harz aufgebaut wurden,^[36, 60] lag die Anwendung eines Allylesters als unter extrem milden Bedingungen spaltbare Schutzgruppe für Carboxyfunktionen^[61] auf der Hand. Die leichte und selektive Einführbarkeit über das kommerziell erhältliche Allylbromid analog zur Darstellung von Benzylestern phenolischer Säuren^[42] ist ein weiterer Faktor, der die Wahl dieser Gruppe bestätigt.

Im Rahmen dieser Arbeit ergeben sich später erörtert Fragestellungen, die eine andere Schutzgruppenstrategie notwendig werden lassen, daher ist in diesem Kapitel nicht nur die Darstellung der allylgeschützten Hydroxycarbonsäuren, sondern auch die Einführung der Silyl- und der (9*H*-9-Fluorenyl)methyl-Schutzgruppe beschrieben.

3.1.3.1 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (**W1**)

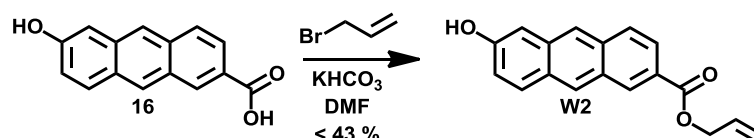
Die Darstellung der Wiederholungseinheit **W1** erfolgte durch Umsetzung der 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure mit Allylbromid und Kaliumhydrogencarbonat in DMF bei 40 °C.^[42] Diese Synthesemethode zeichnet sich durch ihre Chemoselektivität aus und führt in Gegenwart phenolischer Gruppen in guten Ausbeuten zur selektiven Umsetzung der Carboxyfunktion mit einem Alkylhalogenid. Trotz zum Teil eingesetzter Überschüsse an Reagenzien wird keine Doppelschätzung beobachtet. Durch die säulenchromatographische Reinigung können nach dieser Umsetzung Nebenprodukte bedingt durch unvollständige Umsetzung aus den vorhergehenden Stufen gut abgetrennt werden.



Schema 10. Einführung der Allylschutzgruppe selektiv an der Carboxyfunktion der 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure.

3.1.3.2 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäureallylester (**W2**)

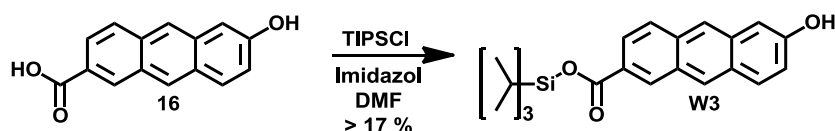
Die Darstellung dieser Wiederholungseinheit **W2** gelang analog zu **W1**. Die durch Darstellung des Edukts mittels Umsetzung von Anthracenderivat **15** mit Bortribromid entstandenen Nebenprodukte können in dieser Stufe säulenchromatographisch gut abgetrennt werden.



Schema 11. Einführung der Allylschutzgruppe selektiv an der Carboxyfunktion der 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure.

3.1.3.3 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(triisopropyl)silylester (**W3**)

Die Notwendigkeit einer neuen Schutzgruppenstrategie in Folge der in Kapitel 7.5.2.2 beschriebenen erfolglosen Versuche zur Spaltung des Allylesters führte zum Einsatz der (Triisopropyl)silylgruppe. Um diese einzuführen, wurde das aus einer Umsetzung mit Bortribromid erhaltene Edukt mit Chlortriisopropylsilan und Imidazol als Base in DMF umgesetzt mit dem Ziel der selektiven Schützung der Carboxyfunktion in Gegenwart phenolischer Hydroxygruppen.^[62]



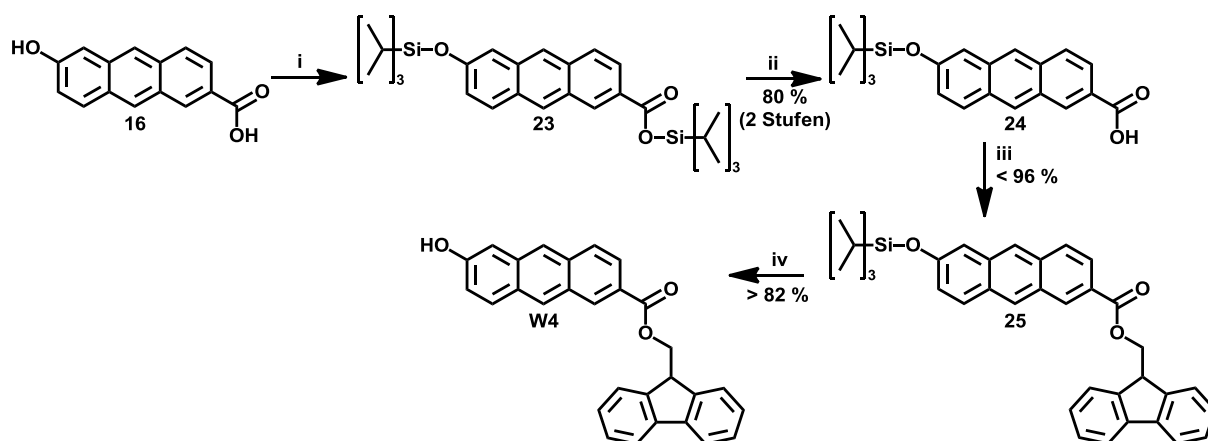
Schema 12. Einführung der (Triisopropyl)silylschutzgruppe an der Carboxyfunktion der 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure.

Formal wird für die Darstellung der Wiederholungseinheit **W3** nur ein Äquivalent des Chlorsilans benötigt, ein höherer Bedarf an diesem Reagenz ist durch Verunreinigungen im rohen Edukt bedingt. Außerdem verläuft die Schützung aufgrund der Elektrophilie der Chlorsiliziumverbindung wenig selektiv. Die Reaktion wird bei Beobachtung des zweifach geschützten Derivats abgebrochen und aufgearbeitet. Diese Ursachen führen zu einer entsprechend niedrigen Ausbeute. In einem weiteren Versuch, eine selektive Schützung der Carboxyfunktion zu erreichen, wurde die saubere Hydroxycarbonsäure **16**, hervorgegangen aus der Reaktion mit Bromwasserstoffsäure, eingesetzt. Bei Einsatz eines Äquivalents an Chlorsilan wurde anhand der Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie deutlich, dass keine bzw. allenfalls eine schwache Selektivität zu Gunsten der Carbonsäure vorliegt. Die Reaktion wird daher nicht unterbrochen, sondern das Edukt durch weitere

Zugabe der entsprechenden Menge an Reagenzien vollständig in das doppelt geschützte Derivat überführt. Das weitere Vorgehen ist in Abschnitt 3.1.3.4 beschrieben.

3.1.3.4 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(9H-9-fluorenyl)methylester (W4)

Die Darstellung des (9H-9-Fluorenyl)methylesters erfolgte aus Überlegungen zu einer alternativen und praktikableren Schutzgruppenstrategie. Als Schutzgruppe für Carboxyfunktionen ist dieser Ester bereits in der Literatur beschrieben,^[63] allerdings besteht die Herausforderung in der selektiven Schützung der Säure. Es wird eine Einführung dieser Gruppe analog der Allylschutzgruppe angestrebt. Da die (9H-9-Fluorenyl)methylhalogenide allerdings nur begrenzt kommerziell verfügbar sind, wird das entsprechende Tosylat als Abgangsgruppe gewählt.

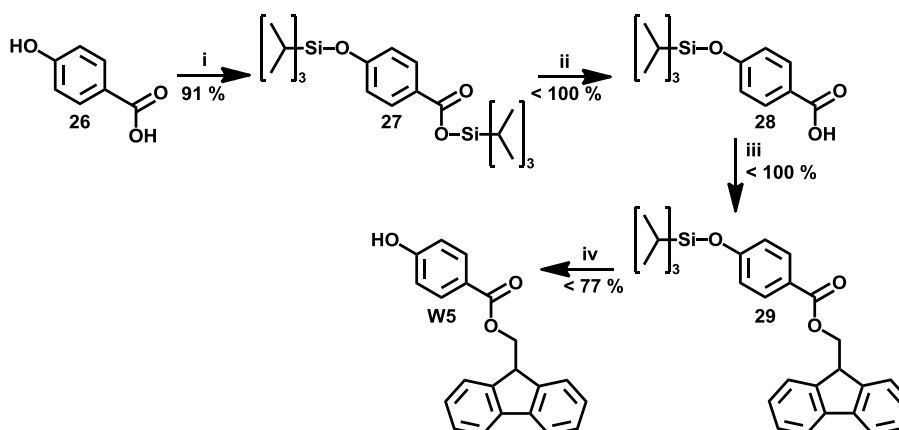


Schema 13. Darstellung des 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(9H-9-fluorenyl)methylesters (W4) in vier Syntheseschritten; i) TIPSCl, DMF, RT; ii) THF, 0.5 N HCl, RT; iii) (9H-9-Fluorenyl)methanol, DCC, DPTS, CH₂Cl₂; iv) TBAF, THF, CH₃COOH.

Mittels Umsetzung von (9H-9-Fluorenyl)methanol mit Tosylchlorid^[64] wird das Reagenz erhalten, allerdings kann unter den zur Darstellung des Allylesters analogen Bedingungen^[42] kein Umsatz zum (9H-9-Fluorenyl)methylester festgestellt werden. Weitere Möglichkeiten der Einführung dieser Schutzgruppe auf direktem Weg, wie zum Beispiel das entsprechende Chlorid,^[65] wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, alternativ wurde eine Schützung des Anthracenderivats über mehrere Stufen, wie in Schema 13 dargestellt, vorgenommen. Der (9H-9-Fluorenyl)methylester kann in einer guten Ausbeute von 63 % über vier Stufen erhalten werden.

3.1.3.5 Synthese von 4-Hydroxybenzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (W5)

Die Synthese des (9H-9-Fluorenyl)methylesters der 4-Hydroxybenzoesäure gestaltete sich analog zur 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure, da auch hier keine Selektivität in Bezug auf die Silylschätzung der Carbonsäure erreicht werden kann. Die Elektrophilie des Chlorsilans sowie die erhöhte Acidität des phenolischen Protons in *p*-Position verhindern dies. Im Vergleich dazu werden in der Literatur^[62] 70 % für die selektive Schätzung der 3,5-Dihydroxybenzoesäure beschrieben. Die kommerziell erhältliche 4-Benzyloxybenzoesäure als Alternative zum Silyloxyderivat **28** wurde nicht verwendet, da der (9H-9-Fluorenyl)methylester durch Hydrogenolyse gespalten werden kann.^[66] Die Gesamtausbeute für diese Darstellung betrug 72 %.



Schema 14. Schätzung der 4-Hydroxybenzoesäure als (9H-9-Fluorenyl)methylester analog zur 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure (**16**); i) TIPSCI, DMF, RT, ii) THF/CH₃COOH/H₂O, RT, iii) (9H-9-Fluorenyl)methanol, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, iv) TBAF, THF, CH₃COOH.

3.1.4 Synthese der Kopfgruppen

Die in dieser Arbeit verwendeten Kopfgruppen sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren: **KG1**^[67], **KG2**^[68], **KG3**^[27, 69], **KG4**^[27, 68a, 69].

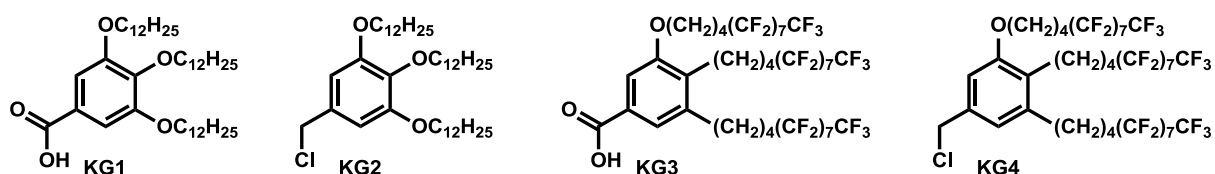


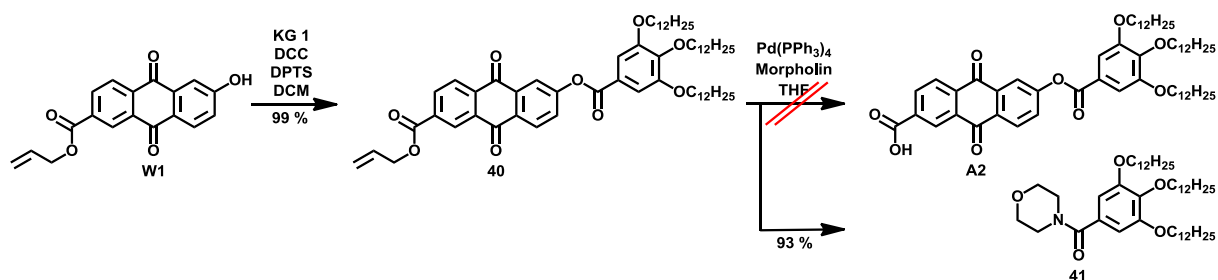
Abbildung 14. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Kopfgruppen K1-K4.

3.1.5 Synthese der Arme

In Anlehnung an die vorausgegangenen Arbeiten von Michael Jahr^[14, 27] ist es das Ziel, die Arme als Oligoester aufzubauen. Das dafür notwendige Substitutionsmuster, eine lineare Hydroxy- und Carboxy-Funktionalisierung der Chromophore, wurde demgemäß bei der Synthese selbiger berücksichtigt. In Abschnitt 3.1.3 ist bereits der Einsatz verschiedener Schutzgruppenstrategien ersichtlich, welcher bedingt ist durch die verschiedenen Herausforderungen, die die Synthese der Armbausteine mit sich gebracht hat.

3.1.5.1 Synthese der Anthrachinonarme

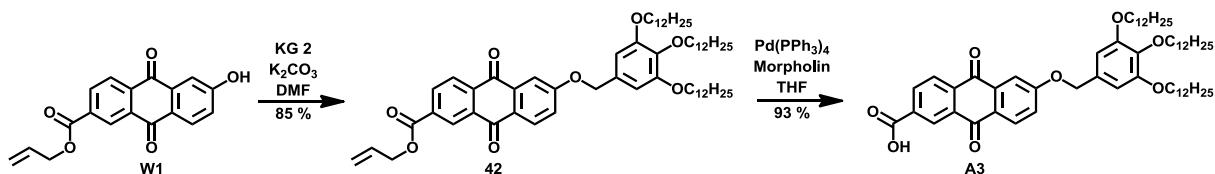
Die Umsetzung der Wiederholungseinheit **W1** mit der Kopfgruppe **KG1** mittels Steglich-Veresterung mit DCC und DPTS gelang in guten Ausbeuten, allerdings war die Abspaltung der Allylschutzgruppe nicht zu realisieren. Isoliert werden konnte entsprechend der Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums lediglich das Produkt einer nukleophilen Substitution durch Morpholin am Carbonylkohlenstoff der Kopfgruppe (Schema 15). Da die Ursache in einer ausgeprägten Elektrophilie aufgrund des elektronenziehenden Chromophors gesehen wird, wurden zunächst weitere Versuche mit anderen Abfangreagenzien wie Ethanol^[70], Dimedon^[71] und 1-Hydroxybenzotriazol^[72], noch schwächeren Nucleophilen als Morpholin, unternommen, durch die das gewünschte Produkt allerdings ebenfalls nicht zugänglich war.



Schema 15. Geplante Syntheseroute des Arms **A2** und das erhaltene Produkt.

Offensichtlich kommt es durch den Elektronenzug des Anthrachinons zu einer Aktivierung des Carbonylkohlenstoffs an der Kopfgruppe. Bei diesem System handelt es sich damit ungewollt um einen Aktivester, ähnlich der aus Carbonsäuren und DCC erzeugten Zwischenstufen, die bei einer Steglich-Veresterung gebildet werden. Um eine stabilere Bindung zwischen Kopfgruppe und Chromophor zu erhalten, bestand die naheliegende und ähnlichste Möglichkeit in der Verwendung eines Benzylethers anstelle des Esters, welcher

gegenüber den Bedingungen der Abspaltung der Allylschutzgruppe als stabil anzunehmen ist.



Schema 16. Synthese des Benzylethers **A3** als alternative Synthesestrategie.

Die Darstellung des Ethers gelang klassisch über die Williamsorsche Ethersynthese mit dem Benzylchlorid **KG2** und Kaliumcarbonat in DMF. Die im Anschluss durchgeführte Spaltung der Schutzgruppe war problemlos und in sehr guter Ausbeute von 93 % möglich.

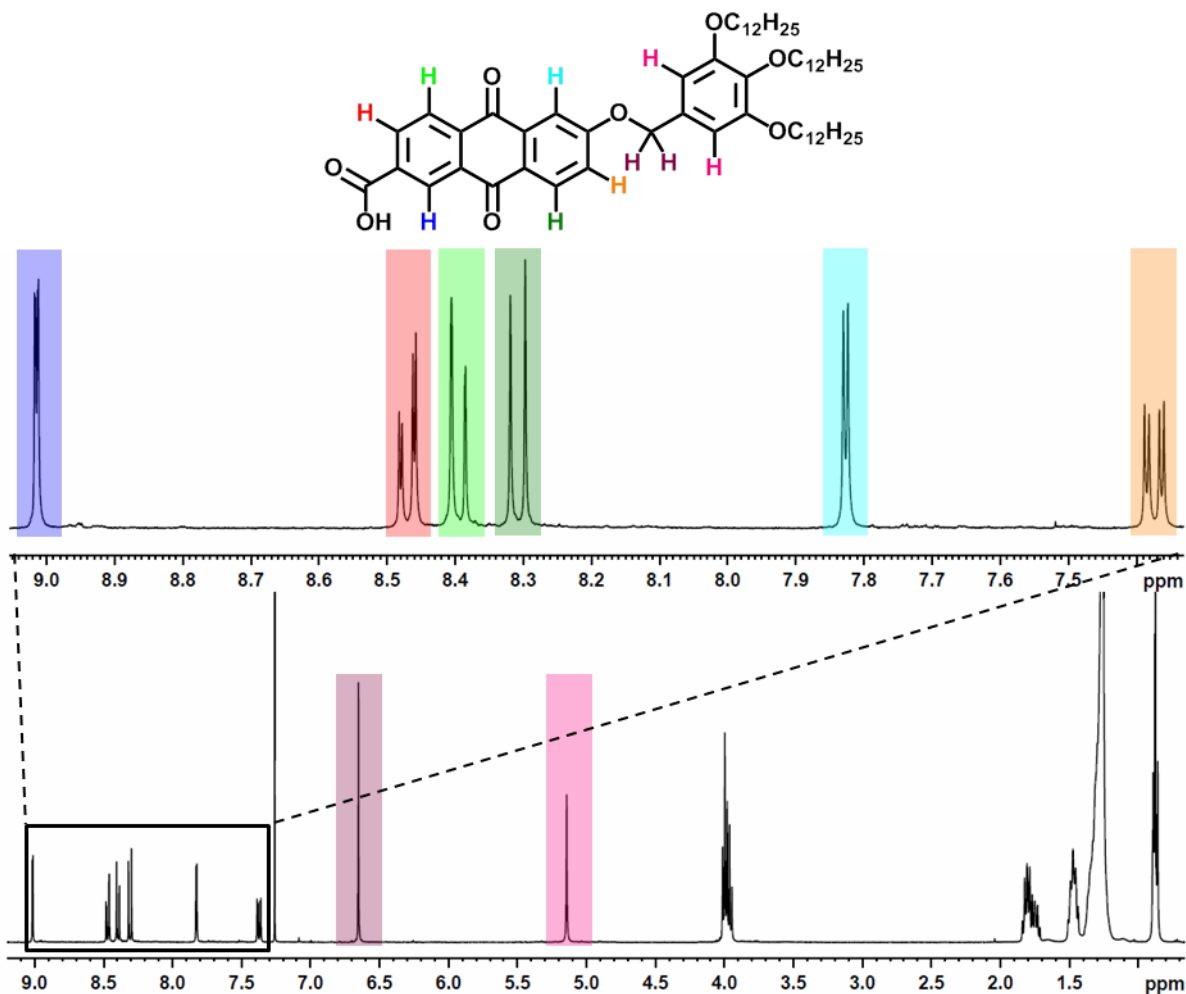


Abbildung 15. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Anthrachinonarms **A3**. Ein Signal für das acide Proton wurde nicht gefunden.

In Abbildung 15 ist ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **A3** mit einer Vergrößerung des Bereiches im Tieffeld dargestellt, in welchem die Signale aller aromatischen Protonen des Anthrachinongerüsts erscheinen. Die Zuordnung wurde anhand der Kopplungskonstanten und zweidimensionaler NMR-Spektren (COSY, HMBC) vorgenommen. Im vergrößerten Bereich sind die drei zu tieferem Feld verschobenen Signale durch ihre Kopplungskonstanten einander und darüber hinaus dem ABX-System des carboxyfunktionalisierten Rings zuzuordnen. Entsprechende Zusammengehörigkeit weisen die drei verbleibenden Signale auf. Die beiden Singulets bei 5.14 und 6.65 ppm mit der Integration zu jeweils zwei gehören zur benzyllischen Methylengruppe und den aromatischen Protonen der Kopfgruppe.

Die Darstellung des analogen Anthrachinonarms mit semiperfluorierten Ketten gelang auf dem gleichen Weg in zwei Schritten, allerdings war dies aufgrund der veränderten Löslichkeit und der resultierenden anspruchsvolleren Aufarbeitung nur in deutlich geringeren Ausbeuten möglich. Das allylgeschützte Derivat **43** wurde mit einer Ausbeute von 67 % und die Säure **A5** mit nur 35 % erhalten, während für **42** 85 % und für **A3** 93 % erreicht werden konnten.

3.1.5.2 NMR-spektroskopische Analyse der Anthrachinonarme

Bei der NMR-spektroskopischen Analyse der Anthrachinonderivate **42** und **43** gelöst in Deutero-Chloroform konnte die Zersetzung des Materials in zwei verschiedenen Zusammenhängen beobachtet werden: Zum einen bei der Verwendung gealterten Deutero-Chloroforms, zum anderen durch die Lagerung der Verbindung gelöst in diesem Lösungsmittel. Bei der Verwendung von Chloroform, das mehrere Wochen bei Raumtemperatur gelagert wurde, entstehen mindestens zwei Nebenprodukte, wie in Abbildung 16 anhand der blau unterlegten Signale der Kopfgruppenprotonen hervorgeht. Das Signal bei 7.11 ppm ist dem Aldehyd der Kopfgruppe zuzuordnen (das Aldehydprotonensignal erscheint bei 9.84 ppm). Neben der Spaltung des Benzylethers findet aber noch mindestens ein weiterer Prozess statt, wobei die Struktur des zweiten Nebenprodukts mit einem Signal bei 6.90 ppm jedoch nicht bekannt ist. Der Zusammenhang mit der Qualität des NMR-Lösungsmittels ergab sich durch Vergleichsmessungen der Substanzen gelöst in neu erworbenem Chloroform, wo diese Veränderungen nicht auftraten. Dargestellt sind die Ausschnitte aus drei Spektren, welche bei unterschiedlicher Verdünnung (Ausgangskonzentration, ~ halbiert, ~ geviertelt) erhalten wurden. Je geringer die

Konzentration von **43** ist, desto größer ist der Anteil an Nebenprodukten, was durch das absolute Teilchenverhältnis reaktiver Spezies im Chloroform und **43** bedingt sein muss. Eine Analyse des reinen Lösungsmittels mittels NMR erbrachte keinen Nachweis reaktiver Verunreinigungen. Somit wird die Bildung der Nebenprodukte auf die im ^1H -NMR-Spektrum nicht erfassten Zersetzungsprodukte nicht-stabilisierten Chloroforms, wie Phosgen und daraus resultierende Verbindungen, zurückgeführt.

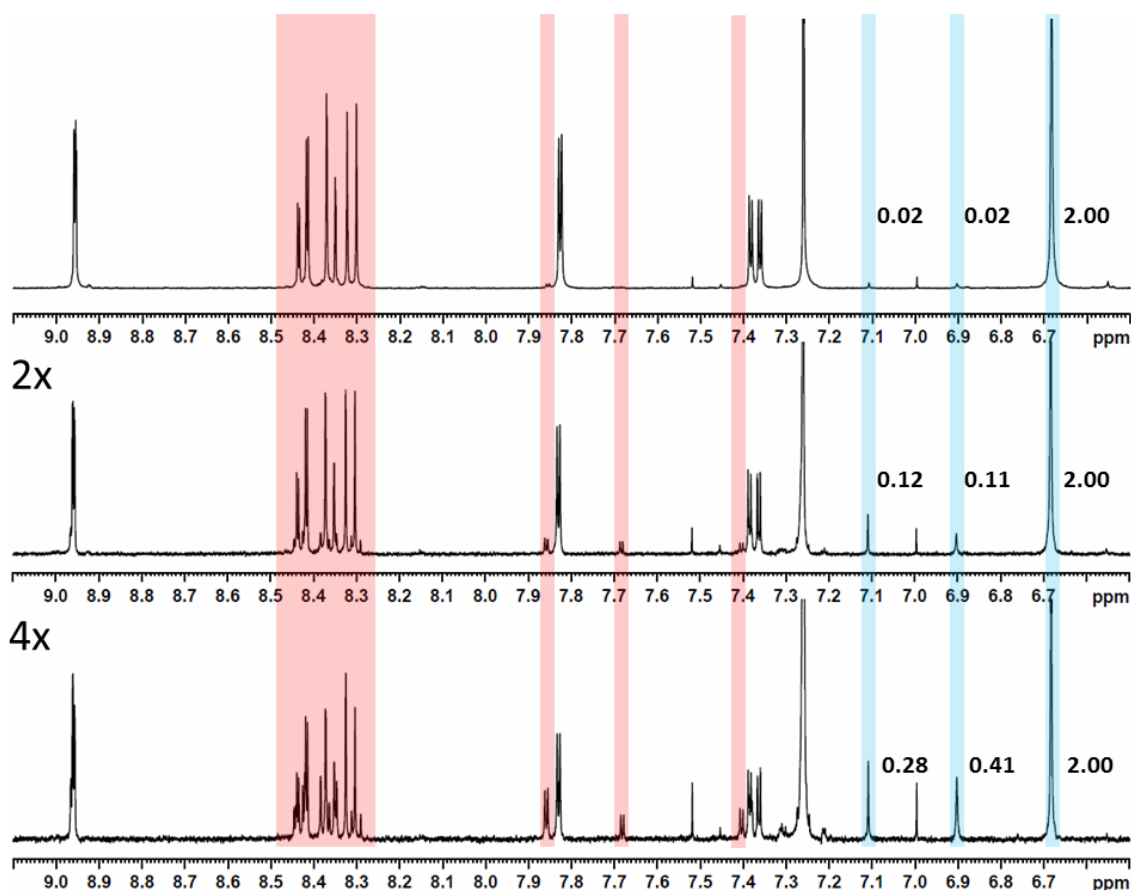
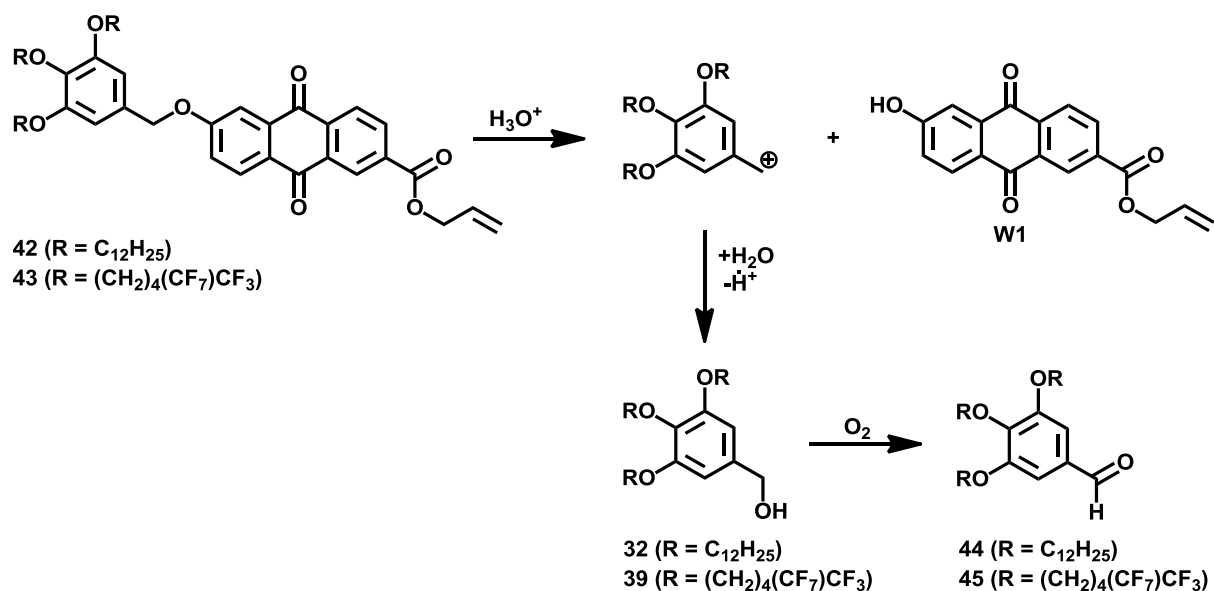


Abbildung 16. Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der noch allylgeschützten Vorstufe **43** des Arms **A5** eines einfachen Verdünnungsexperiments; Oben: Ausgangskonzentration, Mitte: Ausgangskonzentration halbiert, Unten: Ausgangskonzentration geviertelt; die blau unterlegten Signale sind den Protonen der Kopfgruppe der Ausgangsverbindung sowie der Folgeprodukte zuzuordnen, zur Verdeutlichung ist die Integration (Zahlenwerte in der Abbildung) der jeweiligen Signale angegeben.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die allylgeschützten Anthrachinonderivate **42** und **43** in gelöst in Chloroform, ausgehend von der Interpretation der Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum, eine langsame Spaltung des Benzylethers zeigen. Die Ursache liegt in den im Chloroform enthaltenen Chlorwasserstoffspuren, welche die säurekatalysierte Spaltung des instabilen Benzylethers bewirken. Der demzufolge ablaufende Reaktionsweg ist in Schema

17 abgebildet. Das bei der säurekatalysierten Spaltung gebildete, dreifach alkoxysubstituierte Benzylkation wird sehr gut stabilisiert, wodurch diese Reaktion begünstigt wird. Die weitere Reaktion des Carbokations mit Wasserspuren führt zum Benzylalkohol, welcher durch Sauerstoff im Lösungsmittel zum Benzaldehyd oxidiert wird. Bestätigt wird diese These durch einen mit dem Alter der Probe zunehmenden zweiten Signalsatz sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Diese NMR-Spektren zeigen die für einen aromatischen Aldehyden typischen Signale mit der charakteristischen Verschiebung (9.85 ppm im ^1H - und 191.0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum). Zudem unterstützt ein Vergleich mittels Dünnschichtchromatographie das Vorliegen des allylgeschützten Anthrachinons **W1** als zweites Reaktionsprodukt aus der Spaltungsreaktion.



Schema 17. Vorgeschlagener Mechanismus der Zersetzung der allylgeschützten Anthrachinonderivate **42** und **43**.

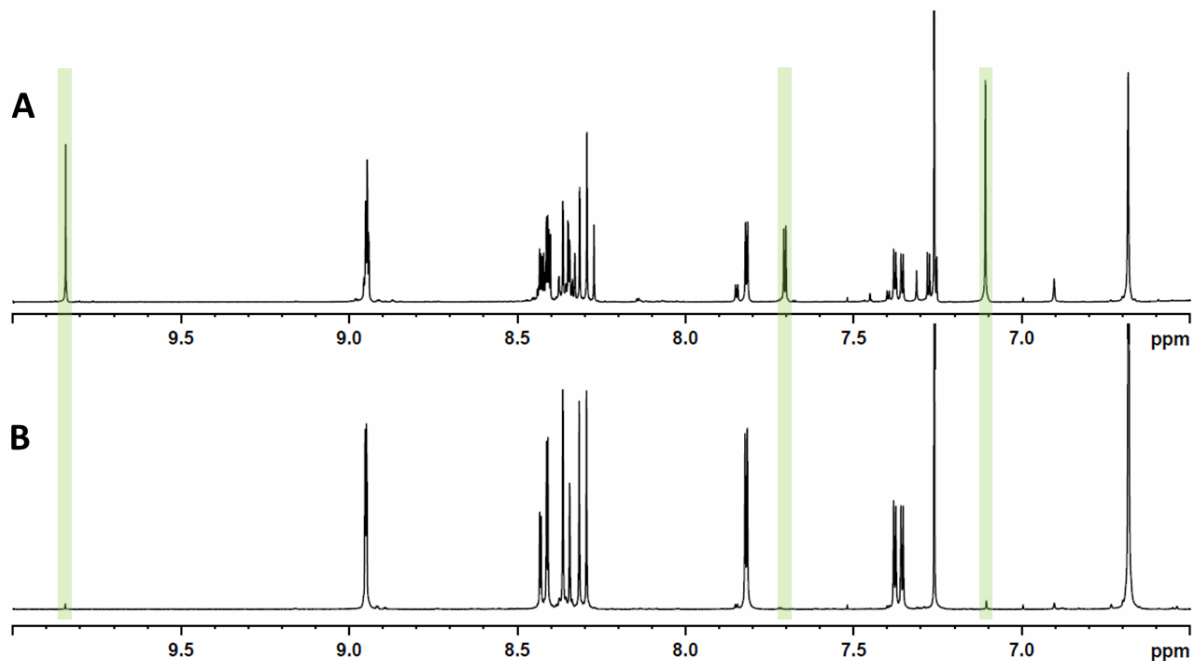
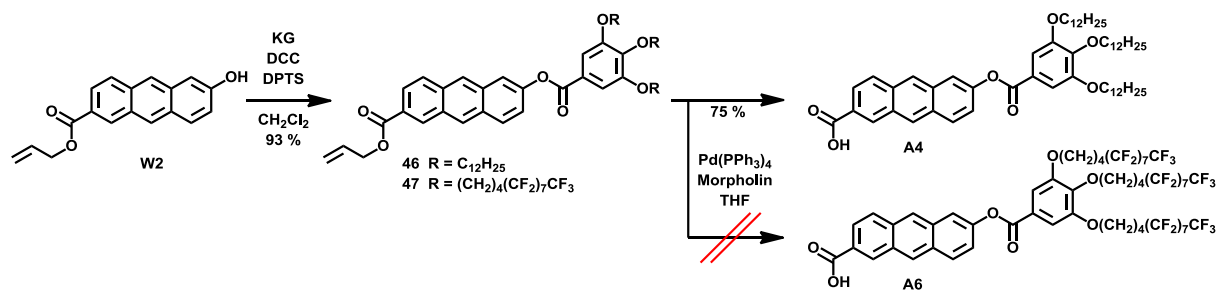


Abbildung 17. Ausschnitte von Spektren einer Probe des allylgeschützten Anthrachinonderivats **43**, die markantesten Veränderungen sind farbig unterlegt; **A** Probe nach ca. zwei Wochen, ein zweiter Signalsatz ist erschienen; **B** Spektrum der frischen Probe.

Eine vergleichbare Degeneration der anderen Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet bzw. untersucht. Es ist aber anzunehmen, dass die hier festgestellte Empfindlichkeit der Etherbindung in den Anthrachinonderivaten **42** und **43** auch die Stabilität aller anthrachinonhaltigen Sternverbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, beeinträchtigt.

3.1.5.3 Synthese der Anthracenarme

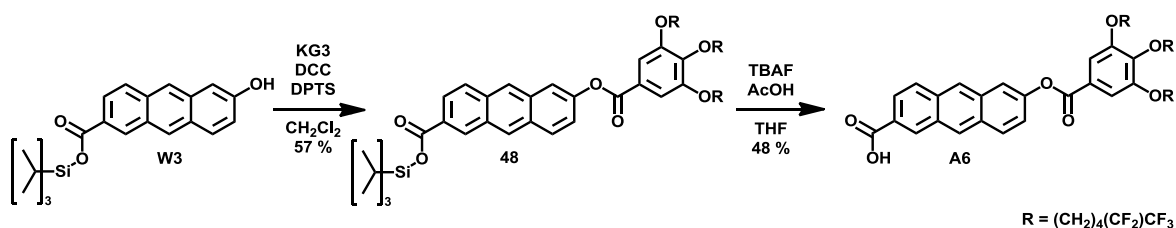
Die Synthesen der Anthracenarme, sowohl mit Alkylketten (**A4**) als auch mit semiperfluorierten Ketten (**A6**), sollte auf dem gleichen Weg, wie in Schema 18 dargestellt, über die Allylschutzgruppenstrategie realisiert werden. Der Arm **A4** konnte sauber und in guten Ausbeuten erhalten werden. In Bezug auf die Synthese des Arms mit semiperfluorierten Ketten führte die Verwendung der Allylschutzgruppe nicht zum Erfolg, da unter den gewählten Bedingungen die Spaltung nicht stattfand. Variation von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur führte zur Degeneration des Edukts, nicht aber zum gewünschten Produkt **A6**.



Schema 18. Darstellung der Anthracenarme **A4** und **A6** ausgehend vom allylgeschützten Anthracenderivat **W2** und den Kopfgruppen **KG1** und **KG3**.

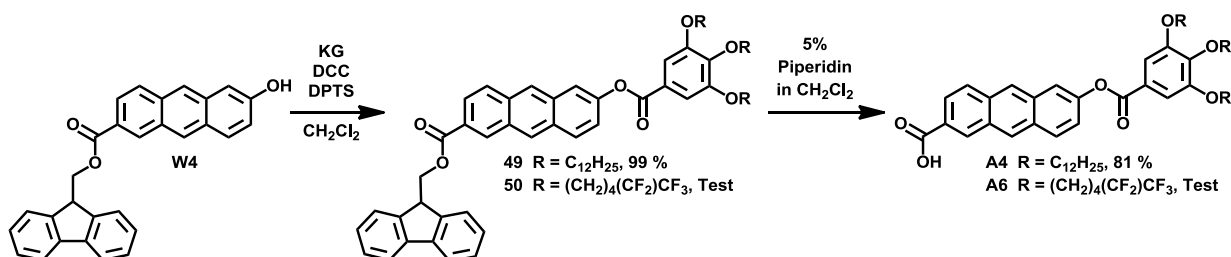
Die Ursache ist vermutlich in den supramolekularen Eigenschaften des Edukts **47** zu sehen. Im Rahmen der verschiedenen Versuche, die Schutzgruppe zu entfernen, konnte beobachtet werden, dass eine heiße Lösung des Materials in THF beim Abkühlen eine gallertartige Masse bildet. Die Abspaltung des Allylrests erfordert die Koordination dessen an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0). Dieser Katalysator ist sterisch anspruchsvoll und es kann angenommen werden, dass aufgrund der supramolekularen Wechselwirkungen in Lösung die räumlichen Verhältnisse des Ausgangsmaterials bereits das Erreichen der Schutzgruppe verhindern. Da alle weiteren Reaktionen dieser Art bei identischer Reaktionsführung und mit Reagenzien der gleichen Charge problemlos verliefen, kann die Ursache nur auf Eigenschaften des Edukts zurückgeführt werden. Es wird vermutet, dass es durch die semiperfluorierten Ketten zur Bildung von Mizellen kommt, allerdings sind dazu weitere Untersuchungen erforderlich.

Aus diesen Gründen wurde nach neuen Schutzgruppen gesucht und die (Triisopropyl)silyl- sowie (9*H*-9-Fluorenyl)methyl-Schutzgruppe als geeignet identifiziert. Die Einführung dieser Gruppen wurde in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Der erste erfolgreiche Schritt auf der Suche nach einer neuen Schutzgruppe ergab sich mit der (Triisopropyl)silylschutzgruppe, mit welcher die Carboxyfunktion des Chromophors geschützt wurde. Die Selektivität der Einführung dieser Schutzgruppe bezüglich Carboxy- und Hydroxyfunktion erwies sich als nicht sehr hoch, was durch die Elektrophilie des Chlorsilans bedingt ist. Es konnte aber mit einer Ausbeute von mindestens 17 % bezogen auf das verunreinigte Edukt hinreichend Substanz erhalten werden, um die Synthese des Anthracenarms **A6** fortzusetzen, wodurch dieser erfolgreich dargestellt werden konnte.



Schema 19. Synthese des Anthracenarms **A6** ausgehend von dem silylgeschützten Chromophor **W3**.

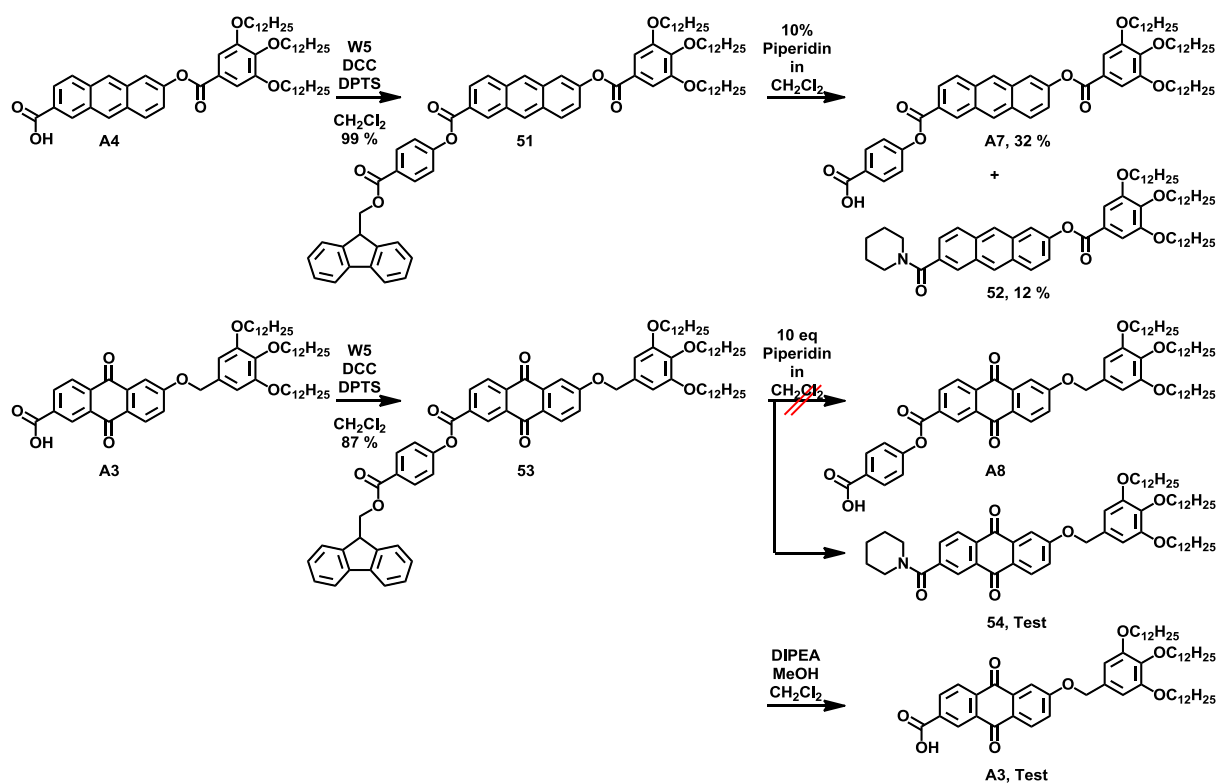
Bei den weiteren Untersuchungen erwies sich insbesondere die (9*H*-9-Fluorenyl)methylschutzgruppe als geeignet für die Synthese der Anthracenarme **A4** und **A6** (Schema 20). Für **A6** konnte die vollständige Spaltung der Schutzgruppe im Rohprodukt bestätigt werden. Nachteil dieser Strategie ist allerdings, wie bereits in Abschnitt 3.1.3.4 beschrieben, dass diese Gruppe nicht direkt, sondern nur zum Beispiel über das im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Umschützen, eingeführt werden kann. Dies gelingt zwar in guten Ausbeuten, bedeutet aber dennoch einen Mehraufwand von vier Synthesestufen.



Schema 20. Synthese der Anthracenarme **A4** und **A6** ausgehend von dem (9*H*-9-Fluorenyl)methylgeschützten Anthracenbaustein **W4**; diese Strategie wurde für **50** und **A6** erfolgreich getestet.

3.1.5.4 Synthese der verlängerten Arme

Um die Chromophore in einer sternförmigen Verbindung gut voneinander separieren zu können, sollen die Arme jeweils mit einer Benzoateinheit verlängert werden, sodass ein größerer Abstand zwischen Anthracen und Anthrachinon möglich ist. Die Synthese der um eine Benzoateinheit verlängerten Arme **A7** und **A8** wurde ausgehend von den einfachen Armen **A3** und **A4** gestaltet. Zunächst wurden die einfachen Arme mit der Wiederholungseinheit **W5**, der (9*H*-9-Fluorenyl)methylgeschützten 4-Hydroxybenzoesäure, umgesetzt. Diese Schutzgruppe wurde gewählt, da eine Abspaltung auch von semiperfluorierten Derivaten erfolgreich ist, die später dargestellt werden sollten.



Schema 21. Darstellung der um eine Benzoateinheit verlängerten Arme **A7** und **A8**.

Leider zeigte sich bei der Spaltung, dass der elektronenärmere Ester nicht stabil ist. Der verlängerte Anthracenarm **A7** konnte auf diesem Weg in einer Ausbeute von 32 % dargestellt werden, das Nebenprodukt **52** wurde zu 12 % erhalten. Im Gegensatz dazu konnte bei der Synthese des Arms **A8** kein gewünschtes Produkt isoliert werden (Schema 16). Das Produkt **54** entsteht analog dem Nebenprodukt **52** bei der Synthese des Anthracenarms. Da diese Produkte bei beiden Reaktionen Folge eines nukleophilen Angriffs der Base Piperidin (sekundäres Amin) am Carbonylkohlenstoff sind, wird der geschützte Anthrachinonarm zum Zweck der Vermeidung eines solchen Angriffs in einem weiteren Versuch mit der sterisch anspruchsvollen und daher wenig nukleophilen Hünig-Base Diisopropylethylamin sowie Methanol als Scavenger umgesetzt.^[73] Ein zusätzlicher Scavenger ist bei der Verwendung eines entsprechenden Überschusses eines sekundärenamins, wie zum Beispiel Piperidin, als Base nicht erforderlich. Dieses reagiert bereits selbst mit dem freigesetzten Dibenzofulven und das Addukt ist isolierbar. Nach der Aufarbeitung dieser Reaktion ist allerdings festzustellen, dass mehrere Produkte entstanden sind, wovon eines isoliert und als der Anthrachinonarm **A3** identifiziert werden konnte.

Für die Verlängerung der Arme ist daher die Wiederholungseinheit **W5** unter Verwendung der (9*H*-9-Fluorenyl)methylschutzgruppe nicht praktikabel. Die Verlängerung der Arme

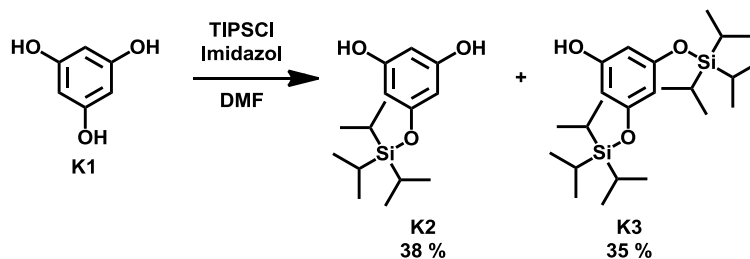
verlief in sehr guten Ausbeuten von 99 % (**51**) bzw. 87 % (**53**), aber bei der Spaltung der Schutzgruppe konnte Anthracenarm **A7** lediglich mit einer Ausbeute von 32 % erhalten werden und der Anthrachinonarm **A8** wurde nicht isoliert. Offensichtlich ist die Esterbindung zwischen Chromophor und Benzoateinheit sehr elektrophil und daher empfindlich gegenüber Nucleophilen wie Morpholin. Insbesondere beim Anthrachinon tritt durch den Elektronenzug des Chromophors eine zusätzliche Aktivierung des Carbonylkohlenstoffs ein, wie es auch schon in Abschnitt 3.1.5.1 für Arm **A2** beschrieben wurde. In der Konsequenz wurde bereits in **A3** die Kopfgruppe als Benzylether statt als Ester eingeführt. Eine alternative Verlängerungseinheit stellt möglicherweise ein 4-Hydroxybenzoesäuresilylester dar, der ausgehend von 4-Benzyloxybenzoesäure in zwei Stufen zugänglich ist und unter sehr milden Bedingungen (TBAF, CH₃COOH, THF) gespalten werden kann.

3.1.6 Synthese der Kernbausteine

3.1.6.1 Synthese des ein- und zweifach silylgeschützten Phloroglucins **K2** und **K3** zur Darstellung der C₂-symmetrischen sternförmigen Verbindungen

Da 3,5-Dibenzyloxyphenol (**57**), ein Kernbaustein, der zur Darstellung des unsymmetrischen Kerns **K4** (Abschnitt 3.1.6.2) verwendet wird, aufgrund der hydrogenolytischen Spaltbedingungen im Hinblick auf die verwendeten Chromophore nicht geeignet ist, wurde die (Triisopropyl)silylschutzgruppe als geeignete Alternative identifiziert.

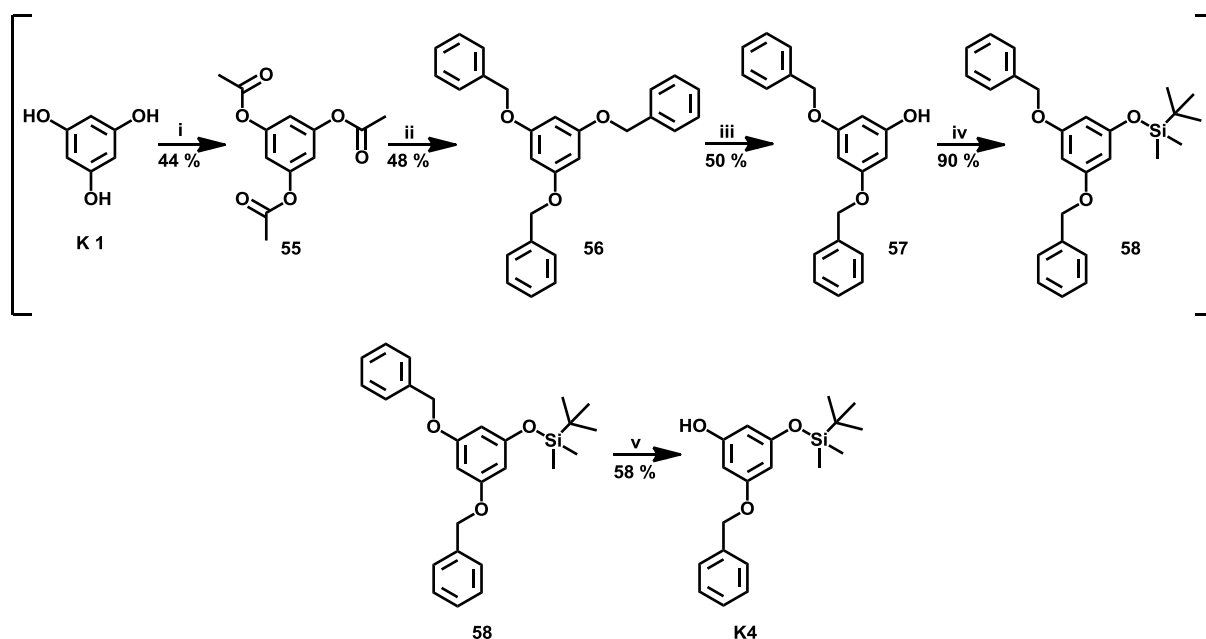
Um die Kernbausteine für die Darstellung der C₂-symmetrischen Sternverbindungen zu erhalten, wurde Phloroglucin mit zwei Äquivalenten (Triisopropyl)silylchlorid umgesetzt. In der Produktmischung liegen hauptsächlich das ein- und zweifach substituierte Derivat vor, in geringerer Menge kann auch das dreifach substituierte beobachtet werden, welches aber nicht isoliert wird. Die säulenchromatographische Trennung erwies sich als unproblematisch, womit sich diese Kernelemente auf diesem Syntheseweg als leicht zugänglich erwiesen haben.



Schema 22. Darstellung des ein- und zweifach silylgeschützten Kernbausteins **K2** und **K3** ausgehend von Phloroglucin **K1** in einer Stufe.

3.1.6.2 Synthese des unsymmetrischen Kerns zur Darstellung unsymmetrischer Sternverbindungen^[27, 74]

Die Kernverbindung zur Darstellung unsymmetrischer sternförmiger Verbindungen wird nach der in Schema 23 dargestellten Syntheseroute erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit war lediglich noch die finale Umsetzung zum Erhalt von Kernbaustein **K4** notwendig, da die Vorstufe (dargestellt nach den in Klammern gezeigten Stufen) dank der Vorarbeit von Michael Jahr^[14] in ausreichender Menge vorhanden war. Im ersten Schritt muss Phloroglucin dreifach acetyliert werden, um in der nachfolgenden Stufe die drei Benzylschutzgruppen ohne die Gefahr der Kernsubstitution^[74a] einführen zu können.^[74c] Anschließend wird in Gegenwart von Natriummethanolat eine Benzylschutzgruppe hydrogenolytisch gespalten^[74b] und durch eine Silylschutzgruppe ersetzt. Nach der Spaltung einer weiteren Benzylschutzgruppe erhält man die unsymmetrische Kerneinheit **K4**.^[27, 74d]



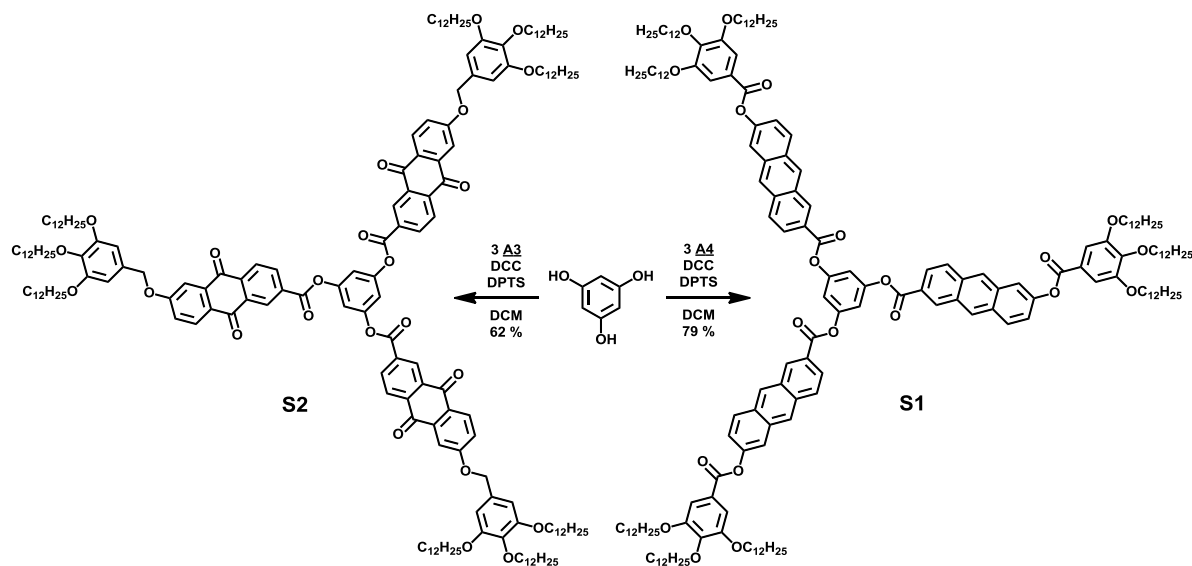
Schema 23. Darstellung von 3-Benzyloxy-5-(*tert*-butyldimethyl)silyloxyphenol (**K4**) zur Synthese unsymmetrischer Sternverbindungen; in Klammern dargestellt die durch Michael Jahr^[14] durchgeführten Stufen; i Ac₂O, H₂SO₄; ii Benzylchlorid, Natriumhydrid (60%), DMF, 0 °C; iii Pd/C, H₂, MeONa, MeOH : Dioxan – 4 : 1, RT; iv TBDMSCl, Imidazol, CH₂Cl₂, RT; v Pd/C, Cyclohexen, EtOAc : EtOH – 3 : 1, ΔT.

3.1.7 Synthese der Sterne

3.1.7.1 Synthese der symmetrischen Sterne

Die Synthese der symmetrischen Sternverbindungen **S1** und **S2** gelang, wie in Schema 24 dargestellt, über die dreifache Veresterung des kommerziell erhältlichen Phloroglucins (**K1**)

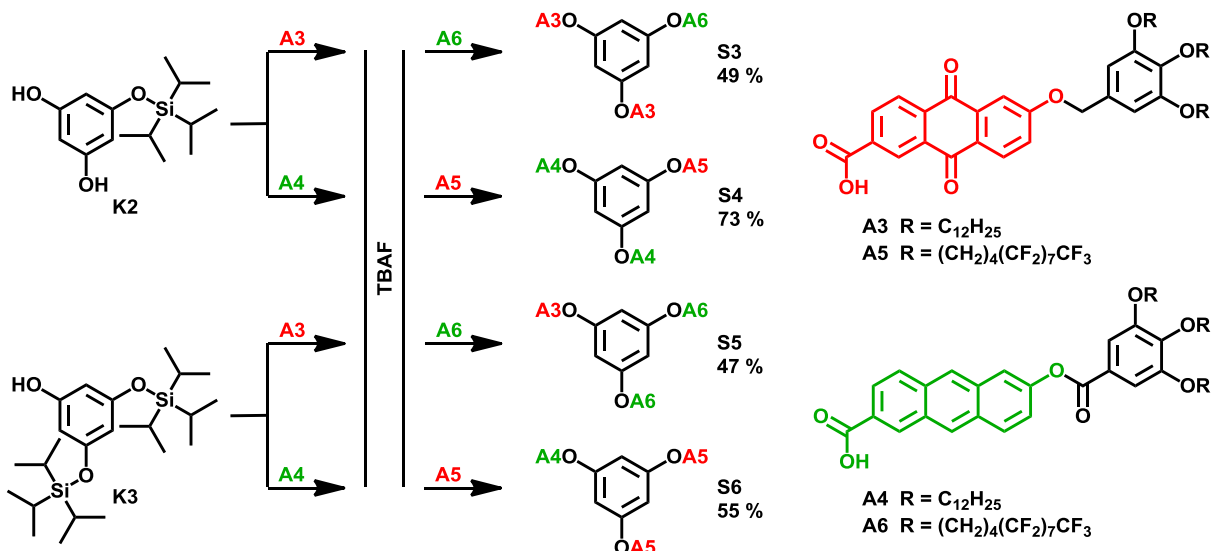
zum einen mit dem Anthrachinonarm **A3** und zum anderen mit dem Anthracenarm **A4**. Die Sterne konnten in guten Ausbeuten von 79 % (**S1**) und 62 % (**S2**) erhalten werden (Schema 24).



Schema 24. Synthese der symmetrischen Sternmesogene **S1** und **S2** ausgehend von Phloroglucin und den Armen **A3** und **A4**.

3.1.7.2 Synthese der C_2 -symmetrischen Sterne

Die gezielte Darstellung der C_2 -symmetrischen Sternverbindungen konnte über die ein- und zweifach silylgeschützten Kernbausteine **K2** und **K3** realisiert werden. Zunächst erfolgte mittels einer Steglich-Veresterung mit DCC und DPTS eine ein- bzw. zweifache Kondensation des Anthrachinon- oder Anthracenarms (**A3** oder **A4**) an den Kern. Nach der anschließenden Entschützung der Hydroxygruppe(n) mit TBAF wird das Armderivat mit dem jeweils anderen Chromophor sowie semiperfluorierten peripheren Ketten (**A5** und **A6**) an den Kern kondensiert. Da sich die Löslichkeit in konventionellen Lösungsmitteln durch die semiperfluorierten Ketten stark verschlechtert und der Aufwand der Reinigung um ein vielfaches erhöht wird, wurden die Synthesen so geplant, dass Arme mit semiperfluorierten Ketten erst im letzten Schritt eingeführt wurden. Ein Überblick der Synthesen ist in Schema 25 dargestellt.



Schema 25. Darstellung der vier C_2 -symmetrischen sternförmigen Mesogene mit Anthracen- und Anthrachinonarmen. Mindestens einer der eingesetzten Arme pro Sternverbindung ist mit semiperfluorierten Ketten dekoriert; die jeweiligen Gesamtausbeuten über drei Stufen sind angegeben.

In Abbildung 18 ist exemplarisch für diese Gruppe die sternförmige Verbindung **S3** und ein Ausschnitt des zugehörigen 1H -NMR- sowie des COSY-Spektrums über den aromatischen Bereich dargestellt. Die Zuordnung ist farblich gekennzeichnet, wobei es sich bei den hellblau und grau unterlegten Bereichen um überlagerte Signale handelt. Die Kopfgruppensignale (6.66 ppm und 7.50 ppm) zeigen anhand ihrer Integration (violett, 4 Protonen, Anthrachinonarm und dunkelblau, 2 Protonen, Anthracenarm) das 2 : 1-Verhältnis der beiden Arme in dieser Sternverbindung. Die Auswertung aller NMR-Daten der in diesem Kapitel erwähnten vier Sternverbindungen erwies sich aufgrund der ersichtlichen Überlagerungen von Signalen des Anthracens und Anthrachinons als sehr anspruchsvoll, wobei das ABX-System des carboxy-funktionalisierten Rings des Anthrachinons in **S3** anhand der Kopplungskonstanten der tieffeldverschobenen Signale noch gut zuzuordnen ist. Mittels zweidimensionaler NMR-Messexperimente (COSY, HSQC, HMBC) konnte aber eine weitgehende Zuordnung der Wasserstoff- sowie Kohlenstoffatome realisiert werden (siehe Abschnitt 7).

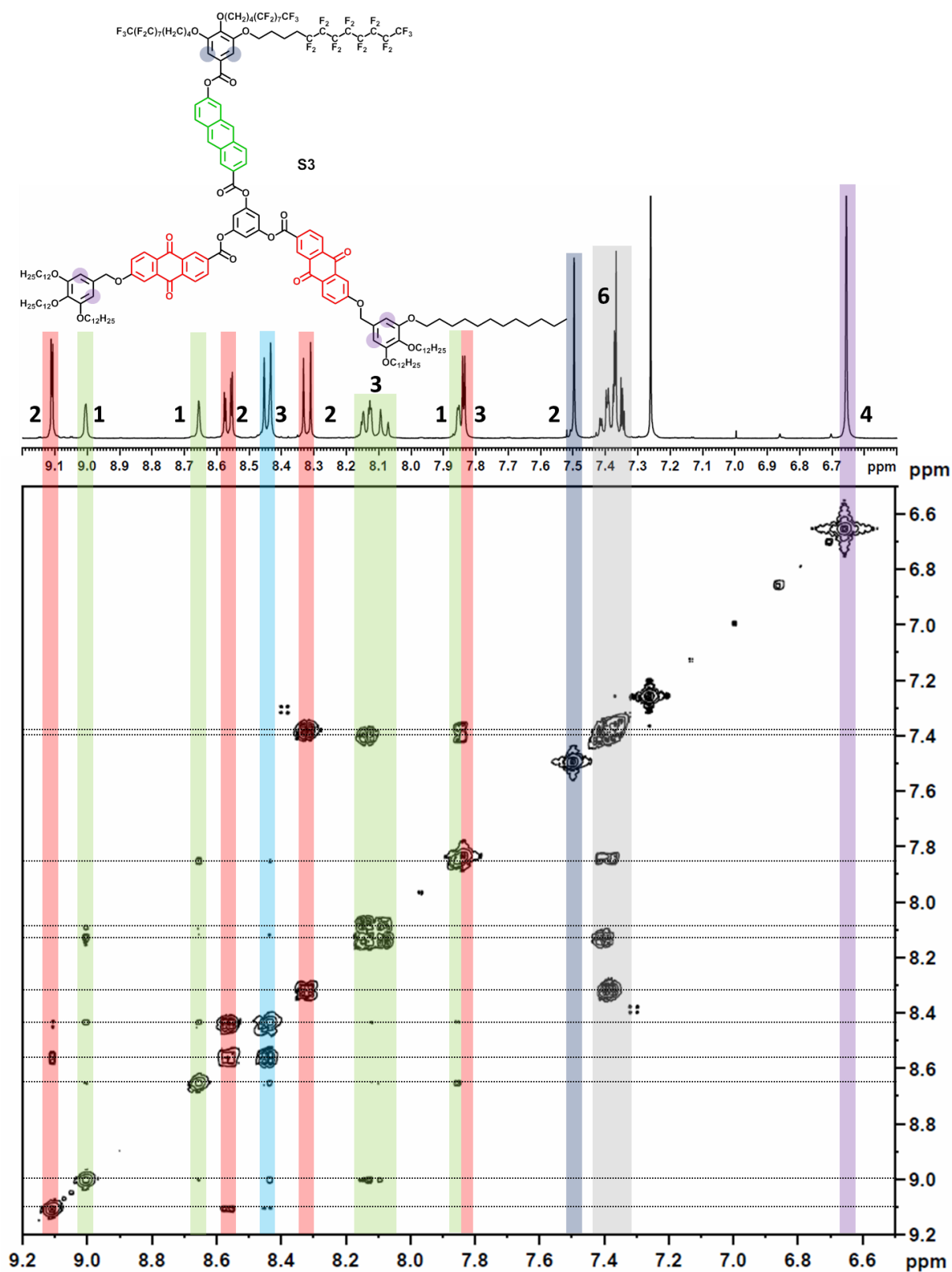
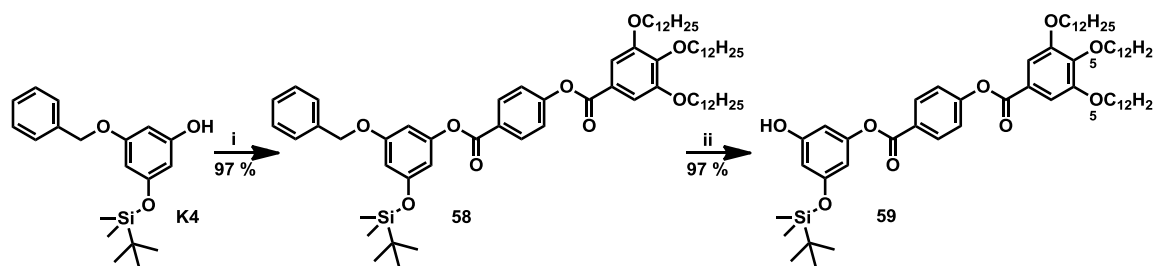


Abbildung 18. Abbildung und Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sowie eines COSY-Spektrums über den aromatischen Bereich der sternförmigen Verbindung **S3**; rot: Anthrachinon, grün: Anthracen, hellblau: Anthracen und Anthrachinon überlagert, dunkelblau: Kopfgruppe Anthracenarm, grau: Anthracen, Anthrachinon und Kern überlagert, violett: Kopfgruppe Anthrachinonarm; die Zahlen geben das Integralverhältnis der Signale wieder.

Weiterhin auffällig ist, dass die Ausbeuten bei den Sternen **S4** und **S6** höher ausgefallen sind als bei den Sternen **S3** und **S5**. Bei letzteren wurde ein Anthrachinonarm zu Beginn eingeführt. Der Unterschied in der Ausbeute ist bei den Sternverbindungen **S5** und **S6** nicht so stark ausgeprägt wie im Vergleich von **S3** und **S4**, allerdings führt auch der Gehalt zweier semiperfluorierter Kopfgruppen allgemein zu einer verschlechterten Löslichkeit, anspruchsvollerer Aufarbeitung und verminderten Ausbeuten. Die bereits in Abschnitt 3.1.5.1 beschriebene Empfindlichkeit der Etherbindung der allylgeschützten Anthrachinonderivate **42** und **43** in Lösung kann aufgrund der guten Vergleichbarkeit (es handelt sich in beiden Fällen um einen Ester mit dem Anthrachinonarm) hier als ursächlich angenommen werden. Es ist anzunehmen, dass die Ausbeute geringer ausfällt, je länger eine Vorstufe in weiteren Synthesestufen Lösungsmitteln und protischen Bedingungen ausgesetzt ist.

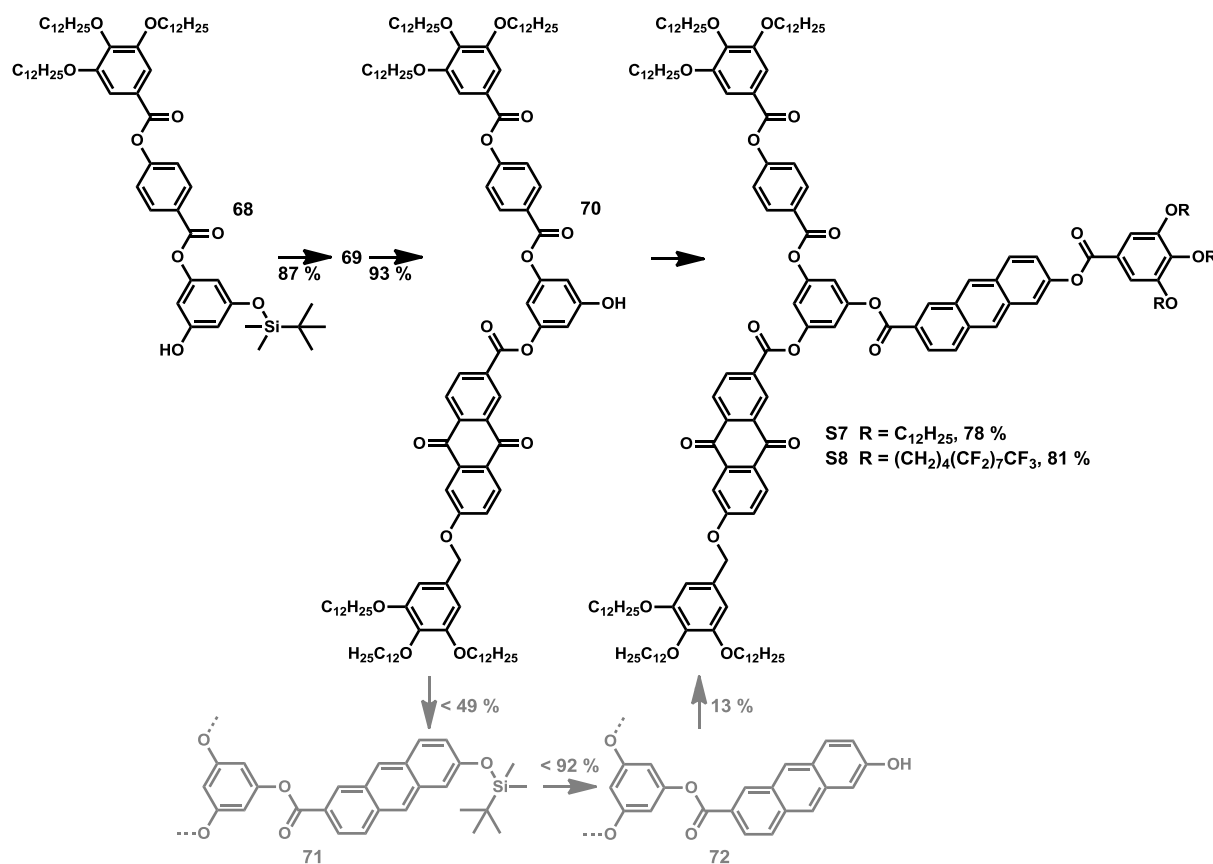
3.1.7.3 Synthese der unsymmetrischen sternförmigen Verbindungen

Zum Aufbau der unsymmetrischen Sternverbindungen wird der unsymmetrische Kern **K4** ausgestattet mit zwei orthogonalen Schutzgruppen, einer Silyl- und einer Benzylschutzgruppe, verwendet. In diesem Abschnitt sind Verbindungen mit drei unterschiedlichen Armen beschrieben, welche auf den Vorarbeiten zu unsymmetrischen Sternverbindungen von Michael Jahr aufbauen.^[14] Da allerdings nur zwei verschiedene Chromophore in der vorliegenden Arbeit, ein Donor (Anthracen) und ein Akzeptor (Anthrachinon) verwendet werden, muss bei zunächst gewünschter gleicher Anzahl der jeweiligen funktionellen Einheiten ein dritter, nicht-funktionalisierter Arm eingeführt werden. Zu diesem Zweck wird erst die Kondensation des einfach verlängerten Benzoatarms **A1** an den unsymmetrischen Kern **K4** vorgenommen. Diese Synthese ist bereits in der Literatur bekannt und in früheren Arbeiten beschrieben.^[27, 74d] Im Gegensatz zur Literatur wird nachfolgend nicht die Silyl-, sondern erst die Benzylgruppe gespalten. Da die Spaltung der Benzylschutzgruppe hydrogenolytisch erfolgt und das in Gegenwart der zum Einsatz kommenden Chromophore zur Reduktion selbiger führen würde, bietet sich die durch TBAF spaltbare Silylschutzgruppe zum weiteren Verbleib an.



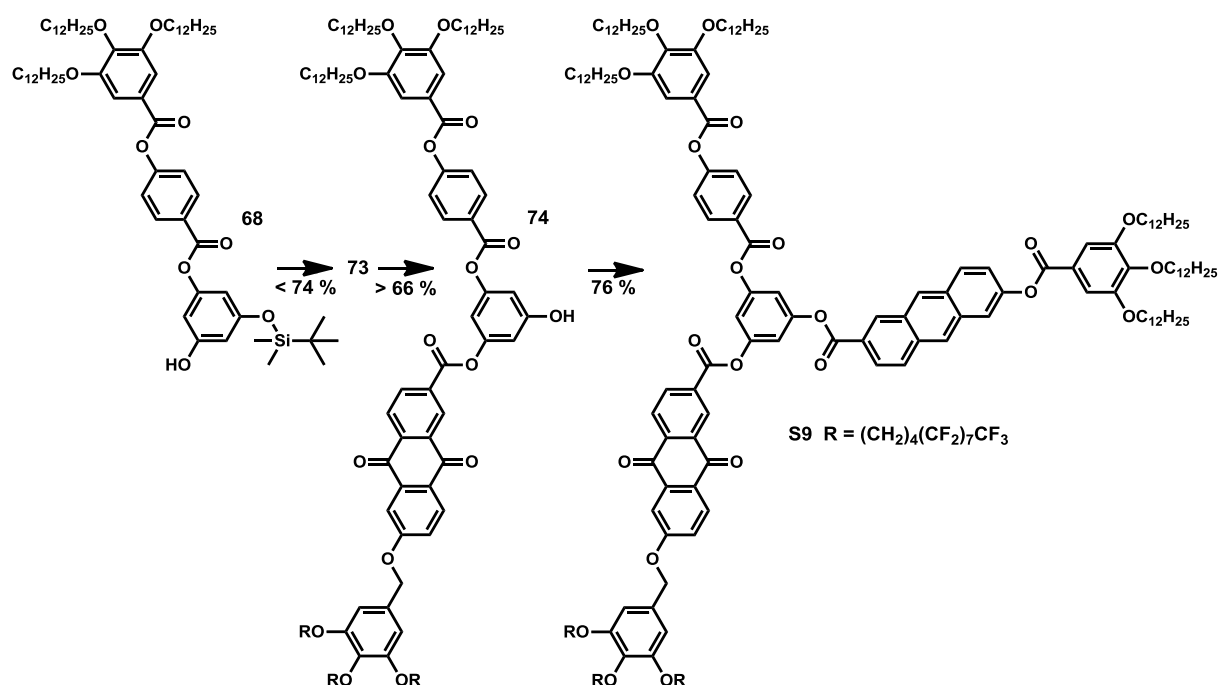
Schema 26. Kondensation des einfach verlängerten Benzoatarms **A1** mit dem unsymmetrischen Kern **K4** und anschließende Spaltung der Benzylschutzgruppe; i **A1**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , RT; ii Pd/C, H_2 , Et_2O .

Bei der Synthese fällt auf, dass die hydrogenolytische Spaltung der Benzylschutzgruppe mit Pd/C und Wasserstoff sehr viel mehr Zeit in Anspruch nimmt als vergleichbare Reaktionen. Die Gesamtreaktionszeit betrug etwa zwei Wochen und wird auf eine sterische Hinderung durch die Silylschutzgruppe zurückgeführt. Die Umsetzung des so erhaltenen Bausteins mit dem Anthrachinonarm **A3** und der anschließenden Spaltung der Silylschutzgruppe führt zur Ausgangsverbindung für die Sternverbindungen **S7** und **S8**.



Schema 27. Darstellung der Sternverbindungen **S7** und **S8**.

Sternverbindung **58** wurde in einer ersten Synthese teilweise divergent dargestellt. Hintergrund waren die in Abschnitt 3.1.5.3 aufgezeigten Probleme bei der Entfernung der Allylschutzgruppe von Anthracenderivat **47**, ausgestattet mit semiperfluorierten Ketten. Allerdings erwies sich dieser Weg mit einer sehr niedrigen Gesamtausbeute von 6 % über alle Stufen im Vergleich zur Synthese auf konvergentem Weg (Gesamtausbeute 64 %) als sehr unvorteilhaft. Der gravierende Unterschied zwischen beiden Synthesewegen kann auch hier auf die Sensibilität des Anthrachinonarms, wie bereits vorangegangen diskutiert, zurückgeführt werden, da bei dem divergenten Aufbau des Anthracenarms zu Stern **58** die Ausgangsverbindung **70** zwei zusätzlichen Syntheseschritten standhalten muss.



Schema 28. Darstellung der sternförmigen Verbindung **59**.

Stern **59** wurde wie in Schema 28 dargestellt synthetisiert. Wie zu sehen, wurde der Anthrachinonarm bereits als zweiter Arm eingeführt und ist zudem mit semiperfluorierten Ketten dekoriert. Beides sind Umstände, die sowohl die Synthese als auch die Aufarbeitung erschweren und die Ausbeute vermindern. Dennoch konnte der letzte Schritt in einer Ausbeute von 76 % realisiert werden. Bezogen auf die Einführung eines einzelnen Armes ist diese zwar unterdurchschnittlich, aber akzeptabel. In anderen Synthesen wurde darauf geachtet, dass Arme mit semiperfluorierten Ketten abschließend eingeführt werden, damit mit konventionellen Methoden die Vorstufen in guter Reinheit und Ausbeute erhalten

werden konnten. Die Vorgehensweise bei diesem Stern ist dem Zeitpunkt der Synthese geschuldet. Die Reihenfolge wurde gewählt, da Anthracen unter der Einwirkung von UV-Strahlung dimerisiert.^[75] Um dieses Risiko zu minimieren, wurde die Einführung des Anthracen-Chromophors am Ende der Syntheseroute vorgenommen. Als abschließende Betrachtung in Bezug auf die Synthese der Sterne kann folgende Aussage getroffen werden: Das Anthracen ist in Bezug auf seine Lichtempfindlichkeit und integriert in die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Verbindungen nicht so sensibel, dass es erst abschließend eingeführt werden muss. Die Herausforderungen, welche sich durch die Einführung der semiperfluorierten Ketten ergeben, wiegen aus der subjektiven Beobachtung heraus schwerer, sodass es stets diese sind, die zum Schluss eingebracht werden sollten.

3.2 Massenspektrometrie und Elementaranalyse

Der Nachweis der neuen flüssigkristallinen Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, konnte mittels Massenspektrometrie (MALDI) erbracht werden. Dabei wurde insbesondere bei den Sternverbindungen sowohl Fragmentierung als auch Umesterung des Ausgangsmaterials beobachtet, was eine entsprechende Empfindlichkeit der Verbindungen kennzeichnet. In Abbildung 19 ist Sternverbindung **S9** sowie das zugehörige Massenspektrum dargestellt. Als einziges Fragment wurde mit einem Masse-/Ladungsverhältnis von 1561.14 die Kopfgruppe mit semiperfluorierten Ketten, gespalten als Benzylkation, detektiert.

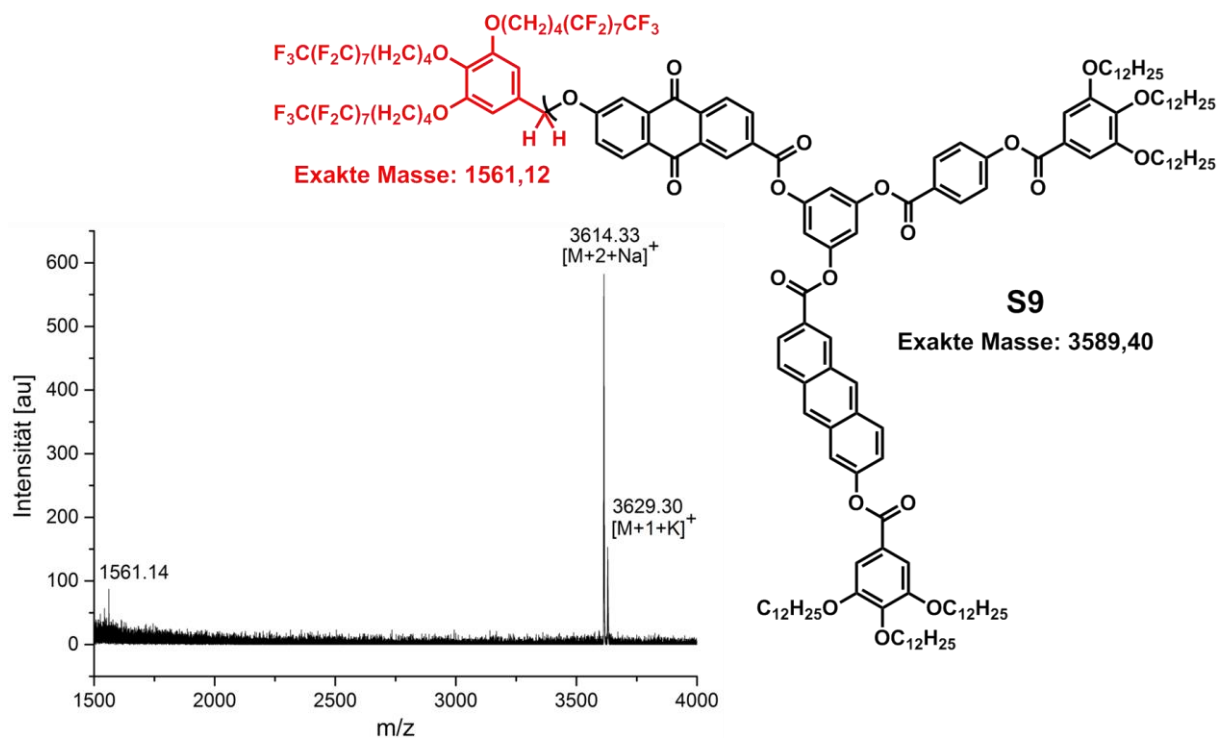


Abbildung 19. Massenspektrum (MALDI) der Sternverbindung **S9**, Spannungspolarität: positiv; neben der Molekülmasse wurde eine Masse detektiert, die der abgespaltenen Kopfgruppe mit semiperfluorierten Ketten entspricht.

Bei Sternverbindung **S4** (Abbildung 20) hingegen wurden beide Fragmente nach der Spaltung dieser Kopfgruppe (1561.28 und 2153.57) beobachtet. Außerdem konnte ein weiteres Signal (2780.04) der Sternverbindung **S1** mit drei Anthracenarmen zugeordnet werden, die in Folge einer Umesterung entstehen kann.

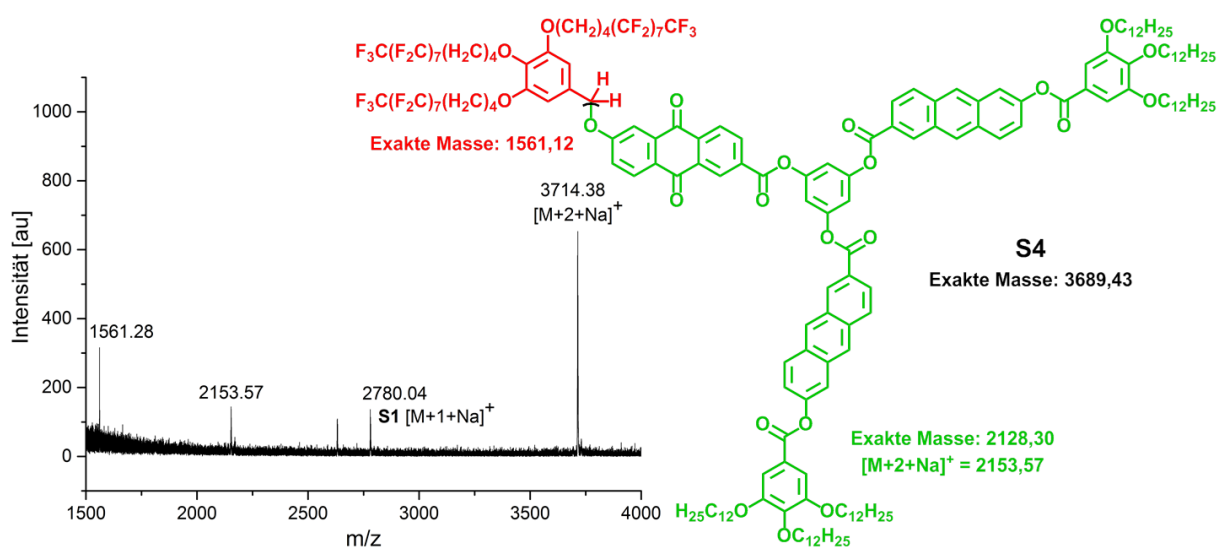


Abbildung 20. Massenspektrum (MALDI) der Verbindung **S4**, Spannungspolarität: positiv; das Spektrum zeigt neben **S4** Massen von Fragmenten, die durch Spaltung der Kopfgruppe mit semiperfluorierten Ketten entstehen, sowie Sternverbindung **S1**, welche durch Umesterung gebildet werden kann.

Da beide Verbindungen (Abbildung 19 und Abbildung 20) mit positiver Spannungspolarität gemessen wurden, können Quasi-Ionen mit Natrium und Kalium beobachtet werden, wie in den Abbildungen entsprechend gekennzeichnet ist.

Alle Zielverbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften wurden darüber hinaus mittels Elementaranalyse untersucht, um zu zeigen, dass die Verbindungen einheitlich aus dem gewünschten Material bestehen. Ausgenommen von dieser Methode sind die Sternverbindungen **S5** und **S6**, da diese aufgrund ihres (hohen) Gehalts an semiperfluorierten Ketten mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht in der erforderlichen hohen Reinheit erhalten werden konnten. Mit Ausnahme der Armverbindungen **A4**, **A5** und **A6** wurden alle elementaranalytisch betrachteten Proben zuvor in Benzol gelöst, filtriert und anschließend gefriergetrocknet, um eine Verfälschung des Ergebnisses durch verbliebene Wasser- und andere Lösungsmittelsuren sowie Partikel zu vermeiden. Die so erhaltene Homogenität des Materials führt zu einer gleichmäßigeren Verbrennung, aber möglicherweise durch die sehr geringe Schüttdichte zu Problemen bei der Einwaage.

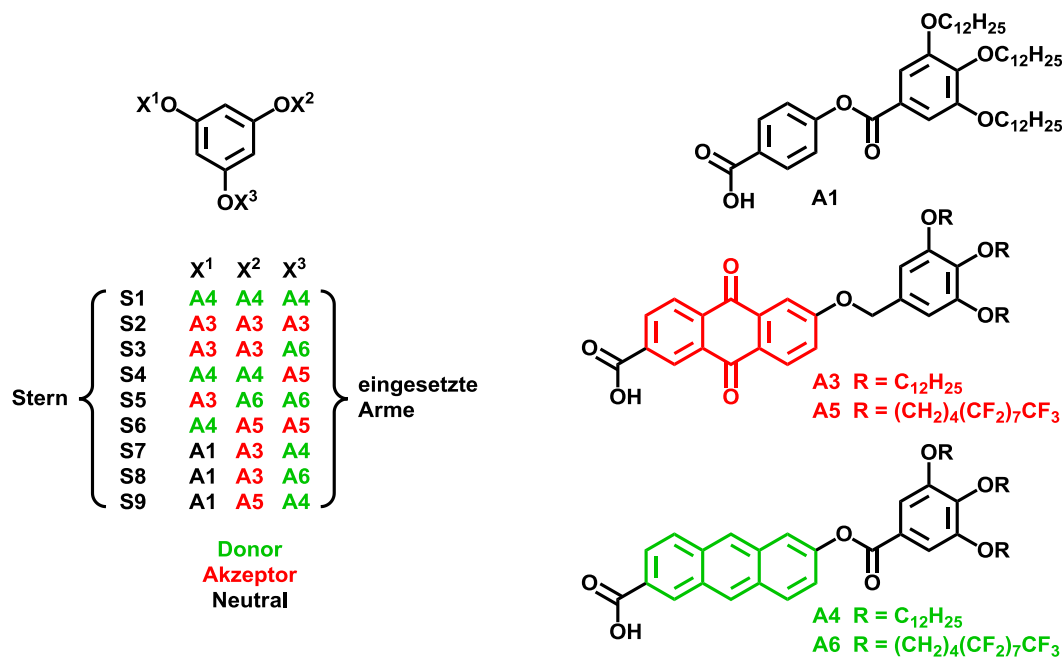


Abbildung 21. Zusammenfassung aller relevanten Verbindungen.

Verbindung		C	H	F	O
A3	ber.	76.44	9.51	–	14.05
	gef.	75.22	9.41	–	–
	Ref.	75.86	9.61	–	–
A4	ber.	77.81	9.68	–	12.51
	gef.	77.72	9.65	–	–
A5	ber.	38.09	1.93	52.98	7.0
	gef.	38.33	0.63	–	–
A6	ber.	38.43	1.95	53.45	6.18
	gef.	38.73	0.50	–	–
S1	ber.	78.39	9.43	–	12.18
	gef.	77.98	9.26	–	–
	Ref.	78.62	11.23	–	–
S2	ber.	77.05	9.27	–	13.68
	gef.	76.95	9.03	–	–
S3	ber.	58.31	5.63	26.13	9.93
	gef.	59.08	5.79	–	–
	Ref.	58.56	3.64	–	–
	Ref. 2	58.60	5.77	–	–
S4	ber.	58.57	5.65	26.25	9.54
	gef.	59.57	5.78	–	–
	Ref.	59.17	4.70	–	–
S7	ber.	77.26	9.57	–	13.16
	gef.	76.98	9.45	–	–
S8	ber.	57.52	5.70	26.98	9.80
	gef.	58.55	5.81	–	–
	Ref.	58.03	5.19	–	–
S9	ber.	57.52	5.70	26.98	9.80
	gef.	58.76	6.02	–	–
	Ref.	58.22	5.30	–	–

Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse der Elementaranalysen; bei Abweichungen von mehr als 0.4 % des gefundenen Wertes vom berechneten ist der Wert rot unterlegt; Ref. Referenzmessung.

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, weichen die gefundenen Werte für den Kohlenstoffgehalt bei den fluorhaltigen Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9** um 0.77-1.24 % von den berechneten Werten ab, was die tolerierbare Grenze von 0.4 % deutlich übersteigt, während der gefundene Wasserstoffgehalt innerhalb der Toleranz bleibt. Bei diesen Sternverbindungen handelt es sich um fluorhaltige Substanzen, wobei eine mögliche Erklärung im großen Gehalt an Fluor zu finden ist. Es ist seit langem bekannt, dass die Untersuchung fluorhaltiger Substanzen mittels Elementaranalyse einen besonderen Anspruch an diese Messmethode stellt.^[76] Bei Arm **A3** konnte eine gute Übereinstimmung

mit dem erhaltenen Ergebnis durch Addition von einem Moläquivalent Wasser erzielt werden und Sternverbindung **S1** liegt nur geringfügig außerhalb der Toleranz.

Die Abweichungen, die im Rahmen der Elementaranalyse beobachtet wurden, stehen nicht im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Analyse, nach welcher die Substanzen in guter Reinheit erhalten wurden. Um diese Differenzen aufzuklären, wurden abweichende Proben zur Analyse an eine auswärtige Fachabteilung weitergegeben. Die Ergebnisse sind als Referenz (Ref.) ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Auch diese zeigen zum Teil sehr große Abweichungen, die jedoch nicht mit denen der ersten Messungen übereinstimmen, obwohl es sich jeweils um die gleichen gefriergetrockneten Chargen der Materialien handelt. Eine Aussage in Bezug auf die Reinheit der Zielverbindungen ist anhand der erhaltenen elementaranalytischen Daten somit nur zum Teil möglich. Eine exemplarische zweite Referenzmessung für Verbindung **S3** durch die Firma HEKAtech, einem Hersteller von Elementaranalysatoren, ergab Werte innerhalb der Toleranz. Da bei den sternförmigen Verbindungen Gehalt an z. B. Silica-Partikeln und Lösungsmittelresten ausgeschlossen werden kann und die Proben homogen sowie von guter Reinheit waren, kann man anhand dieses Ergebnisses auch von einer hohen Reinheit der anderen semiperfluorierten Derivate ausgehen.

3.3 Temperaturabhängige FT-IR-Mikroskopie

Wie im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, bilden die Armderivate **A3** und **A4** flüssigkristalline Phasen, deren supramolekulare Assemblierung zu kolumnaren Phasen entscheidend durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird. Die Bildung dieser wurde mittels temperaturabhängiger FT-IR-Mikroskopie untersucht.

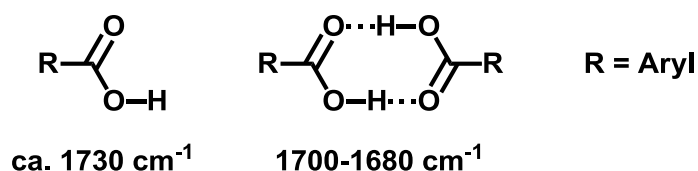


Abbildung 22. Arylcarbonsäuren als Monomer (links) und als Carbonsäuredimer (rechts); angegeben ist die zu erwartende Verschiebung der Carbonylschwingung im FT-IR-Spektrum nach Referenz ^[77].

Carbonsäuren bilden in der Regel selbst in der Gasphase beständige Carbonsäuredimere aus, die im Vergleich zum Monomer eine um ca. 40 cm⁻¹ niedriger verschobene Bande im FT-IR-Spektrum aufweisen (Abbildung 22). Bei aromatischen 4-Alkoxybenzoesäuren resultiert

daraus die Bildung flüssigkristalliner Phasen, wie schon 1953 durch Gray und Jones^[78] beschrieben. Das Dimer kann hierbei als das Mesogen betrachtet werden.^[79] Als Methylester verlieren diese Säuren in der Regel ihre LC-Eigenschaften. Ein Beispiel stellt die 4-Dodecyloxybenzoesäure (**Cr 95 Sm 129 N 137 I**)^[78] dar, deren Methylester nur einen Schmelzpunkt bei 56-68 °C^[80] aufweist. In einer temperaturabhängigen IR-spektroskopischen Analyse zeigten Kato et al.^[77b] für 4-Hexyloxybenzoesäure, dass die Wasserstoffbrückenbindung des Dimers in der LC-Phase bis zum Übergang in die isotrope Phase weitgehend stabil ist. Das Auftreten monomerer Carbonsäuremoleküle äußert sich durch eine Bande bei einer Wellenzahl von 1730 cm⁻¹. Diese erscheint beim Übergang in die nematische Phase bei 106 °C und nimmt beim Eintritt in die isotrope Phase bei 153 °C abrupt zu (Abbildung 23).

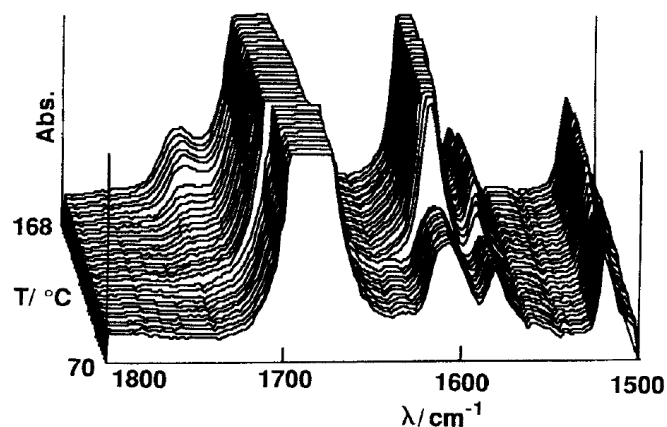


Abbildung 23.^[77b] Ergebnis der temperaturabhängigen IR-spektroskopischen Analyse von 4-Hexyloxybenzoesäure (**Cr 106 N 153 I**) durch Kato et al.; © 1993 Taylor & Francis.

Da Carbonsäurederivate zum einen in der Regel als Dimer vorliegen und im Fall der 4-Alkoxybenzoesäuren erst die Dimerisierung zu einem flüssigkristallinen Verhalten führt, kann man ein ähnliches Verhalten auch für die Armderivate **A3** und **A4** erwarten.

In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Messungen zur Anthrachinonarm **A3** dargestellt. Die Banden bei 1701 und 1674 cm⁻¹ zeigen die Carbonylschwingung des Anthrachinongerüsts. Im linken Diagramm ist bei 30 °C die scharfe Carbonylbande des Dimers bei 1665 cm⁻¹ zu sehen, welche bei zunehmender Temperatur schwächer wird und schließlich bei 135 °C nicht mehr zu erkennen ist. Die Verschiebung liegt 15 cm⁻¹ unter dem Bereich, der in der Literatur^[77a] angegeben ist, was eine hohe Stabilität der Wasserstoffbrücken indiziert. Dem rechten Diagramm ist bei 1732 cm⁻¹ die Bande des Monomers im Ansatz zu erkennen, welche ab

120 °C deutlich und definiert hervortritt und bei 150 °C einen signifikanten Anstieg verzeichnet. In der isotropen Phase tritt weiterhin eine Verbreiterung der Carbonylbanden ein. Wie später in dieser Arbeit besprochen, wurden mittels Differentialkalorimetrie für Anthrachinonarm **A3** Phasenübergänge bei 124 °C und 138 °C bestimmt. Diese spiegeln sich in den in Abbildung 24 ersichtlichen Veränderungen der Wasserstoffbrückenverhältnisse wider. Diese Ergebnisse bestätigen ein Vorliegen des Anthrachinonarms **A3** als Carbonsäuredimer.

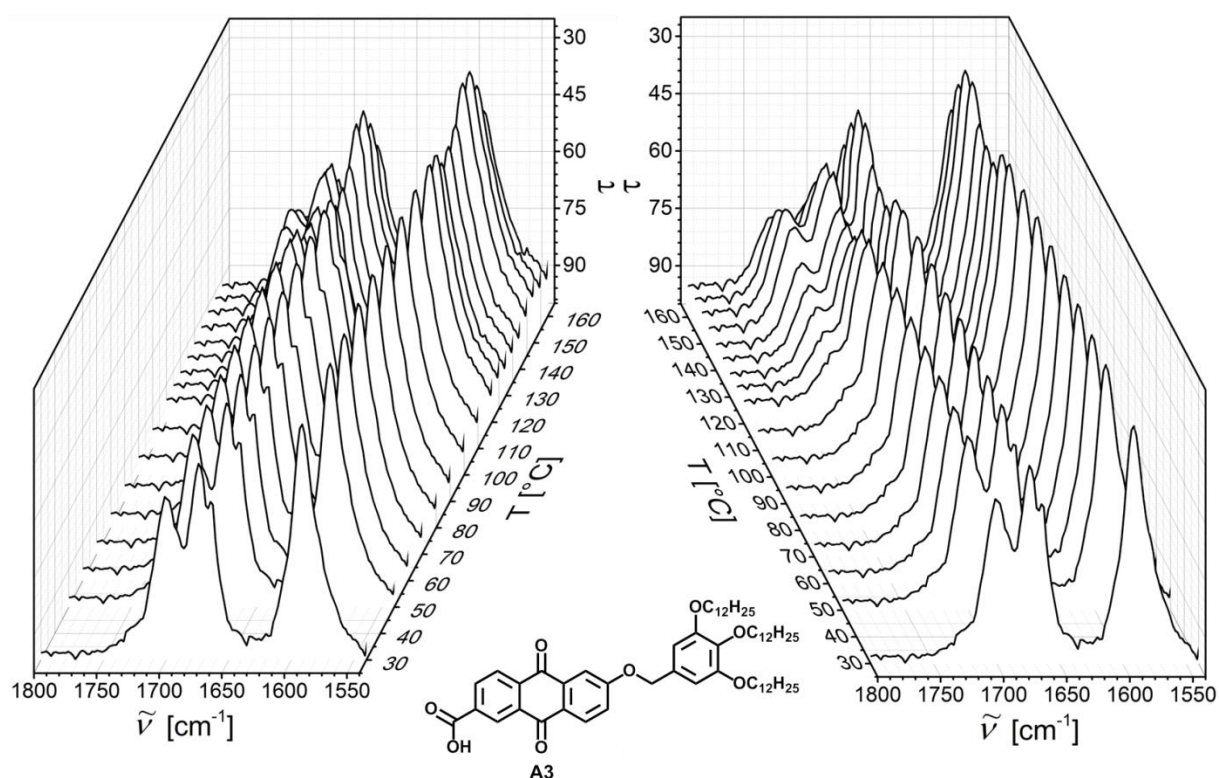


Abbildung 24. Ausschnitt der temperat aufgelösten FT-IR-Mikroskopiespektren des Arms **A3** im 2. Heizen betrachtet aus zwei verschiedenen Perspektiven zur Veranschaulichung der Veränderungen im Bereich der Wellenzahlen 1665 cm^{-1} (links) und 1734 cm^{-1} (rechts).

Die Ergebnisse für den Anthracenarm **A4** sind in Abbildung 25 dargestellt. Im Festkörper (40 °C) sind zwei Carbonylbanden mit Maxima bei Wellenzahlen von 1694 cm^{-1} und 1732 cm^{-1} zu beobachten, wobei erstere gemäß der Literatur den Dimeren, letztere zur Carbonylgruppe des Esters zuzuordnen ist. Die Identifizierung einer möglichen Bande für die monomere Carbonsäure (bei ca. 1730 cm^{-1}) ist durch diese Überlagerung erschwert. Allerdings kann in der isotropen Phase bei 180 °C eine deutliche Verstärkung in Relation zu der benachbarten Bande bei 1694 cm^{-1} aufgezeigt werden. Diese temperaturabhängige

Veränderung wird analog zur Literatur^[77b] auf das Vorliegen monomerer Carbonsäuren zurückgeführt.

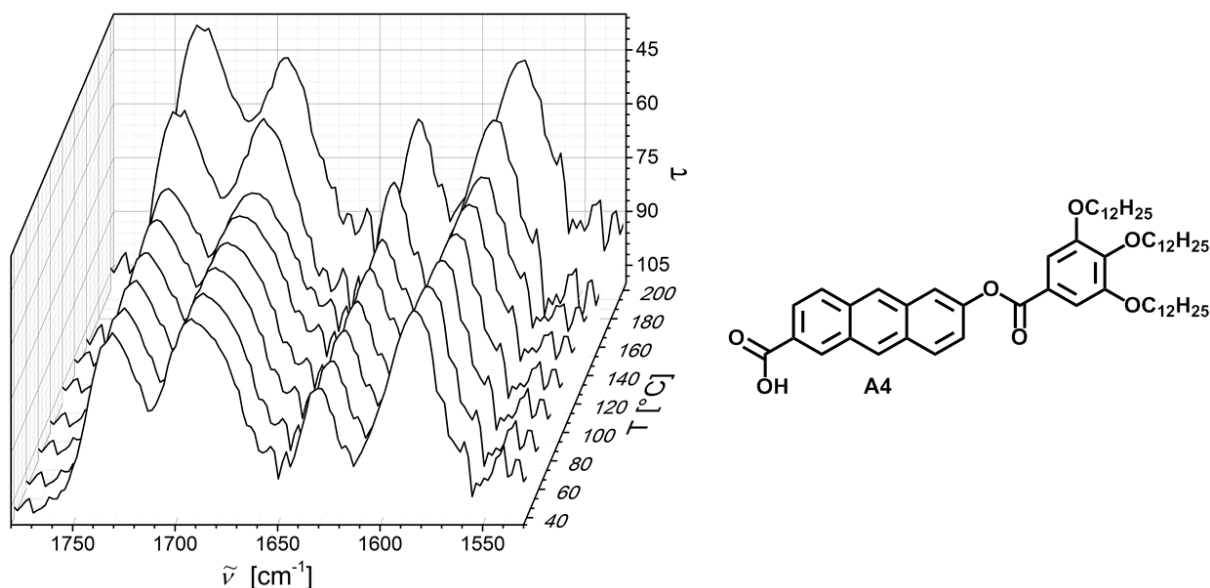


Abbildung 25. Ausschnitt der temperaturlösten FT-IR-Mikroskopiespektren des Arms **A4**; 2. Heizen.

Verglichen mit der Verschiebung des Dimeren von **A3** bei 1665 cm^{-1} mit dem Maximum der Bande bei 1694 cm^{-1} von **A4** fällt die große Differenz der Banden von 29 cm^{-1} auf, welche auf eine deutlich schwächere Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke hinweist. Außerdem ist im Gegensatz zur relativ definierten Bande bei **A3** die Bande von **A4** mit einem Maximum bei 1694 cm^{-1} (Abbildung 26) breit und unsymmetrisch.

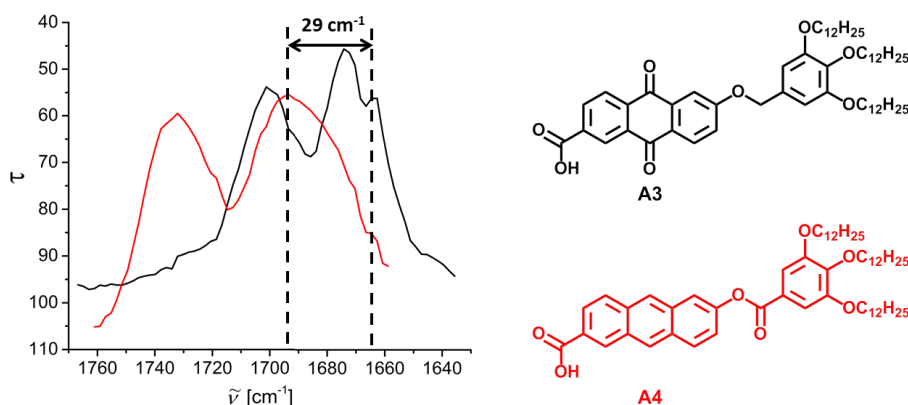


Abbildung 26. Vergleich der Carbonylbanden von **A3** und **A4**.

Durch einen Fit der Kurve bei 60 °C nach Gauss mit fünf gesetzten Impulsen (Abbildung 27) wird verdeutlicht, dass es sich um eine Überlagerung mehrerer Banden handeln kann.

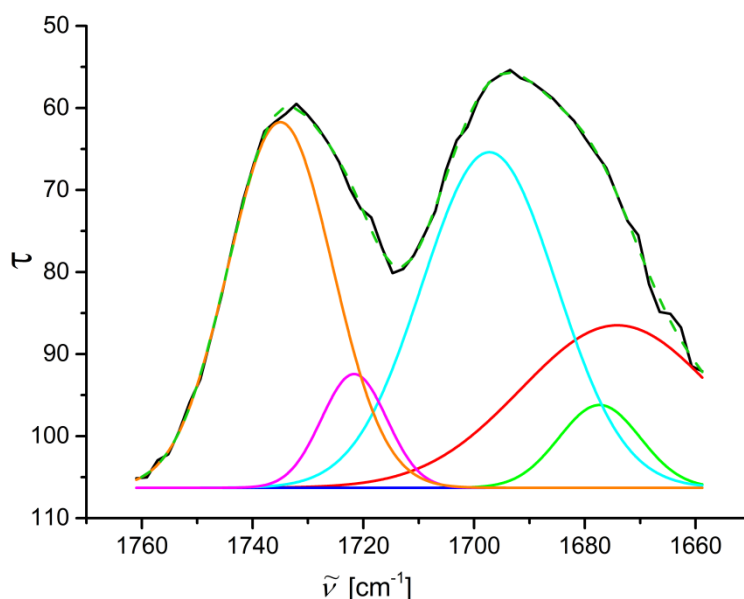


Abbildung 27. Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von A4 bei 60 °C mit dem Ergebnis des Fits nach Gauss (5 Impulse).

Die Maxima aller Banden liegen jedoch bei Wellenzahlen $> 1665 \text{ cm}^{-1}$ und gehören daher zu Wasserstoffbrücken geringerer Energie als bei den Dimeren des Anthrachinonderivats **A3**. Dies wird auf das Vorliegen lateraler Wasserstoffbrücken zurückgeführt, die bisher in der Literatur nur für gesättigte Carbonsäuren beschrieben wurden.^[81] Für diese sind in Abbildung 28 die Literaturwerte für Carbonylbanden der Monomere, der lateralen Wasserstoffbrücken und Dimere sowie die entsprechenden Ergebnisse dieser Arbeit für Arylcarbonsäuren zusammengefasst.

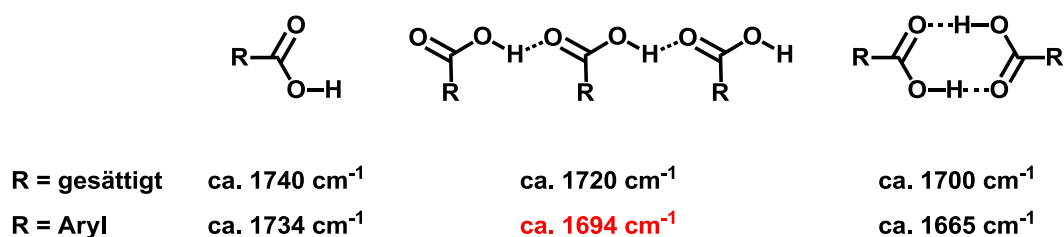


Abbildung 28. Carbonsäuren als Monomer (links), unter Bildung lateraler Wasserstoffbrücken (Mitte) und als Carbonsäuredimer (rechts); unter den jeweiligen Spezies ist die zu erwartende Verschiebung der Carbonylschwingung im FT-IR-Spektrum angegeben, die Werte für gesättigte Carbonsäuren wurden einem Beispiel der Literatur^[81a] entnommen, die Werte für Monomer und Dimer einer Arylcarbonsäure entsprechen dem Ergebnis für Anthrachinonarms **A3**, der rote Zahlenwert dem Ergebnis für **A4**.

Die Dissertation von Michael Jahr^[14] diskutiert die Anordnung eines zu **A4** analogen flüssigkristallinen Naphthoesäurederivats mittels zweier Modelle (Abbildung 29), ohne

jedoch, neben den Röntgendaten, weitere Beweise anzuführen. Die Untersuchung der thermotropen Eigenschaften des Naphthoesäurederivats ergab, dass sich dieses Material in der flüssigkristallinen Phase kolumnar hexagonal anordnet und in einem kreisförmigen Segment innerhalb einer Kolumne etwa sechs Moleküle vorhanden sind. Mit diesen Parametern wurden die zwei verschiedenen Modelle erstellt. Denkbar sind die Anordnungen der sechs Moleküle als drei parallel geordnete Dimere (Abbildung 29, links), was dem gebräuchlichen Modell flüssigkristalliner Carbonsäuren^[79] entspricht, oder kreisförmig um die Kolumnenachse, zusammengehalten durch Wasserstoffbrücken (Abbildung 29, rechts).

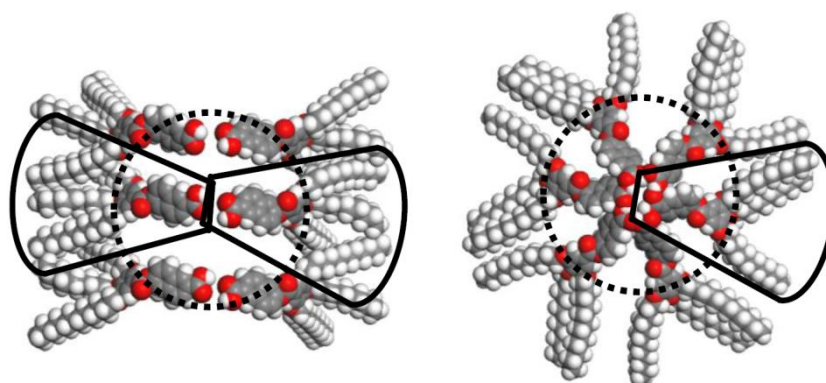


Abbildung 29. Zwei Modelle zur Struktur des Naphthoesäurederivats; Modell 1: Entsprechend der Literatur^[77b] Bildung von Carbonsäuredimeren, von welchen drei, entsprechend sechs Molekülen, parallel angeordnet sind; Modell 2: kreisförmige Anordnung von sechs Molekülen um die Kolumnenachse, Wasserstoffbrücken ermöglichen den Zusammenhalt in der Kolumnenmitte; Abbildung mit freundlicher Genehmigung entnommen aus der Dissertation von Dr. M. Jahr.^[14]

Um die Wasserstoffbrückenverhältnisse von **A4** vergleichen zu können, wurden sowohl dieses Naphthoesäurederivat als auch das entsprechende Derivat der 4-Hydroxybenzoesäure wurden mittels FT-IR-Mikroskopie untersucht (Abbildung 30). Beide Verbindungen zeigen ähnliche Spektren wie Anthracenarm **A4**. Damit sind offenbar auch hier schwächere Wasserstoffbrückenbindungen für die Stabilisierung der Phase verantwortlich. Dies deutet auf eine kreisförmige Assemblierung aller drei analogen Derivate wie in Abbildung 29 (rechts) dargestellt, hin, während das Dimerenmodell (links) für den Anthrachinonarm **A3** zutrifft.

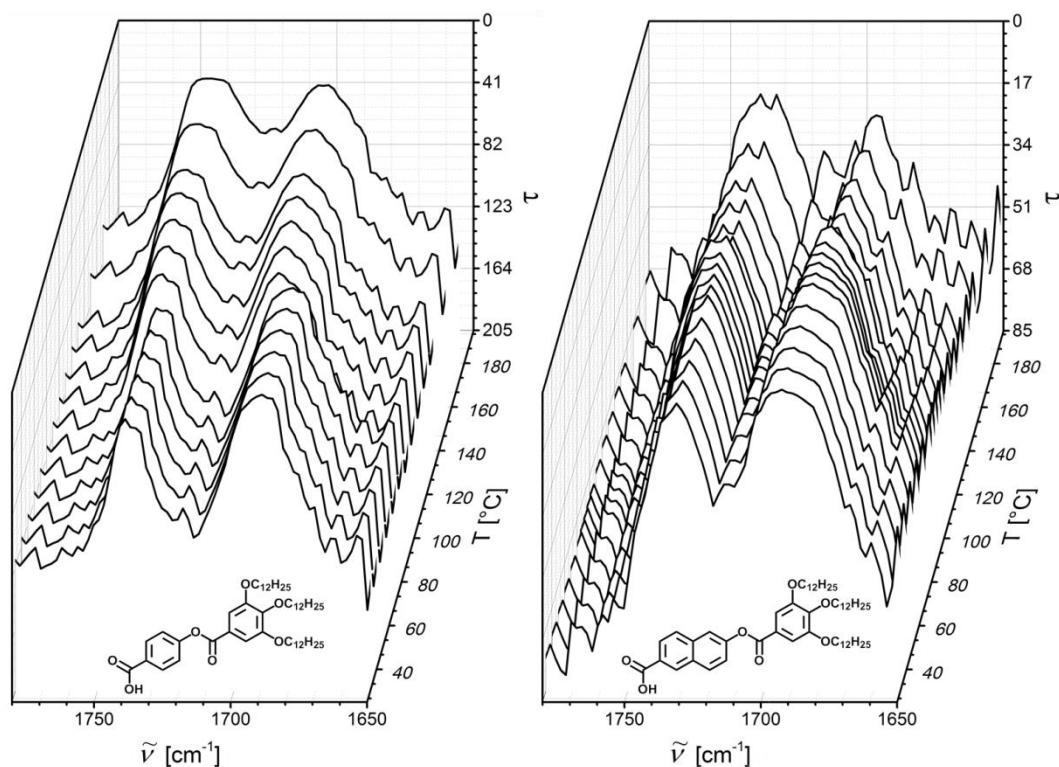


Abbildung 30. Ergebnisse der temperaturabhängigen FT-IR-Spektroskopie für die dem Anthracenarm **A4** analogen Derivate der 4-Hydroxybenzoesäure (**Cr 87 I**)^[43] (links) und 6-Hydroxy-2-naphthoesäure¹ (**Cr 69 Col_n 97 I**)^[14] (rechts).

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass durch temperaturabhängige IR-Spektroskopie flüssigkristalliner Carbonsäuren wichtige Informationen für die Strukturanalyse und Erstellung von Modellen der Mesophasen zu diesen Verbindungen erhalten werden. Anthrachinonarm **A3** liegt, wie für Carbonsäuren zu erwarten ist, als Dimer vor und Anthracenarm **A4** bildet, wie auch seine beiden vorgestellten Analoga – die Derivate der 4-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxy-2-naphthoesäure (Abbildung 30) – vorwiegend laterale Wasserstoffbrückenbindungen aus. Von besonderem Interesse sind diese Ergebnisse auch, weil die Armderivate **A3** und **A4** in ihrer chemischen Struktur sehr ähnlich sind. Der wesentliche Unterschied besteht in der Bindung zwischen Chromophor und Kopfgruppe, welche bei **A3** einen benzylischen Ether, bei **A4** hingegen einen weniger flexiblen Ester darstellt.

¹ Diese Verbindung wurde von Dr. Michael Jahr synthetisiert.

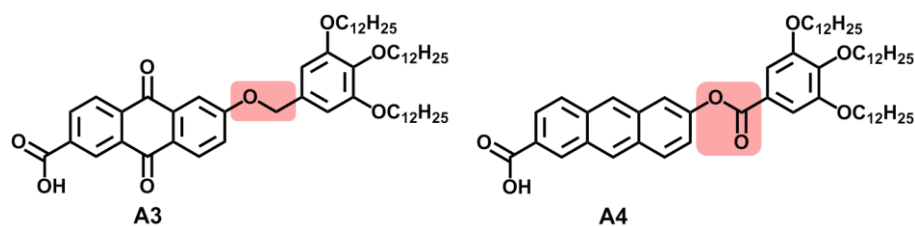


Abbildung 31. Vergleich der chemischen Struktur von **A3** und **A4**.

Die Ursache für das Ausbilden lateraler Wasserstoffbrücken von **A4** anstelle der Dimerisierung wie bei **A3** wird in diesem strukturellen Unterschied gesehen. Packungseffekte bzw. eine effiziente Raumauffüllung als Triebkraft überwiegen den energetischen Vorteil einer Dimerisierung der Carbonsäuren.

Die Untersuchungen der Arme mit semiperfluorierten Ketten, **A5** und **A6**, führten zu ähnlichen Ergebnissen wie für die Derivate **A3** und **A4** und wurden deshalb in diesem Abschnitt nicht gesondert diskutiert.

3.4 UV-Vis- und Fluoreszenzuntersuchungen

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen enthalten die Chromophore Anthracen und Anthrachinon. Deren Absorption und Emission sowie Fluoreszenzlöschung lassen sich durch UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen leicht verfolgen. Durch einen Vergleich der Daten in Lösung und im Festkörper können mit Hilfe der Exzitonentheorie von Kasha^[82] (siehe Abbildung 32) Rückschlüsse die relative Orientierung der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase gezogen werden.

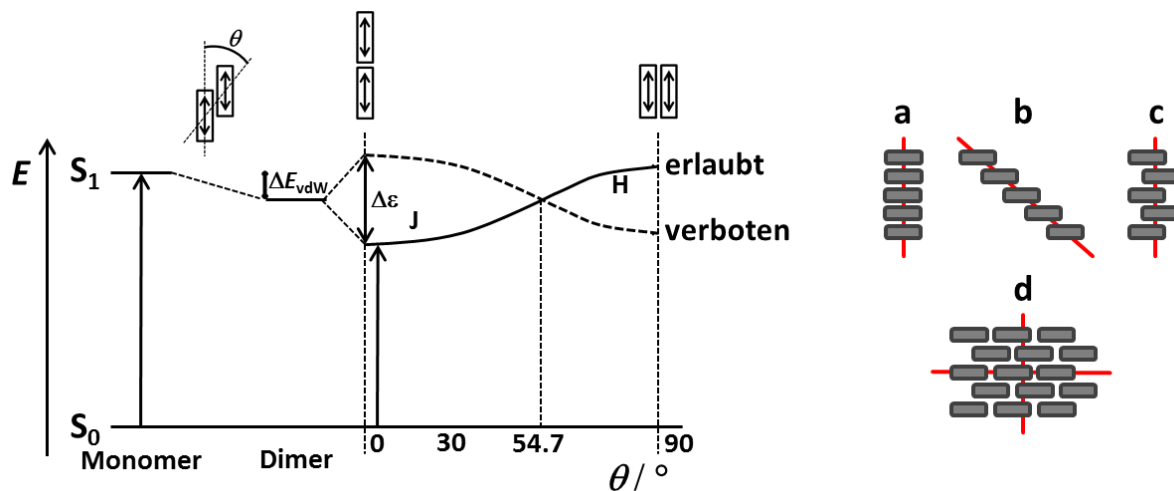


Abbildung 32. Links: Schematisches Energiediagramm für aggregierte Dimere mit koplanaar orientierten Übergangsdipolmomenten;^[82a, 83] rechts: Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten für Chromophore, a in H-Aggregaten, b-d in J-Aggregaten, b Leiter-, c Treppen- und d Mauerwerkanordnung.

Das Energiediagramm in Abbildung 32 zeigt, dass der Übergang vom Grundzustand in nur einen der beiden exzitonischen Zustände erlaubt ist. In H-Aggregaten (Anordnung a) liegt die der erlaubte angeregte Zustand energetisch höher als der S_1 -Zustand des Monomers, sodass eine hypsochrome Verschiebung der Banden im Absorptionsspektrum erfolgt. Umgekehrt findet bei J-Aggregaten (Anordnungen b-d) eine bathochrome Verschiebung statt. Nach der Regel von Kasha ist das fluoreszierende Niveau das niedrigste einer gegebenen Multiplizität,^[84] weshalb Fluoreszenz bei J-Aggregaten auftritt, bei H-Aggregaten aber verboten ist.^[82b] J-Aggregate sind seit langem bekannt und wurden auch in einem Übersichtsartikel beschrieben.^[83] Die Abwesenheit von Fluoreszenz, insbesondere durch Fluoreszenzlöschung, bei gleichzeitiger Bildung von ladungsgetrennten Zuständen in den Donor-Akzeptor-substituierten Zielverbindungen dieser Arbeit ist jedoch durchaus erwünscht, da derartige Materialien für organisch-elektronische Anwendungen von Interesse sein könnten. Voraussetzung dafür ist eine dauerhafte Trennung von Donor und Akzeptor. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die Chromophore in diesen Verbindungen elektronisch entkoppelt sind, das heißt nicht miteinander in Konjugation vorliegen. Für die Energieübertragung kommen strahlende und strahlungslose Transferprozesse in Betracht. Bei einem strahlenden Prozess emittiert der Donor beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand, der Akzeptor reabsorbiert die Emission und relaxiert über strahlungslose Prozesse in den Grundzustand S_0 – die Fluoreszenz wird gelöscht. Strahlungslose Energietransferprozesse wurden von Dexter^[85] und Förster^[86] beschrieben. Nach Dexter

findet ein Energietransfer durch Elektronenaustausch bei einem Abstand von weniger als 1 nm und dem Überlapp der Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor statt. Nach Förster wird Resonanzenergie durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen übertragen, was bis zu einem Donor-Akzeptor-Abstand von 10 nm möglich ist. Voraussetzung für die drei genannten Vorgänge ist jeweils die Überlappung des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Der strahlende Übergang sowie der Förster-Transfer ist nur bei Überlappung mit erlaubten, der Prozess nach Dexter auch bei Überlappung mit verbotenen Übergängen möglich.^[87] Nachfolgend werden die Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsmessungen vorgestellt und anhand dieser Grundlagen diskutiert.

In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Untersuchungen eines dünnen, in der flüssigkristallinen Phase getemperten Films sowie einer Lösung des Anthracenarms **A4** dargestellt. Die Absorptionsmessungen zeigen die strukturierte p -Bande des Anthracens. Diese entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang, der parallel zur kurzen Achse des Chromophors polarisiert ist. Die UV-Vis-Messungen ergaben im Vergleich der Lösung und des Films eine Verbreiterung sowie eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 14 nm. Der gleichmäßige Anstieg der Basislinie ist auf die Streuung durch die Oberflächenrauigkeit des Films zurückzuführen. Die stark ausgeprägte und strukturierte Fluoreszenzbande des Festkörpers zeigt eine deutlich ausgeprägtere bathochrome Verschiebung von 110 nm. Alle Merkmale weisen entsprechend der Exzitonentheorie von Kasha^[82] auf J-Aggregate des Chromophors im Festkörper hin.

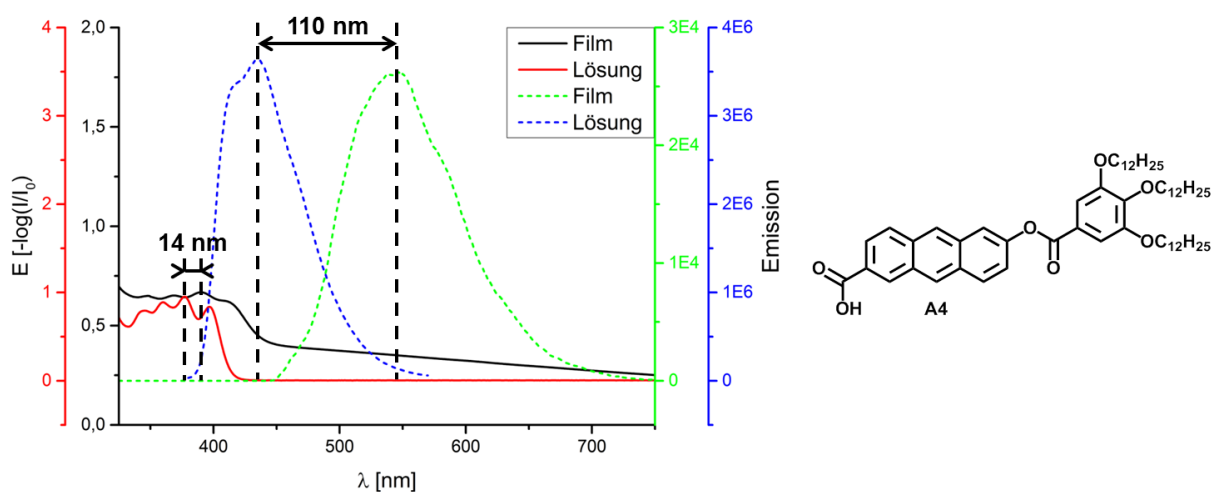


Abbildung 33. UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen des Anthracenarms **A4**; UV-Vis-Messungen (kompakt) und Fluoreszenz-Messungen (gestrichelt) jeweils in Dichlormethan-Lösung und eines dünnen Films, der zuvor in der LC-Phase getempert wurde; Anregungswellenlängen für die Fluoreszenzmessungen: 380-420 nm (Film) und 300 nm (Lösung).

In einigen Arbeiten über Anthracen wird das Emissionsspektrum des Chromophores als Excimerenbande beschrieben,^[88] ähnlich denen der Naphthalenderivate,^[89] welche auch häufig bei Anthracenderivaten zu finden ist. Die Fluoreszenzbande von **A4** im dünnen LC Film besitzt eine etwas größere Halbwertsbreite als das Spektrum in Dichlormethan und zeigt einige Schultern, die auf eine vibronische Struktur hinweisen. Dies zeigt, dass es sich hierbei eher um die Fluoreszenz eines J-Aggregates handelt. Dies trifft ebenso für Sternverbindung **S1** (drei Anthracenarme) zu, deren Emissionsmaximum etwas weniger bathochrom verschoben ist (Abbildung 34), die aber im gleichen Wellenlängenbereich emittiert. Der Unterschied in der Emission beider Verbindungen wird auf einen anderen Versatz und/oder andere Molekülabstände innerhalb der J-Aggregate zurückgeführt.

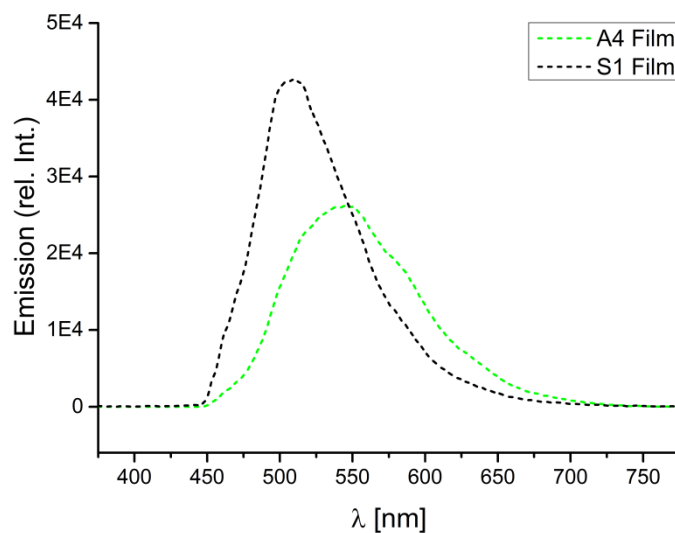


Abbildung 34. Emissionsspektren des Anthracenarms **A4** und des Anthracensterns **S1**.

Im Folgenden werden Absorption und Emission der sternförmigen Verbindungen untersucht. Abbildung 35 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse für Anthracenarm **A4**, der Sternvorstufe **70** (unsymmetrischer Kern mit einem Benzoatarm und dem Anthrachinonarm **A3**) sowie von Stern **S7**.

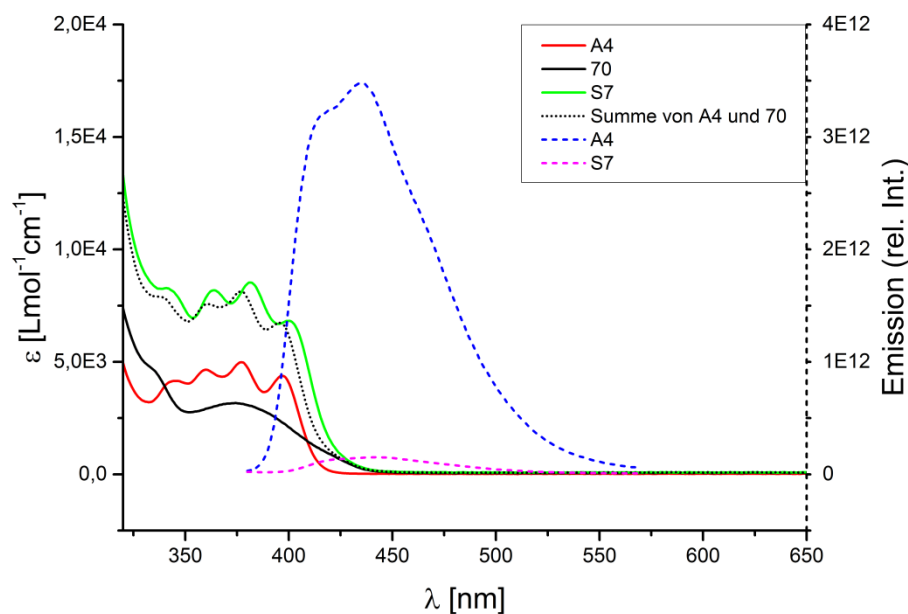


Abbildung 35. UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen der Verbindungen **A4**, **70** und **S7** in Lösung; ergänzend zu den Absorptionskurven dargestellt ist die Summe der Kurven von **A4** und **70** (schwarz gepunktet); Anregungswellenlänge der Fluoreszenzmessungen: 300 nm.

Die schwarz gestrichelte Linie stellt die Addition der Absorptionsspektren der Einzelkomponenten **A4** und **70** dar, die nach Veresterung Stern **A7**, mit einem Anthracen- und einem Anthrachinonarm, bilden. Im Vergleich ist das Spektrum von **S7** minimal batho- und hyperchrom verschoben, was auf eine schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung hindeutet. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung einer Farbvertiefung nach orange bei Stern **S7** verglichen mit den gelben Edukten **A4** und **70**. Ein tieffarbiger Charge-Transfer-Komplex, wie zum Beispiel für Chinon und Hydrochinon bekannt, wird von Anthracen und Anthrachinon nicht gebildet.^[90] In den gezeigten Kurven fällt auf, dass die Fluoreszenz des Anthracenkörpers in der Sternverbindung weitgehend ausgelöscht ist. Da die Emissionsspektren sowohl für **A4** als auch für **S7** definiert und strukturiert sind, wird die auftretende Fluoreszenz nicht durch Excimere bzw. Exiplexe verursacht, da ansonsten stark verbreiterte, unstrukturierte Banden zu erwarten wären. Ein Indiz für die Ursache der Fluoreszenzlöschung ergibt sich aus der offensichtlichen Überlappung des

Emissionsspektrums des Donors **A4** mit der akzeptorhaltigen Komponente **70**, denn somit sind in Lösung sowohl der Förster-^[86] als auch der Dextertransfer^[85] als strahlungslose Energieübergänge, aber auch ein strahlender Übergang mit Reabsorption möglich. Anders verhält es sich nach den Messergebnissen für die dünnen Filme der Verbindungen **A3**, **A4** und **S7**, welche in Abbildung 36 dargestellt sind.

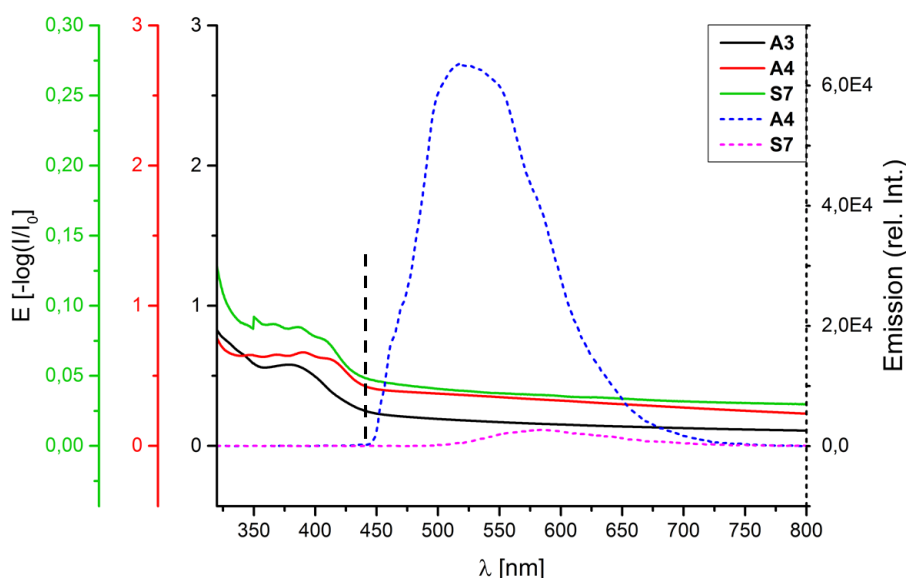


Abbildung 36. UV-Vis- (durchgezogen) und Fluoreszenzmessungen (gestrichelt) dünner Filme der Armverbindungen **A3** und **A4** sowie von Sternverbindung **S7**; Anregungswellenlänge für Fluoreszenzmessungen: 380-420 nm.

Aufgrund unbekannter Schichtdicke und Filmqualität wurde keine Normierung der Daten vorgenommen. Der Maßstab ist für **S7** zehnfach vergrößert, um eine anschauliche Darstellung der Spektren zu erhalten. Wie deutlich hervorgeht, ist auch hier, verglichen mit den Spektren in Lösung, die Fluoreszenz des unsymmetrischen Sterns **S7** nahezu ausgelöscht im Vergleich zum intensiv fluoreszierenden Anthracenarm **A4**. Wie zu Beginn dieses Abschnitts diskutiert, handelt es sich bei der Emission des Anthracenarms **A4** um die Fluoreszenz von J-Aggregaten. Im Vergleich zu den Lösungsspektren sind die Emissionsbanden von **A4** und **S7** deutlich bathochrom verschoben. Die Differenz beträgt für **A4** 110 nm und für **S7** 143 nm (Abbildung 37). Man kann daher annehmen, dass auch für Stern **S7** J-Aggregate vorliegen, deren Fluoreszenz jedoch gequencht ist. Prinzipiell kann diese Fluoreszenz nur effizient durch Reabsorption, Dexter- oder Förster-Transferprozesse gelöscht werden. Hierzu ist in jedem Fall die Überlappung der Emissionsbande des Donors (**A4**, blau gestrichelt) und der Absorptionsbande des Akzeptors (**A3**, schwarz kompakt)

Voraussetzung. In Lösung (Abbildung 35) überlappen diese Übergänge offensichtlich, im Film (Abbildung 36) ist dies nicht sofort ersichtlich.

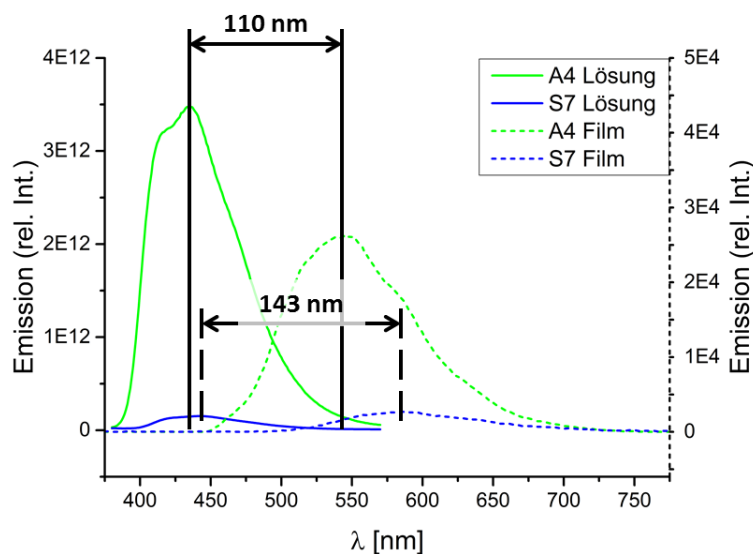


Abbildung 37. Emissionsspektren von **A4** und **S7** einer Lösung und eines Films.

Im Spektrum von **A3** ist die Absorption des erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs (379 nm) deutlich zu erkennen. Prinzipiell sollte auch der verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtbar sein.^[91] Für **A3** ist dieser jedoch nicht sichtbar. Allerdings gelang es beim Film des Anthrachinonsterns **S2**, präpariert zwischen zwei Quarzplättchen, diesen Übergang durch starke Vergrößerung der langwelligen Absorptionsbande bei 600 nm sichtbar zu machen. Abbildung 38 zeigt die Auftragung der Absorption des Sterns **S2** (drei Anthrachinonarme) und die Emissionen der Sterne **S1** (drei Anthracenarme) sowie **S7** (unsymmetrisch, ein Anthracen-, ein Anthrachinon-, ein Benzoatarm). Sowohl die Überlappung der Absorptions- und Emissionsbanden sowie die Bande des verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Absorptionsspektrum des Anthrachinons (550-650 nm) ist nun offensichtlich. Die Fluoreszenz der Donor-Akzeptor-substituierten Sterne muss daher als Restfluoreszenz, vermutlich von J-Aggregaten von Anthracenen und Anthracen/Anthrachinon diskutiert werden.

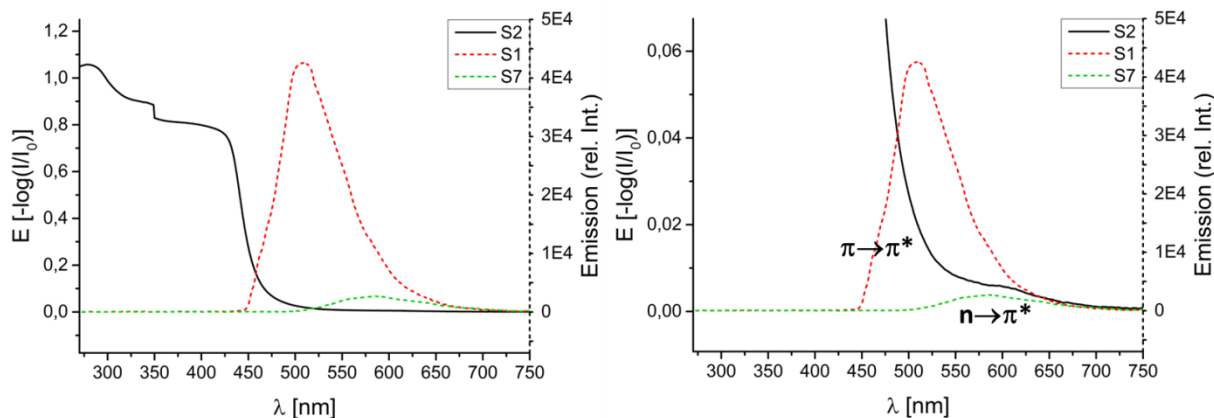


Abbildung 38. Messergebnisse dünner Filme: Absorption des Anthrachinonsterns **S2** und Emissionen der Sterne **S1** und **S7**.

Im Bereich 450-550 nm (Überlappung mit dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang), in welchem alle drei beschriebenen Energietransferprozesse (strahlend mit Reabsorption, strahlungslos nach Dexter bzw. Förster) möglich sind, wird die Fluoreszenz vollständig ausgelöscht. Bei 550-650 nm (Überlappung mit dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) kann von diesen nur noch der Transfer nach Dexter stattfinden. Dieser erfordert aber entsprechende räumliche Nähe (< 1 nm) von Donor und Akzeptor. Die Restfluoreszenz basiert daher auf unvollständigem Quenchen (nach Dexter oder andere Quenchprozesse, die auf der räumlichen Nähe der Chromophore beruhen) und Defekten, also Strukturen, bei denen Donor und Akzeptor nicht die erforderliche Nähe erreichen.

In der nachfolgenden Abbildung 39 sind die Emissionsspektren von verschiedenen sternförmigen Verbindungen dargestellt. Eine im Vergleich zu den anthrachinon- und anthracensubstituierten Sternen extrem starke Fluoreszenz ($\lambda_{\max, \text{Film}} = 508$ nm) weist der Stern **S1** (links) auf, welcher ausschließlich drei Anthracenarme trägt. Ein bedeutender Unterschied besteht in der Lage der Maxima von **S1** und den Anthracen- und Anthrachinon-substituierten Sternverbindungen. Letztere sind einheitlich ca. 77 nm stärker bathochrom verschoben. Damit liegen in allen untersuchten Donor-Akzeptor-substituierten Verbindungen vergleichbare Verhältnisse zu Sternverbindung **S7** vor, deren Eigenschaften im vorangegangenen Absatz diskutiert wurden. Ein Vergleich der Banden bestätigt zudem, dass diese Emission einen Teil der ursprünglichen Fluoreszenz des Anthracens wie in **S1** darstellt, in welchem der Chromophor in J-Aggregaten vorliegt. Wie in Abbildung 39 zu sehen, weisen alle Banden zu höheren Wellenlängen (> 680 nm) die gleiche Form auf und sind von gleicher oder schwächerer Intensität als die Emission von **S1**.

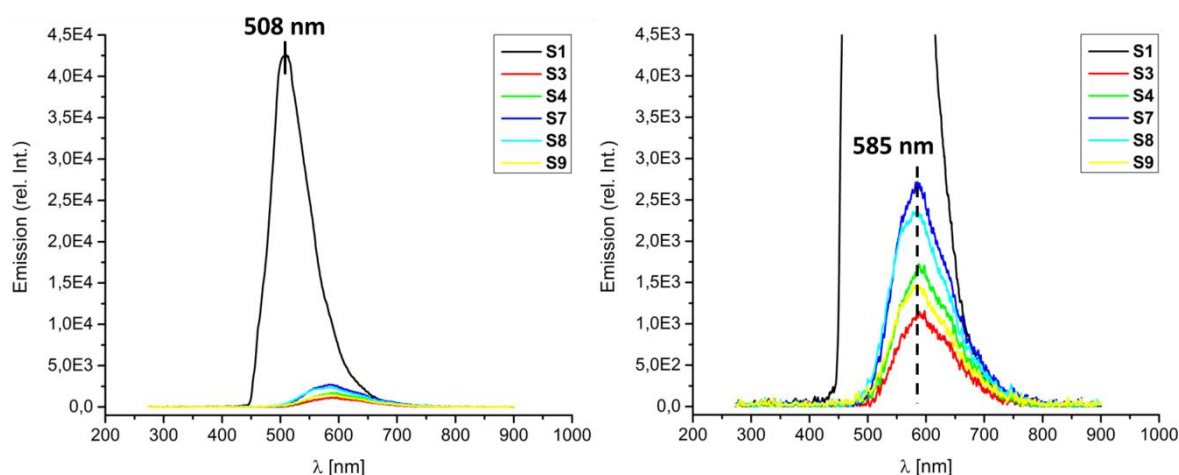


Abbildung 39. Ergebnisse der Untersuchungen von Filmen der sternförmigen Verbindungen mit dem Fluoreszenzmikroskop; links: Darstellung der Spektren über den gesamten Intensitätsbereich, rechts: Vergrößerung im Bereich der niedrigen Emissionswerte; die Aufnahmen erfolgten einheitlich mit einer Belichtungszeit von 1.5 s; durch geeignete Probenpräparation konnte ein Einfluss der Oberflächenmorphologie ausgeschlossen werden; die Ergebnisse sind reproduzierbar.

Allen sternförmigen Anthracen- und Anthrachinon-substituierten Verbindungen ist gemeinsam, dass die Fluoreszenz durch die drei beschriebenen Energietransfermechanismen fast vollständig ausgelöscht wird. Die verbleibende Emission liegt in einem Wellenlängenbereich, in dem nur noch der Energietransfer nach Dexter stattfindet, welcher große räumliche Nähe (< 1 nm) erfordert. Wie Abbildung 39 zu entnehmen, zeigen sich geringe Unterschiede in den Emissionsspektren, welche sich aber als reproduzierbar erwiesen haben. Die Verbindungen unterscheiden sich jedoch darin, dass mit den semiperfluorierten Ketten auch die jeweiligen Chromophore vom Rest des Moleküls intermolekular separiert werden, wie ausführlich im folgenden Kapitel über Röntgenstreuung berichtet wird. Daher ist es umso erstaunlicher, dass ausgerechnet Stern **S7** die stärkste Restfluoreszenz zeigt, obwohl man wegen mangelnder Separation der Chromophore und eventuellen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen für diese Derivate die effizientesten Quenchprozesse erwarten darf. In nanosegregierten Systemen ist das Quenchen insbesondere im langwelligen Bereich der Fluoreszenzbande nur durch das Falten der Mesogene zu *E*-förmigen Konformeren zu erklären. Die Verbindungen **S7** und **S8** emittieren am stärksten, was darauf hindeutet, dass der Oligobenzoatarm die Separation der Chromophore etwas begünstigt. Die relativ geringe Fluoreszenz des Sterns **S9** bildet eine Ausnahme, was auf die nicht genau bekannte Morphologie der Packung zurückgeführt wird.

Die Sternverbindungen **S3** und **S4** emittieren deutlich schwächer als **S7** und **S8**, was für **S3** mit zwei Anthrachinonarmen und einem Anthracenarm mit semiperfluorierten Ketten im Vergleich nicht überrascht, wohl aber für den umgekehrten Fall von Verbindung **S4**, welche zwei Anthracenarme enthält. Damit wird zum einen der äußerst effektive Energietransfer bestätigt, zum anderen aber auch die Separation durch den Oligobenzoatarm bei **S7** und **S8** im Vergleich zu den Sternen, die ausschließlich Chromophore enthalten. Dennoch handelt es sich nur um geringe Unterschiede in den Emissionen. Die Ergebnisse dieser Messungen verdeutlichen, dass die eingesetzten semiperfluorierten Ketten die Chromophore räumlich nicht effektiv voneinander separieren können.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der Absorptions- und Emissionsmessungen geschlossen werden, dass in den anthracen- und anthrachinonsubstituierten sternförmigen Verbindungen Segregation der Chromophore stattfindet, da im Festkörper Restfluoreszenz von J-Aggregaten des Anthracens zu beobachten ist. Diese Fluoreszenz ist im Vergleich zum Anthracenarm **A4** bzw. -stern **S1** aber äußerst gering, was effektive Energietransferprozesse zwischen Donor und Akzeptor in den Materialien und damit entsprechende räumliche Nähe der Chromophore indiziert. In Lösung wie auch in dünnen Filmen kann aufgrund der Überlappung der Donor-Emission und der Akzeptor-Absorption auf einen strahlenden Übergang sowie die strahlungslosen Energietransferprozesse nach Förster und Dexter geschlossen werden. Unterschiede in der Restfluoreszenz der Sternverbindungen **S2-S9** werden auf unterschiedlich ausgeprägte Separation der Chromophore zurückgeführt. Im Festkörper findet im Wellenlängenbereich der Überlappung des Emissionsspektrums mit dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Absorptionsspektrum des Akzeptors vermutlich nur der Transferprozess nach Dexter statt. Für diesen Prozess müssen die Chromophore einen Orbitalüberlapp bzw. einen Abstand von < 1 nm haben. Damit wird in diesem Bereich eine Zunahme der Emission erwartet, je besser die Chromophore voneinander getrennt vorliegen. Die Nanosegregation durch semiperfluorierte Ketten führt jedoch zu einer geringeren Fluoreszenz, was auf eine Faltung der Mesogene deutet. Lediglich in Verbindungen, in denen ein Arm kein Chromophor beinhaltet, daher auch nicht in einem Energietransfer nach Dexter eine Rolle spielen kann, können diese Donoren und Akzeptoren separieren, wodurch die Fluoreszenz steigt.

3.4.1 Photodimerisierung der Verbindungen **A4** und **S1**

Die gezielte Photodimerisierung des Anthracens in einer LC-Phase wurde bereits in der Literatur beschrieben. Untersucht wurde der Einfluss der geordneten flüssigkristallinen Matrix auf Regio-, Diastereo- und auch Enantioselektivität der Photoreaktion.^[92] Da bei der Fluoreszenzmikroskopie UV-Licht mit hoher Intensität eingesetzt wird, können Anthracenbausteine je nach Ordnung der Chromophore in der LC-Phase durch 4+4-Cycloaddition zu Photodimeren des Anthracens reagieren^[75] und so das Material und seine LC-Eigenschaften verändern. Nachfolgend werden deshalb die zeitabhängigen Veränderungen der Verbindungen **A4** und **S1** unter Einwirkung von UV-Licht untersucht.

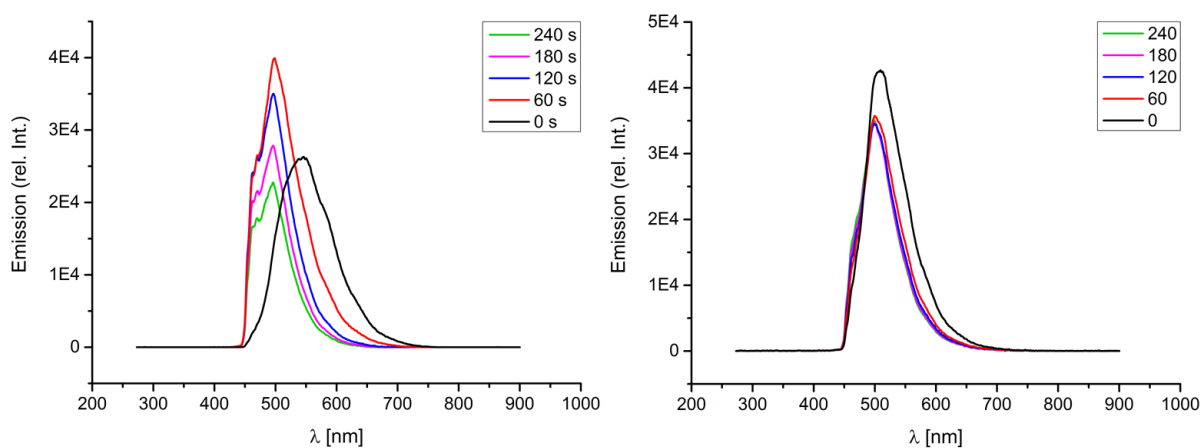
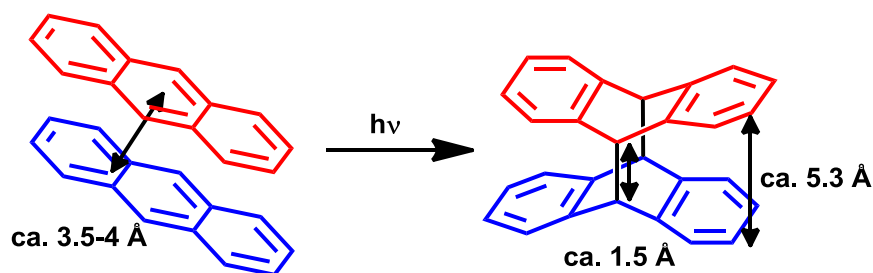


Abbildung 40. Ergebnisse der Untersuchungen des Anthracenarms **A4** (links) und des Anthracensterne **S1** (rechts) mit dem Fluoreszenzmikroskop; aufgrund der starken Fluoreszenz und damit verbundenen Überschreitung des Messbereichs wurden die Aufnahmen von **A4** mit einer Belichtungszeit von 700 ms durchgeführt, der Stern **S1** zeigte eine schwächere Fluoreszenz und war mit einer Belichtungszeit von 1.5 s zu untersuchen; die Spektren veranschaulichen die lichtabhängige Degeneration des Materials; Anregungswellenlänge: 380-420 nm.

Wie aus der linken Darstellung in Abbildung 40 hervorgeht, kommt es bei Anthracenarm **A4** zu einer hypsochromen Verschiebung des Maximums und einem Anstieg der Fluoreszenzintensität. Im ursprünglichen Zustand in der flüssigkristallinen Phase liegen J-Aggregate vor, die zu einer bathochromen Verschiebung im Vergleich zur Emission der Lösung führen. Durch die Dimerisierung wird zwangsläufig die Ordnung der Chromophore verändert (Schema 29).



Schema 29. 4+4-Cycloaddition zweier Anthracenchromophore in einem J-Aggregat zu einem Photodimer.

Die Ähnlichkeit der Spektren in Lösung und im Festkörper deutet darauf hin, dass nach der Photoreaktion im Wesentlichen keine J-Aggregate mehr vorliegen. Anders verhält es sich, wie rechts dargestellt, mit dem Stern **S1**. Der anfänglich eingetretene Abfall der Emission stagniert nahezu und nach einer Minute treten nur noch geringe Veränderungen auf. Dieser Unterschied bestätigt ein verschiedenes Packungsverhalten der Chromophore in den beiden Materialien, obwohl in beiden J-Aggregate ausgebildet werden. Anthracenarm **A4** bildet, wie später gezeigt, eine dreidimensional geordnete, aber flüssigkristalline, Struktur, Stern **S1** assembliert in einer hochgeordneten, bereits weichkristallinen, kolumnaren Phase. In letzterem müssen die Chromophore in den J-Aggregaten hinsichtlich des Versatzes und/oder dem intermolekularen Abstand anders als in **A4** vorliegen, woraus ein nur geringer Anteil von Anthracenbausteinen resultiert, der im Festkörper photochemisch reagieren kann. Darüber hinaus bestätigt auch die Lage der Emissionsmaxima, 508 nm für den Stern **S1** und 545 nm für den Arm **A4**, den Unterschied zwischen beiden Materialien.

3.5 Thermotrope Eigenschaften

Die Analyse der thermotropen Eigenschaften der verwendeten chromophorhaltigen Arme sowie der sternförmigen Verbindungen erfolgte mittels Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie (DSC) und Röntgenbeugung. Obwohl das Ziel der Arbeit das Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Donor-Akzeptor-substituierten Sternmesogene war, zeigte sich im Verlauf der Arbeit, dass insbesondere Anthracenarm **A4** und Anthrachinonarm **A3** hierarchisch geordnete, gänzlich verschiedene dreidimensionale Mesophasen bilden. Ihre Eigenschaften werden daher zunächst diskutiert und später mit dem Verhalten der Sternmesogene verglichen. Für die Strukturdiskussion spielen überdies die Ergebnisse der FT-IR-, UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie eine große Rolle, da anhand dieser Methoden relevante Informationen zu Wasserstoffbrückenverhältnissen (bei **A3** und **A4**) und zur Anordnung der Chromophore in der flüssigkristallinen Phase erhalten wurden.

3.5.1 Thermotrope Eigenschaften der Arme

Die Untersuchung der thermotropen Eigenschaften der Armverbindungen erfolgte zunächst durch Polarisationsmikroskopie. Für den Anthrachinonarm **A3** konnten keine aussagekräftigen Texturen der LC-Phasen erhalten werden, da die Probe aus extrem kleinen Domänen besteht. Phasenübergänge sind dennoch gut zu beobachten und stimmen mit den Ergebnissen der Differentialkalorimetrie (Tabelle 2) überein, denen zufolge zwei flüssigkristalline Phasen entstehen. Der Übergang in die Hochtemperaturphase ist von einer starken Erniedrigung der Viskosität begleitet, was in der DSC-Kurve eine Erhöhung der Basislinie ähnlich einem Glasübergang zur Folge hat. Außerdem ist die Übergangsenthalpie mit 11.8 kJ/mol relativ hoch, was eine verglichen mit der Niedertemperaturphase deutlich geringere Ordnung in der Hochtemperaturphase anzeigt. Die niedrigere Ordnung wird außerdem durch eine hohe Fluidität bestätigt.

In Abbildung 41 sind mehrere Aufnahmen abgebildet, die während des zweiten Kühlens bzw. Heizens einer Probe von Anthracenarm **A4** erhalten werden konnten. In Bild A ist ein dendritisches Wachstum der Textur gut zu erkennen. Mit sinkender Temperatur breitet sich diese Struktur weiter aus (B) und die isotrop erscheinenden Zwischenräume der Dendriten verschwinden allmählich (B, C). Nach vollständiger Ausbildung der Textur ist die dendritische Feinstruktur nicht mehr zu erkennen (C, D). Für Aufnahme D wurde der λ -Kompensator in den Strahlengang eingebracht, dessen großer Brechungsindex, wie in Bild D dargestellt, in einem Winkel von 45° zu den gekreuzten Polarisatoren liegt.

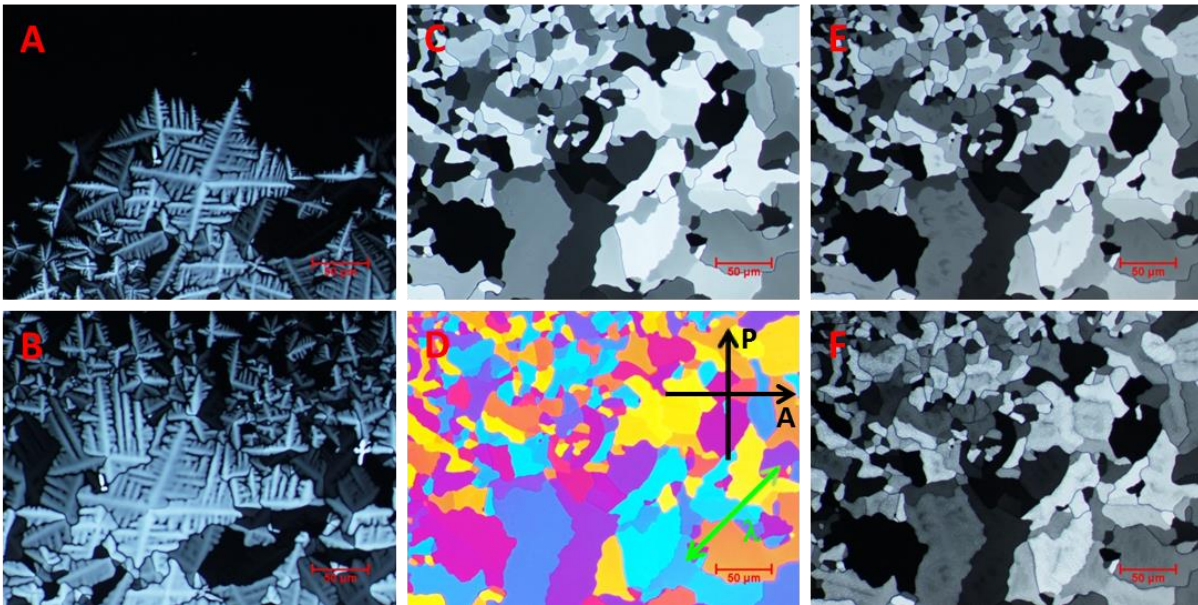


Abbildung 41. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren von Anthracenarm **A4**; **A** 2. Kühlen, 152.6 °C, **B** 2. Kühlen, 151.5 °C, **C** 2. Kühlen, 143.0 °C, **D** 2. Kühlen, 143.0 °C mit λ -Kompensator, **E** 2. Heizen, 146.2 °C, **F** 2. Heizen, 147.4 °C.

Domänen, in denen das Material so orientiert ist, dass seine größte Polarisierbarkeit in Richtung des großen Brechungsindices des λ -Kompensators liegt, erscheinen blau (Addition, zunehmende Doppelbrechung), im Fall einer Parallelität mit der kleinsten Polarisierbarkeit der Probe gelb (Subtraktion, abnehmende Doppelbrechung). Wie den verschiedenen gefärbten Bereichen zu entnehmen ist, treten in dieser Mosaiktextur neben den Extrema natürlich die Orientierungen dazwischen auf. In den Bereichen einer Farbe sind die Kolumnen einheitlich orientiert. Im zweiten Heizen wurde ein Übergang weniger als 10 K unterhalb des Klärpunktes beobachtet. In Bild E und F ist dieser anhand der Feinstruktur, welche sich ausbildet, zu erkennen. Dieser Übergang ist aber entsprechend den Ergebnissen der Differentialkalorimetrie (Tabelle 2) ohne thermische Signatur, was eine nur geringfügige Änderung in der Ordnung des Materials anzeigt, das heißt die Änderung der Entropie und der Enthalpie kompensieren sich offenbar. Der einzige Übergang, der in den abgebildeten Kurven für **A4** beobachtet werden kann, findet zwischen der isotropen und der Mesophase statt.

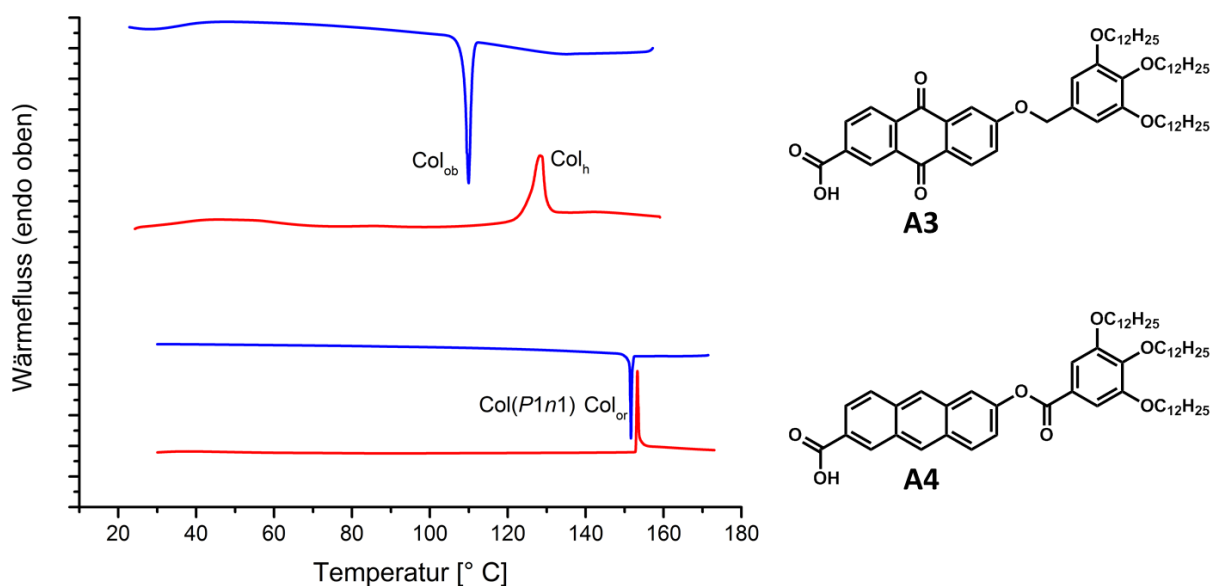


Abbildung 42. DSC-Kurven der Armverbindungen **A3** und **A4**; blau: erstes Kühlen, rot: zweites Heizen, rot gestrichelt: erstes Heizen; der Wärmefluss ist auf das Molekulargewicht der Verbindungen normiert.

Arm	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
A3	Cr 28.2 / 9.5 Col(P112/n) 124.3 / 11.8 Col_h 138.3 / 1.5* I I 133.0 / 1.4 Col_h 111.0 / 11.5 Col(P112/n) 41.3 / 2.3% Cr
A4	Col(P1n1) 145.0 ^{&} Col_{or} 152.9 / 5.9 I I 151.9 / 5.4 Col_{or}

Tabelle 2. Thermotrope Eigenschaften der Arme **A3** und **A4**; % Übergang unvollständig, * erstes Heizen, ^s bestimmt nach der Wendepunktregel, [&] im Polarisationsmikroskop beobachtet, X unbestimmte Phase.

In Abbildung 43 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugung (MAXS) für den Anthrachinonarm **A3** dargestellt. Das Diffraktogramm A und die entsprechende logarithmische Auftragung der Intensität (E) zeigen bei kleinen Winkeln vier äquatoriale Reflexe, die sich der zweidimensionalen Ordnung der Kolumnen in einem obliquen Gitter der Raumgruppe $P112/n$ zuordnen lassen. Es handelt sich dabei um eine primitive monokline Elementarzelle, in welcher aus Symmetriegründen der 100- und der 010-Reflex entsprechend der Auslöschbedingungen ($hk0: k+k = 2n; h00: h = 2n; 0k0: k = 2n$)^[93] grundsätzlich nicht erlaubt sind. Auffällig ist, dass der 11-Reflex außergewöhnlich schwach ist. In Diffraktogramm B (WAXS) liegen auf dem Meridian zwei Reflexe. Aus der Lage des starken meridionalen 002-Reflexes geht ein Abstand von 4.1 Å, aus dem deutlich schwächeren 001-Reflex von 8.2 Å hervor. Daraus kann interpretiert werden, dass ein Segment einer Kolumne aus zwei übereinanderliegenden Schichten à 4.1 Å zusammengesetzt ist. Außerdem ist in dieser Darstellung der Halo, welcher den weichen Charakter der Probe bestätigt, gut zu erkennen.

Darüber hinaus liegen im Bereich des Halo symmetrisch angeordnete diffuse Reflexe, deren Miller'sche Indices alle ungleich null sind. Diese liegen auf der ersten Schichtebene, das heißt es handelt sich um $hk1$ -Reflexe, die wegen ihrer Breite nicht näher indiziert werden können, wurden aber in B hervorgehoben und in F durch die logarithmische Auftragung der Intensität über χ im Bereich des Halo bestätigt. Dadurch wird eine dreidimensionale Ordnung des Materials in der LC-Phase angezeigt. In C (MAXS) und D (WAXS) sind die Diffraktogramme der zweiten flüssigkristallinen Phase bei höherer Temperatur dargestellt. Eine wesentlich geringere Anzahl sowie ausschließlich äquatoriale Reflexe zeigen eine deutlich verringerte Ordnung im Vergleich zu A und B. Auf dem Äquator (C) liegen zwei sichtbare Reflexe bei kleinen Winkeln, wobei es sich um den 10- und den 20-Reflex einer hexagonal kolumnaren Mesophase handelt. Die Integration der Intensität entlang des Äquators zeigte zudem sehr schwache 11- sowie 21-Reflexe, die aber durch logarithmische Auftragung festgestellt werden konnten (Tabelle 3).

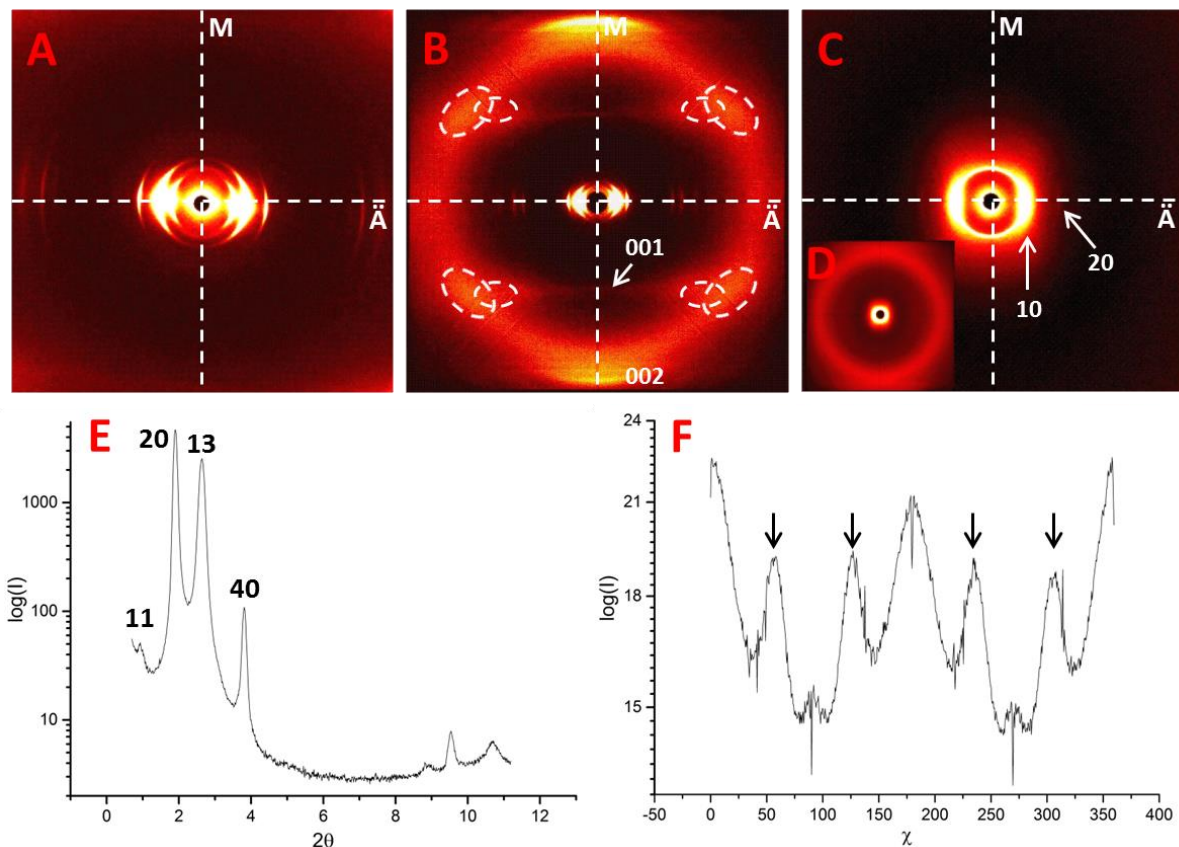


Abbildung 43. Ergebnisse der Röntgenbeugung für Anthracinonarm **A3**; **A** 1. Heizen, 115 °C, MAXS (28 cm), **B** 1. Heizen, 115 °C, WAXS (13 cm), **C** 1. Heizen, 132 °C, MAXS (28 cm), **D** 1. Heizen, 132 °C, WAXS (13 cm), **E** logarithmische Auftragung der Intensität, 1. Heizen, 115 °C, MAXS (28 cm) über 2θ und in **F** über χ , 1. Heizen, 115 °C, WAXS (13 cm), wobei die markierten Intensitäten die hkl -indizierten Reflexe auf dem Halo in **B** darstellen.

A3 , erstes Heizen, 115 °C, Zellparameter: a = 107 Å, b = 102 Å, c = 8.2 Å, $\gamma = 60^\circ$						
Äquator						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	90.4	89.1	1.0	1.0
2	0	0	46.3	46.4	1.9	1.9
1	3	0	33.3	33.4	2.7	2.6
4	0	0	23.2	23.2	3.8	3.8
Meridian						
0	0	1	-	4.1	-	21.8
0	0	2	-	8.2	-	10.9
A3 , erstes Heizen, 132 °C, Zellparameter: a = 51.4 Å						
Äquator						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	44.5	44.5	2.0	2.0
1	1	0	25.7	25.7	3.4	3.44
2	0	0	22.3	22.3	4.0	4.0
2	1	0	16.8	16.8	5.3	5.3

Tabelle 3. Ergebnisse der Röntgenbeugung und die für die ermittelten Zellparameter berechneten theoretischen Werte für Anthrachinonarm **A3**.

Durch die Berechnung des Zellvolumens V_{Zelle} und der Teilchenzahl innerhalb einer Zelle $Z_{\text{berechnet}}$ für eine monokline Zelle von **A3** nach den in Abschnitt 2.5 vorgestellten Gleichungen füllen bei einer Dichte von 0.93 g cm^{-3} 48 Moleküle bzw. 24 Dimere die Elementarzelle. Unter Berücksichtigung der Länge der Carbonsäuredimere, die in Kapitel 3.3 bestätigt wurden, sollten vier Kolumnen zu jeweils 6 Dimeren in der Zelle Platz finden. Aus Überlegungen, wie eine möglichst optimale, also dichte, Packung generiert werden kann, und unter Berücksichtigung, dass ein Kolumnensegment aus zwei Schichten gebildet wird, kann ein Modell vorgeschlagen werden, in welchem zwei Schichten zu jeweils drei parallel geordneten Dimeren gegeneinander verdreht vorliegen. Dies generiert die sichtbare Periodizität von 8.0 Å.

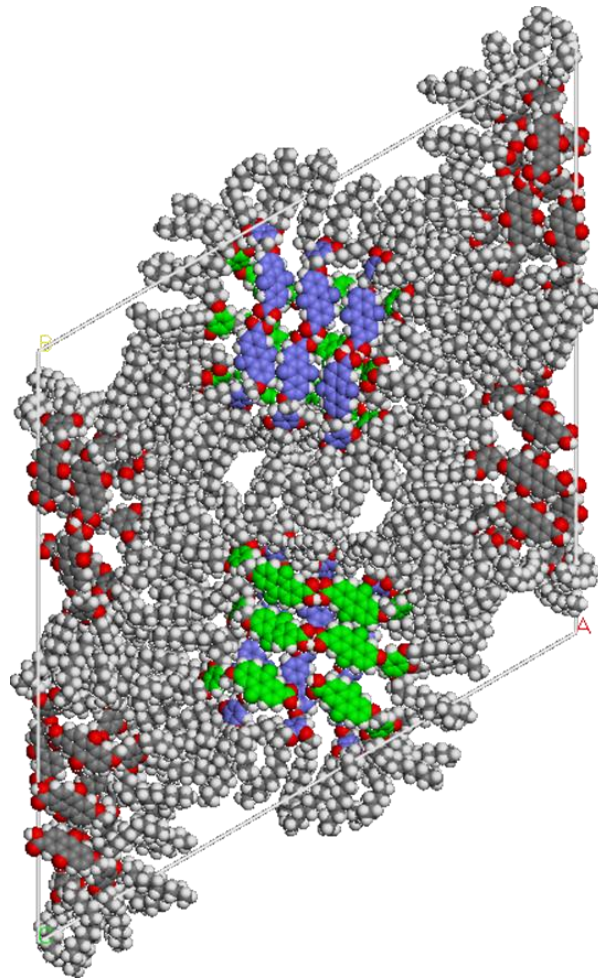


Abbildung 44. Modell einer Elementarzelle des Anthrachinonarms **A3** erstellt mit der Software Materials Studio, Version 4.4, mit dem Modul Forcite Plus, unter Anwendung des Kraftfelds COMPASS.²

Ein optimiertes Modell dieser Packung ist in Abbildung 44 dargestellt, wobei diese Struktur gemäß der Simulation von Röntgendiffraktogrammen noch nicht den realen Verhältnissen entspricht. Die Aufklärung erweist sich als sehr anspruchsvoll, da es sich um eine große Elementarzelle handelt und jede Änderung der Lage der Mesogene sich auf die Intensität der Reflexe auswirkt. Da es sich darüber hinaus um eine weiche Phase mit mobilen Molekülen handelt, ist eine völlig übereinstimmende Simulation der Faserstreuung mit der relativ geringen Anzahl an Molekülen im Modell schwierig. Betrachtet man die vorgeschlagene Struktur, besteht diese in der Summe aus vier Doppelschichten zu je zwölf Molekülen. Es ist offensichtlich, dass in dieser Elementarzelle die Mesogene der Spalten in a-Richtung gleich ausgerichtet sind, die Schichten in b-Richtung jedoch tauschen. Dies führt zu der beobachteten Auslöschung vieler Reflexe. Die besondere Lage der Spalten in der Zelle

² Das Modell wurde von Prof. Dr. Matthias Lehmann erstellt.

führt zur sehr niedrigen Intensität des 11-Reflexes. In der kolumnar hexagonalen Phase bei 131 °C hingegen befindet sich in einer Elementarzelle nur noch eine Kolumne, die Periodizität innerhalb der Kolumne bleibt aber erhalten. Für ein Kolumnensegment mit zwei Schichten zu jeweils drei parallel geordneten Carbonsäuredimeren ergibt sich bei geringfügiger Vergrößerung des c-Parameters eine ähnliche Dichte. Die höhere Symmetrie der Phase ist offenbar auch mit einer höheren Mobilität der Mesogene begleitet.

Aus Abbildung 45 gehen die Ergebnisse der Röntgenbeugung an einer orientierten Faser des Anthracenarms **A4** hervor. Neben den äquatorialen Reflexen weist das Diffraktogramm scharfe Reflexe auf, deren Miller'sche Indices alle ungleich null sind, was eine dreidimensionale, hochgeordnete LC-Phase anzeigt. In E sind die Intensitäten der Reflexe auf dem Äquator (schwarz) und die meridionalen Reflexe (rot) aufgetragen. Diese konnten einer monoklinen Elementarzelle zugeordnet werden. Wie für flüssigkristalline Materialien typisch, zeigt das Diffraktogramm B (WAXS) den Halo dieser LC-Phase. Vor dem Halo ist überdies ein weiterer Reflex auf dem Meridian bei großen Winkeln zu beobachten. Dieser kann dem Abstand der Chromophore entlang der Kolumne zugeordnet werden und beträgt 6 Å. Lateral müssen diese wenigstens einen π - π -Abstand von ca. 3.7 Å enthalten, um die van-der-Waals-Wechselwirkungen zu optimieren. Auf Basis dieser Abstände kann man für die Chromophore einen Tiltwinkel von ca. 52 ° zur Kolumnenachse berechnen. Parallel zu dieser Achse resultiert so ein größerer Abstand der Chromophore zueinander als orthogonal zu den Aromatenebenen. Der mittlere Kettenabstand, wiedergegeben durch das Maximum des Halo auf dem Meridian beträgt 4.5 Å. Das in C dargestellte Diffraktogramm zeigt im Vergleich zu A deutlich weniger Reflexe, deren Intensitäten in F dargestellt sind (Äquator: schwarz, Meridian: rot). Diese lassen sich einer orthorhombischen kolumnaren Mesophase zuordnen, deren Zellparameter sich geringfügig von denen der monoklinen Elementarzelle unterscheiden. Aus der Änderung des Winkels β um 2 auf 90 ° resultiert dabei die geringere Anzahl an Reflexen. Bild D zeigt auch für diese Phase den Halo sowie einen Reflex zu etwas kleineren Winkeln auf dem Meridian. Aus diesen gehen ebenfalls ein mittlerer Kettenabstand von 4.6 Å und ein Chromophorenabstand von ca. 6.0 Å hervor. Wie bereits bei der Differentialkalorimetrie besprochen, wurde der Übergang in diese LC-Phase in der Polarisationsmikroskopie, nicht jedoch bei der Differentialkalorimetrie beobachtet, da es sich hier offensichtlich nur um eine geringfügige Änderung der Morphologie des Materials handelt.

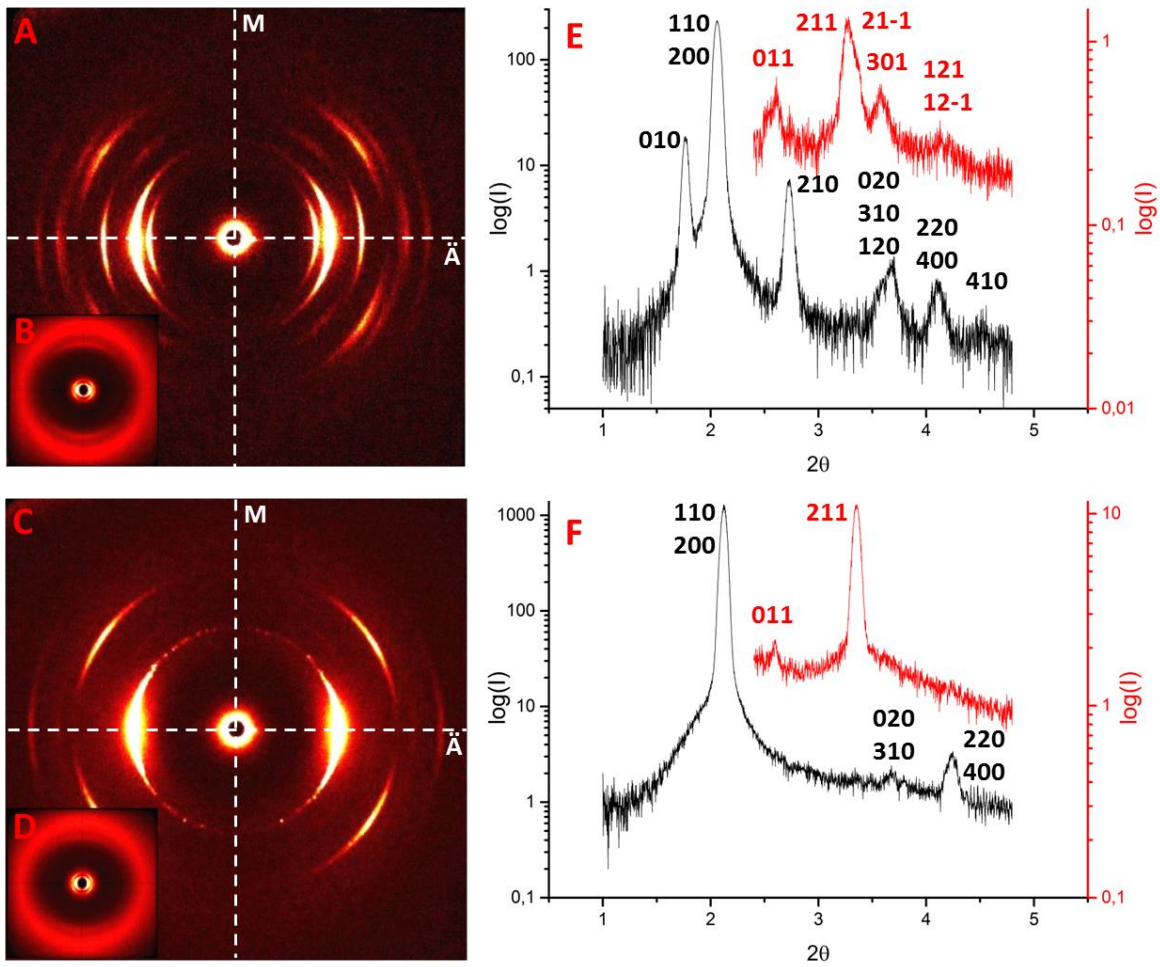


Abbildung 45. Ergebnisse der Röntgenbeugung einer orientierten Faser von Anthracenarm **A4**; A MAXS (68 cm), 2. Heizen, 98 °C, B WAXS (13 cm), 1. Heizen, 100 °C, C MAXS (68 cm), 3. Heizen, 146 °C, D WAXS (13 cm), 1. Heizen, 148 °C, E MAXS (68 cm), 2. Heizen, 98 °C, logarithmische Auftragung der Intensität, äquatorial (schwarz) und meridional (rot), F MAXS (68 cm), 3. Heizen, 143 °C, logarithmische Auftragung der Intensität, äquatorial (schwarz) und meridional (rot).

A4 , zweites Heizen, 98 °C, Zellparameter: $a = 85,3 \text{ \AA}$, $b = 50,2 \text{ \AA}$, $c = 47,0 \text{ \AA}$, $\beta = 88^\circ$						
Äquator						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
0	1	0	50.2	50.0	1.8	1.8
1	1	0	43.3	42.8	2.0	2.1
2	0	0	42.6	-	2.1	-
2	1	0	32.5	32.4	2.7	2.7
0	2	0	25.1	24.9	3.5	3.5
3	1	0	24.7	24.6	3.6	3.6
1	2	0	24.1	24.0	3.7	3.7
2	2	0	21.6	21.5	4.1	4.1
4	0	0	21.3	-	4.1	-
4	1	0	19.6	19.5	4.5	4.5

Meridian						
0	1	1	34.3	34.3	2.6	2.6
2	1	1	27.1	27.0	3.3	3.3
2	1	-1	26.4	26.4	3.3	3.4
3	0	1	24.7	24.7	3.6	3.6
1	2	1	21.5	21.4	4.1	4.1
1	2	-1	21.3	-	4.1	-
A4 , drittes Heizen, 148 °C, Zellparameter: a = 83 Å, b = 48.3 Å, c = 48 Å, $\beta = 90^\circ$						
Äquator						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	41.8	41.6	2.1	2.1
2	0	0	41.5	-	2.1	-
0	2	0	24.2	24.1	3.7	3.7
3	1	0	24.0	-	3.7	-
2	2	0	20.9	20.8	4.2	4.2
4	0	0	20.8	-	4.3	-
Meridian						
0	1	1	34.1	33.9	2.6	2.6
2	1	1	26.3	26.3	3.4	3.4

Tabelle 4. Ergebnisse der Röntgenbeugung und die für die ermittelten Zellparameter berechneten theoretischen Werte für Anthrachinonarm **A4**.

Für die orthorhombische kolumnare Phase von Anthracenarm **A4** ergibt sich nach den Gleichungen aus Abschnitt 2.5 eine Teilchenzahl von 128 in einer Elementarzelle. Anhand der Parameter a und b kann geschlossen werden, dass in einer Zelle zwei Kolumnen vorliegen, was einer Teilchenzahl von 64 pro Kolumne entspricht. Bei der Höhe (c-Parameter) von 48 Å und dem aus den Röntgendaten ermittelten Abstand der Chromophore von 6.0 Å besteht eine Kolumne innerhalb einer Zelle aus 8 Schichten zu jeweils 8 Molekülen. Aufgrund der, wie in Abschnitt 3.3 ermittelt, lateralen Wasserstoffbrücken kann eine kreisförmige Anordnung der Moleküle in einem Segment vorgeschlagen werden. Der Tilt der Chromophore zur Kolumnenachse von ca. 52° ist notwendig, um eine dichte Packung von zwei Kolumnen in der Elementarzelle zu erhalten. Die große Periodizität von 48 Å kann in der kolumnaren Phase lediglich durch die Selbstorganisation in einer Helix erklärt werden. Bei der in Abbildung 46 vorgeschlagenen Struktur handelt es sich um ein optimiertes Modell, was der Mobilität einer flüssigkristallinen Phase Rechnung trägt. Die Struktur besteht aus dreidimensional geordneten Aggregaten niedriger Korrelation. Die flüssigkristalline Natur dieser Phase zeigt sich auch in der Abwesenheit jeglicher Reflexe bei mittleren Winkeln.

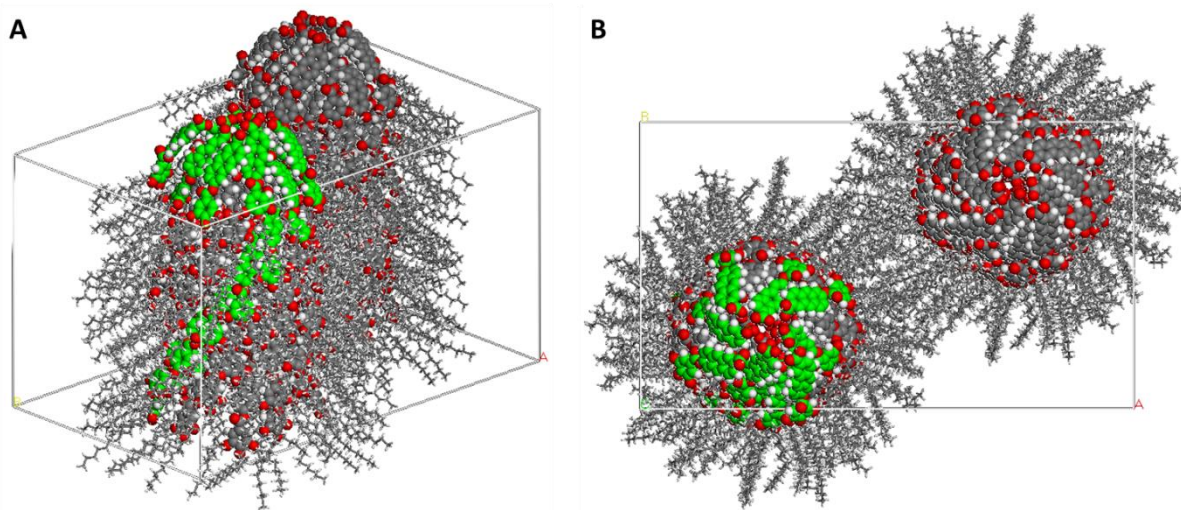


Abbildung 46. Modell des Anthracenarms **A4**; **A** gekippte Seitenansicht, die Moleküle der obersten Schicht sind grün dargestellt ebenso jeweils das gleiche Molekül in den darunter folgenden Segmenten, um die helikale Ordnung hervorzuheben; **B** Aufsicht auf die Elementarzelle; das Modell wurde mit der Software Materials Studio, Version 4.4, mit dem Modul Forcite Plus, unter Anwendung des Kraftfelds COMPASS, erstellt.³

Die Armderivate **A5** und **A6**, welche mit semiperfluorierten Ketten dekoriert sind, bilden in beiden Fällen kubische Mesophasen aus. Diese erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop pseudoisotrop, zeigen aber Doppelbrechung bei Deformation, zum Beispiel bei Ausübung von Druck auf das Deckgläschen. Sobald dieser äußere Einfluss aufgehoben ist, liegt wieder ein isotropes Erscheinungsbild vor. Die mikroskopisch beobachteten Phasenübergänge stimmen gut mit den Ergebnissen der DSC überein. Für den Anthrachinonarm **A5** kann diese kubische Phase bereits beim ersten Heizen beobachtet werden, da die LC-Phase eine starke Fluidität des Materials zeigt, während Anthracenarm **A6** zunächst bis über den Klärpunkt hinaus erhitzt werden muss, um im Kühlvorgang die kubische Phase beobachten zu können. In Abbildung 47 wurden jeweils die ersten und zweiten Heiz- bzw. Kühlkurven aufgetragen, um zu zeigen, dass die Proben beim zweiten Heizen die Übergänge nicht mehr die gleichen Übergangsenthalpien zeigen. Die Unterschiede in den Übergängen treten insbesondere bei **A5** stark hervor, die Klärpunkte verschieben sich im zweiten Heizen bei beiden Verbindungen, jedoch bei **A6** deutlich stärker, zu niedrigeren Temperaturen. Während die Übergänge insgesamt an Intensität verlieren, ist bei **A5** im zweiten Kühlen eine deutliche Zunahme eines Übergangs zu verzeichnen. Die

³ Das Modell wurde von Prof. Dr. Matthias Lehmann erstellt.

Veränderungen der Kurven sind wahrscheinlich durch eine geringe thermische Stabilität der semiperfluorierten Arme bedingt.

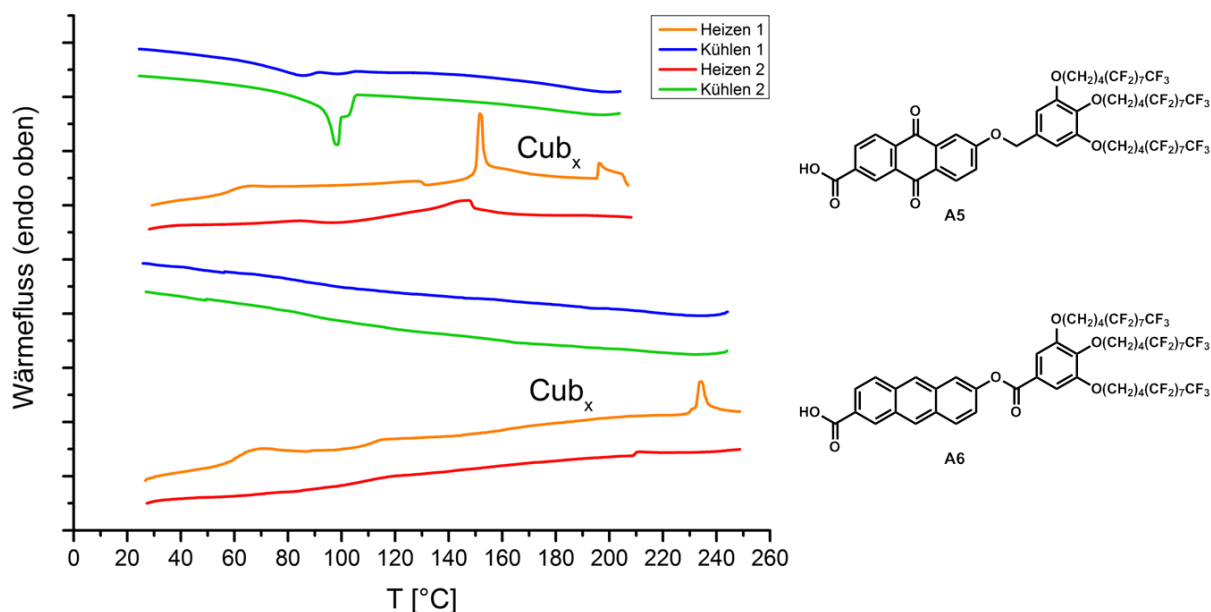


Abbildung 47. DSC-Kurven der Armverbindungen **A5** und **A6**. Als Ergänzung der üblichen Auftragung des 1. Kühlens und des 2. Heizens wurden das 2. Kühlen und das 1. Heizen abgebildet, um die wahrscheinliche Degeneration des Materials bei hoher Temperatur zu veranschaulichen.

Arm	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
A5	X (T_g 58.4 ^{*§}) 109.1 / 1.8* X 150.1 / 5.0* Cub_x 195.5 / 1.6* X Cub_x 100.3 / 17.6 X
A6	X (T_g 111.2 [§]) Cub_x 232.6 / 2.2* I Cub_x (T_g 84.9 [§]) X

Tabelle 5. Thermotrope Eigenschaften der Arme **A5** und **A6**; [§] Übergang unvollständig, * erstes Heizen, [§] bestimmt nach der Wendepunktregel, [&] im Polarisationsmikroskop beobachtet, X unbestimmte Phase.

3.5.1.1 Temperaturabhängige Degeneration von Anthrachinonarm **A3**

In Abschnitt 3.1.5.2 wurde erörtert, dass die Vorstufen **42** und **43** der Anthrachinonarme **A3** und **A5** sehr säureempfindliche Benzylether darstellen, die bereits bei Gegenwart geringer Säurespuren gespalten werden können. Weiterhin traten bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung des Anthrachinonarms **A3** augenscheinlich Veränderungen des Materials im Verlauf mehrerer aufeinanderfolgender Heiz- und Kühlvorgänge auf. Um zu ermitteln, ob sich das Material im Rahmen der Untersuchung der thermotropen Eigenschaften verändert, wurde eine kleine Probe 10 min lang bei 160 °C temperiert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen NMR-

Spektren (Abbildung 48) bestätigen, dass eine Veränderung bzw. Degeneration des Materials eintritt.

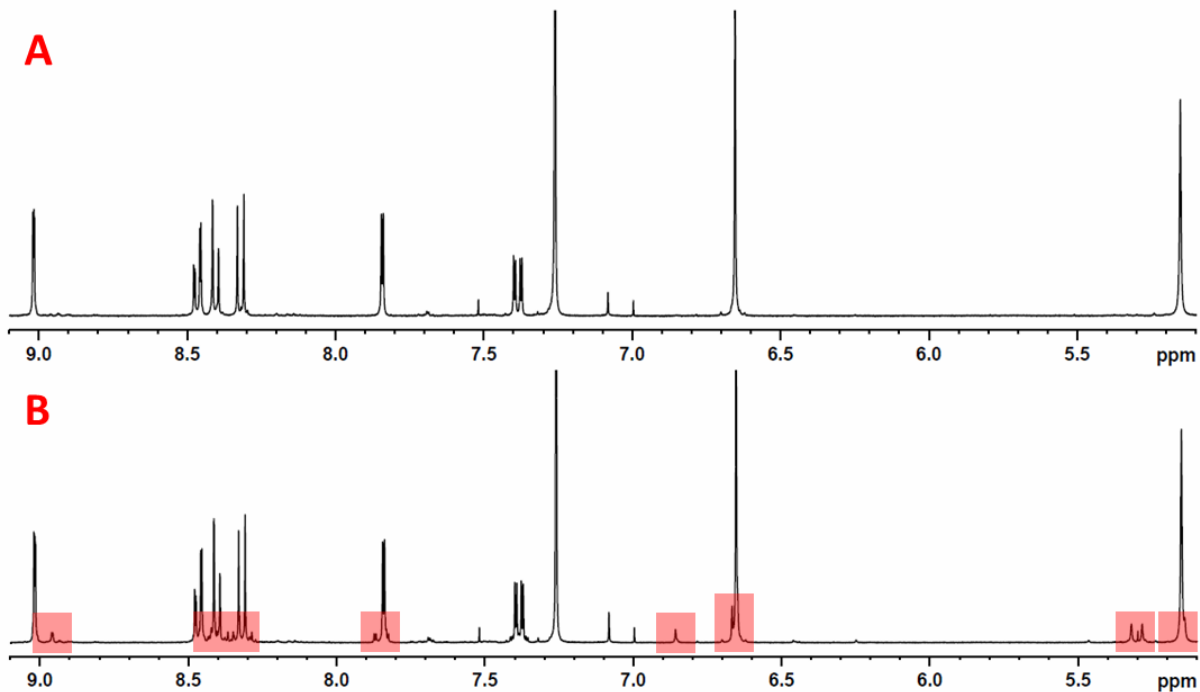


Abbildung 48. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von Anthrachinonarm **A3**; **A** Ursprüngliches Material, **B** nach Temperieren für 10 min bei 160 °C (isotrope Phase).

Um Veränderungen des Materials und der Eigenschaften zu vermeiden, sollte Anthrachinonarm **A3** nicht in die isotrope Phase getempert werden. In welchem Rahmen Veränderungen im Material bereits in der flüssigkristallinen Phase eintreten, ist nicht bekannt.

3.5.2 Zusammenfassung der thermotropen Eigenschaften der Arme

Wie den Röntgendaten und Modellen zu entnehmen ist, bilden **A3** und **A4** hochgeordnete flüssigkristalline Phasen aus. Anhand der erstellten Modelle konnte gezeigt werden, dass die in Abschnitt 3.3 untersuchte Art der ausgebildeten Wasserstoffbrücken dieser Verbindungen von zentraler Bedeutung für die Assemblierung der Moleküle in der LC-Phase ist. Beide Verbindungen prägen kolumnare Mesophasen aus, wobei die Kolumnensegmente von Anthrachinonderivat **A3** aus parallel geordneten Carbonsäuredimeren bestehen, von Anthracenarm **A4** hingegen aus kreisförmigen Aggregaten, welche in der Mitte durch laterale Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Welche Effekte zu diesem unterschiedlichen

Packungsverhalten der zwei Derivate führen, geht aus der Strukturuntersuchung nicht hervor, der entscheidende Aspekt wird aber in der Bindung des Chromophors zur Kopfgruppe gesehen: Anthrachinonarm **A3** ist als flexibler Ether, Anthracenarm **A4** als Ester verknüpft.

Für die Armderivate **A5** und **A6** mit semiperfluorierten lateralen Ketten wurden polarisationsmikroskopisch kubische Phasen festgestellt. Um die genaue Art dieser Phasen festzustellen, sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, auf die wegen der relativ geringen Stabilität der Materialien verzichtet wurde.

3.5.3 Thermotrope Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen

Die sternförmigen Verbindungen sind in diesem Kapitel entsprechend ihrer strukturellen Eigenschaften arrangiert, da einige Sterne untereinander starke Ähnlichkeiten aufweisen. Zunächst werden die Ergebnisse zu Stern **S1** vorgestellt, welcher die höchstgeordnete LC-Phase bei den Sternverbindungen aufweist, danach sind **S2** und **S7** zusammengefasst, da beide eine hexagonal kolumnare Mesophase generieren. Abschließend werden die Eigenschaften der Verbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9** diskutiert, denen eine rektagonale Flüssigkristallphase gemein ist.

In Abbildung 49 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindung **S1** dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die pseudofokal-konische Textur der kolumnaren Phase sehr großflächig erhalten werden kann. Für die Aufnahme B wurde der λ -Kompensator in den Strahlengang eingebracht. Der große Brechungsindex des Plättchens liegt wie angegeben.

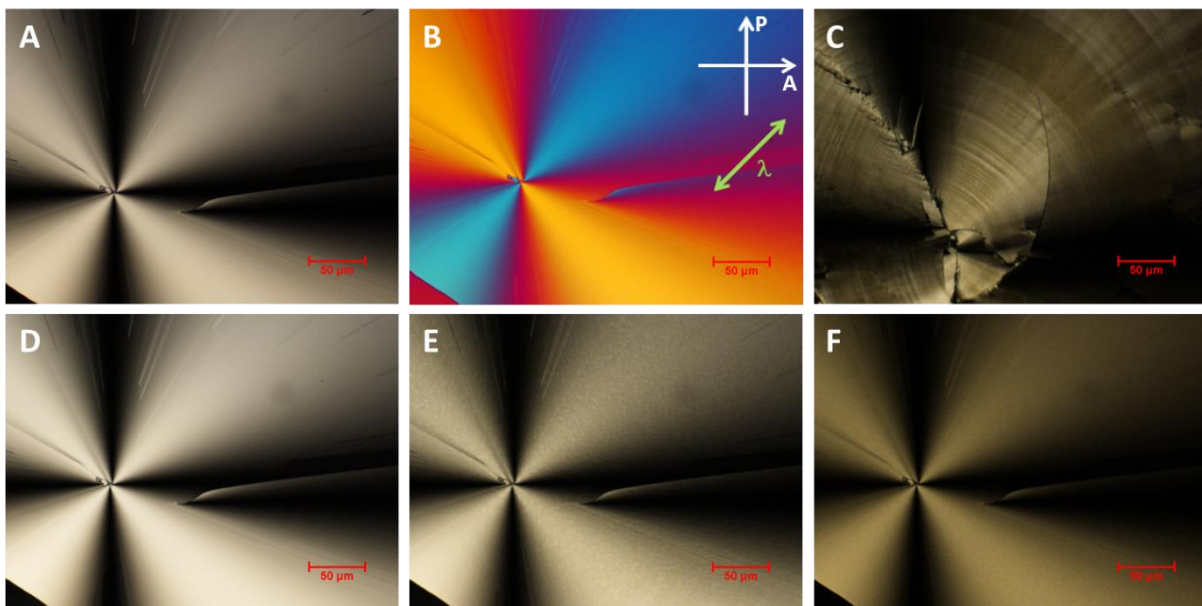


Abbildung 49. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Sterns **S1** bei gekreuzten Polarisatoren; **A** 1. Kühlen, 157.1 °C, **B** 1. Kühlen, 157.1 °C, $\lambda/4$ -Plättchen, **C** 2. Kühlen, 118 °C, nach Scherversuch, Material war bereits hochviskos, **D-F** 2. Kühlen, Phasenübergang, **D** 140.0 °C, **E** 135.0 °C, **F** 134 °C, das 2. Heizen erfolgte ohne Übergang in die isotrope Phase, um die Textur zu erhalten und so eine gute Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

Die Bilder zeigen eine für kolumnare Phasen typische pseudo-fokal-konische Textur. Der Einschub des λ -Kompensators und die Farbfolge der Textur zeigen, dass die Moleküle in der

kolumnaren Phase so orientiert sind, dass ihr größter Brechungsindex im Mittel orthogonal zur Kolumne ausgerichtet ist. Diese Verbindung wird damit als optisch negativ bezeichnet. Die Bilder D bis F verdeutlichen den Übergang bei 135 °C im zweiten Kühlvorgang in die zweite flüssigkristalline Phase. In Bild D zu erkennen ist eine glatte, annähernd farblose, pseudofokal-konische Textur, welche eine Feinstruktur erhält (Bild E) und eine deutliche Farbänderung ins Gelbe aufweist (Bild E und F). Die Änderung der Farbtiefe kommt durch eine Veränderung in der Struktur und damit des Brechungsindices der Probe zustande. Die Feinstruktur tritt überdies nach dem Scherversuch (Bild C) deutlich hervor.

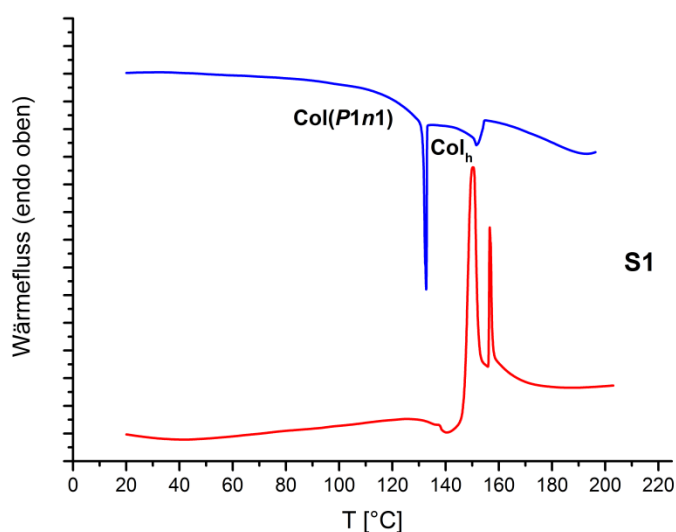


Abbildung 50. DSC-Kurve der Sternverbindung **S1**; blau: erstes Kühlen, rot: zweites Heizen.

Verbindung	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
S1	X (T_g 73.8 ^S) Col(P1n1) 147.0 / 22.2 Col_h 156.2 / 4.5 I 154.4 / 3.9 Col_h 133.1 / 4.4% Col(P1n1)

Tabelle 6. DSC-Daten der sternförmigen Verbindung **S1**; % Übergang unvollständig, ^S bestimmt nach der Wendepunktregel, X unbestimmte Phase.

Wie aus Abbildung 50 und Tabelle 6 hervorgeht, stimmen die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie gut mit den erhaltenen DSC-Daten überein. Im zweiten Heizen ist zu beobachten, dass die Kurve kurz vor dem ersten Phasenübergang bei 147.0 °C absinkt. Dieses Verhalten ist bedingt durch die angewandte Heizrate von 10 K/min, wodurch es zu einem glasartigen Erstarren des Materials kommt, bevor die höher geordnete Niedertemperaturphase vollständig ausgebildet werden kann. Infolgedessen kommt es im Heizvorgang bei höherer Temperatur und einer entsprechenden Beweglichkeit der Moleküle

zu einem Übergang der unterkühlten Schmelze, kurz bevor der Übergang in eine weniger geordnete Phase stattfindet. Die relativ große Übergangsenthalpie von 22.2 kJ/mol (über 10 kJ/mol werden in der Regel bei Aufschmelz- und Kristallisationsprozessen beobachtet) und eine große Hysterese von 13.9 K im Kühlvorgang sind nicht nur auf die Größe des Mesogens, sondern auch auf die hohe Ordnung dieser LC-Phase zurückzuführen. Die Hochtemperaturphase existiert nur in einem Temperaturbereich von weniger als 10 K, bevor der Übergang in die isotrope Phase erfolgt. Dieser zeigt eine deutlich kleinere Übergangsenthalpie von 4.5 kJ/mol und nur eine kleine Hysterese von 1.6 K im Kühlvorgang, entsprechend ist die Ordnung in dieser Phase deutlich niedriger verglichen mit der zweiten LC-Phase. Wie in Abbildung 49 dargestellt ist, ist das Ausbilden einer Feinstruktur beim Kühlen sowie das Verschwinden selbiger mit dem ersten Übergang im Heizen zu beobachten.

In beiden beschriebenen Phasen besitzt das Material eine kolumnare Struktur und die Phasen sind reversibel ineinander überführbar, das heißt, die kolumnare Ordnung bleibt erhalten, solange der Klärpunkt nicht überschritten wird. Mittels der Röntgenbeugung an einer orientierten Faser des Materials, ein Ausschnitt der Ergebnisse ist in Abbildung 51 dargestellt, konnten beide Mesophasen zugeordnet werden. In der Niedertemperaturphase (A und B) wurde eine monokline Elementarzelle bestimmt. WAXS-Diffraktogramm B wurde bei gekipptem Detektor erhalten und zeigt meridionale Reflexe auf dem Halo. Dieser Aspekt belegt, dass es sich hier eher um einen weichkristallinen Zustand handelt, da der Halo bei klassischen flüssigkristallinen Verbindungen keine Reflexe aufweist. Die Röntgenbeugung der Hochtemperaturphase (C, E) ergab den 10- und 20-Reflex eines hexagonalen Gitters, der 11-Reflex ist jedoch zu schwach, um eine eindeutige Zuordnung zu treffen. Darüber hinaus ist wie in Bild C gut zu erkennen und in F durch eine Auftragung der Intensität über χ verdeutlicht, auf dem Meridian eine diffuse Intensität festzustellen. Dies deutet eine mögliche helikale Packung der Kolumnen mit einer geringen Korrelationslänge an.

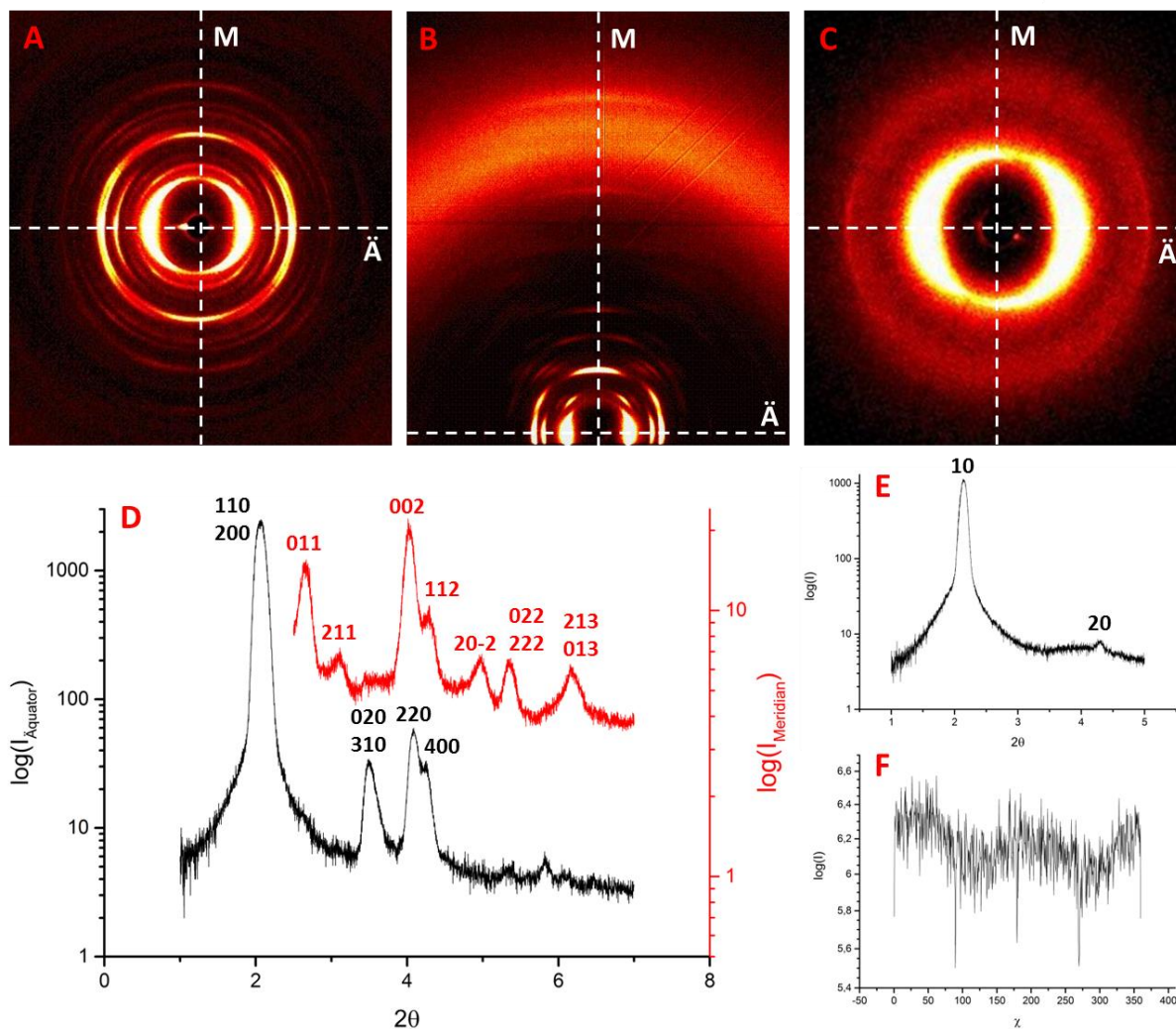


Abbildung 51. Beugungsbilder und zugehörige logarithmische Auftragungen der Intensität des Sterns S1; **A** MAXS (28 cm), 2. Heizen, 143 °C, **B** WAXS (21 cm, Detektor gekippt), 1. Heizen, 136 °C, **C** MAXS (28 cm), 1. Heizen, 153 °C, **D** log(I) über 2θ zu **A**, die schwarze Kurve beschreibt äquatorial (Ä), die rote meridional (M), **E** log(I) über 2θ zu **C**, **F** log(I) über χ im Bereich 3-5.

S1, zweites Heizen, 143 °C, Zellparameter: a = 85.5 Å, b = 50.6 Å, c = 45.2 Å, β = 76°						
Äquator						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	43.2	42.8	2.0	2.1
2	0	0	41.5	-	2.1	-
0	2	0	25.3	25.2	3.5	3.5
3	1	0	24.3	-	3.6	-
2	2	0	21.6	21.6	4.1	4.1
4	0	0	20.7	20.8	4.3	4.3

Meridian						
0	1	1	33.1	33.2	2.7	2.7
2	1	1	28.6	28.4	3.1	3.1
0	0	2	21.9	21.9	4.0	4.0
1	2	1	21.9	-	4.0	-
2	0	2	21.7	-	4.1	-
1	1	2	20.6	20.6	4.3	4.3
2	0	-2	17.7	17.8	5.0	5.0
0	2	2	16.6	-	5.3	-
2	2	2	16.5	16.5	5.4	5.4
2	1	3	14.4	14.4	6.2	6.2
0	1	3	14.0	-	6.3	-
S1 , erstes Heizen, 153 °C, Zellparameter: $a = 47.7 \text{ \AA}$						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	41.2	41.2	2.1	2.1
1	1	0	23.8	-	3.7	-
2	0	0	20.6	20.6	4.3	4.3

Tabelle 7. Ergebnisse der Röntgenbeugung und die für die ermittelten Zellparameter berechneten theoretischen Werte für Sternverbindung **S1**.

Für die hexagonal kolumnare Phase von **S1** wird mit den in Abschnitt 2.5 genannten Gleichungen ein Radius des Kolumnenkerns von 12.1 \AA ermittelt. Vergleicht man das sternförmige und das *E*-förmige Konformer (Abbildung 52), ist ersichtlich, dass das Molekül innerhalb des Kolumnenquerschnitts (grüner Kreis) nur gefaltet vorliegen kann. Das Sternkonformer würde einen deutlich größeren Radius von 21.4 \AA benötigen. Dieses Ergebnis entspricht dem vorangegangener Arbeiten.^[14]

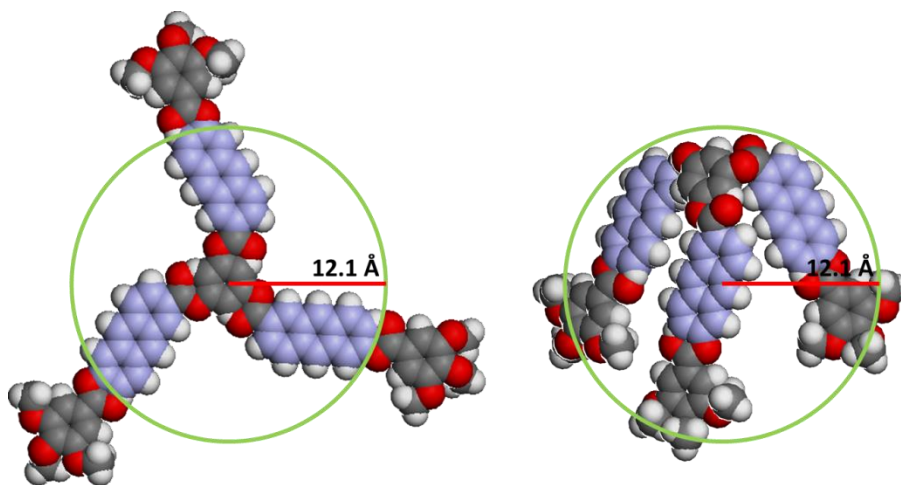


Abbildung 52. Darstellung von **S1** als sternförmiges Konformer (links) und als *E*-förmiges Konformer (rechts).

In der nachfolgenden Abbildung 53 sind Texturen der Sternverbindungen **S2** und **S7** dargestellt. Die pseudofokal konische Textur der kolumnaren Mesophasen ist für beide Materialien deutlich zu erkennen. Entsprechend den Ergebnissen mit λ -Kompensator im Strahlengang (rechts) sind beide LC-Phasen optisch negativ, das heißt, die größte Polarisierbarkeit ist orthogonal zur Kolumnenachse. Wie durch die DSC-Kurven (Abbildung 54) ersichtlich ist, besitzen beide Sternverbindungen nur eine LC-Phase. Stern **S2** zeigt zu niedrigeren Temperaturen hin einen weiteren, sehr breiten Übergang, der auf eine Zunahme der Ordnung schließen lässt, jedoch nicht auf einen Übergang in eine andere Phase. Im Gegensatz dazu erstarrt **S7** bei niedrigen Temperaturen glasartig. In beiden Fällen sind diese Vorgänge sowohl in der Heiz- als auch in der Kühlkurve zu beobachten.

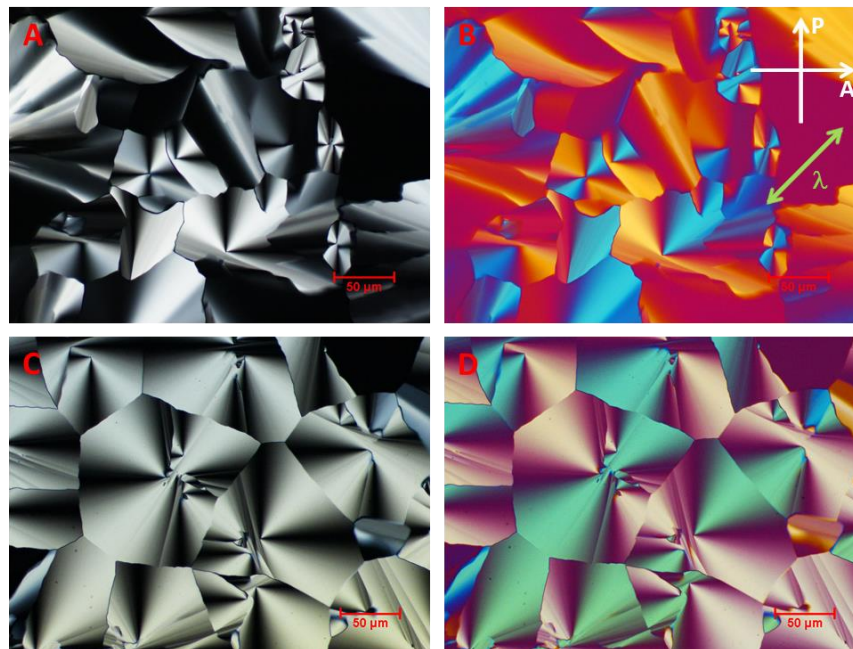


Abbildung 53. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindungen **S2** und **S7** bei gekreuzten Polarisatoren; **A** **S2**, 1. Kühlen, 131.9 °C, **B** wie **A** mit λ -Kompensator, **C** **S7**, 1. Kühlen, 111.9 °C, **D** wie **C** mit λ -Kompensator.

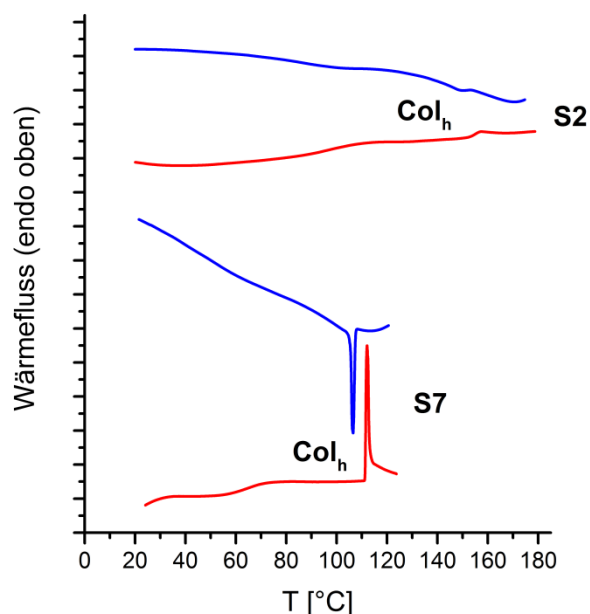


Abbildung 54. DSC-Kurven der Sternverbindungen **S2** und **S7**; blau: erstes Kühlen, rot: zweites Heizen.

Verbindung	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
S2	X 88.4 / 7.0 ^b Col _h 152.9 / 1.9 I I 153.3 / 1.3 Col _h 114.3 / 3.1 ^{%b} X
S7	X (T _g 65.4 ^s) Col _h 111.4 / 2.9 I I 107.4 / 2.7 Col _h (T _g 50.3 ^s) X

Tabelle 8. DSC-Daten der sternförmigen Verbindungen **S2** und **S7**; % Übergang unvollständig, ^s bestimmt nach der Wendepunktregel, ^b breiter Übergang, X unbestimmte Phase.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung, in Abbildung 55 exemplarisch für die Verbindung **S7** dargestellt, zeigen für die Sternverbindungen **S2** und **S7** die typischen Reflexe für hexagonal kolumnare Mesophasen. Neben den Kleinwinkelreflexen (Abbildung 55, A), die die hexagonale Ordnung der Kolumnen zeigen, findet man lediglich einen diffusen Halo im WAXS-Diffraktogramm. Dieser ist in Bild B deutlich zu erkennen und bestätigt die Flüssigkristallinität des Materials. Wie aus der DSC-Kurve für **S2** bereits hervorgegangen ist, kommt es tatsächlich zu einer Veränderung der Ordnung, da das Diffraktogramm bei Raumtemperatur den 11-Reflex aufweist, welcher bei höherer Temperatur aber nicht mehr identifiziert werden kann. Dagegen zeigt **S7** kurz vor dem Übergang in die isotrope Phase neben dem 11- auch den 21-Reflex, was bereits auf eine gute Ordnung verweist. Außerdem können, wie im χ -Scan (Bild D) zu sehen, vier deutliche Intensitäten auf dem Meridian festgestellt werden. Diese Reflexe erscheinen diffus, stehen aber im Zusammenhang mit einer helikalen Ordnung in Richtung der c-Achse.

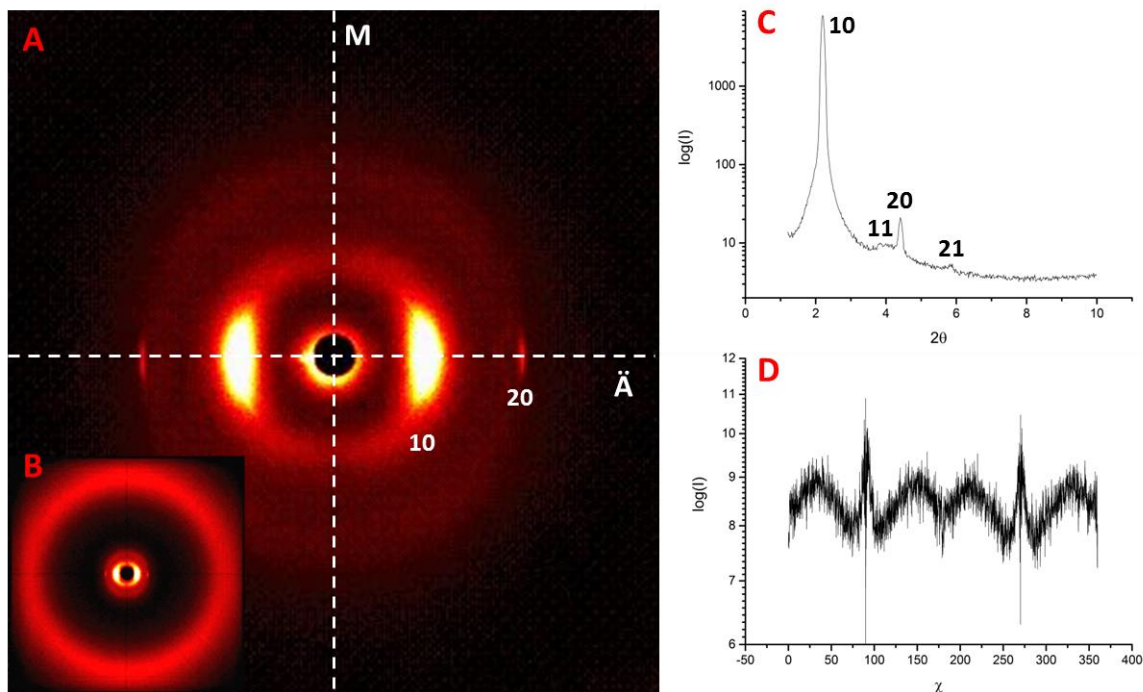


Abbildung 55. Ergebnisse der Röntgenbeugung von **S7**, 1. Heizen, 108 °C; **A** MAXS, Abstand 28 cm, **B** WAXS, Abstand 13 cm, **C** logarithmische Auftragung der Intensität über 2θ , **D** logarithmische Auftragung der Intensität über χ , Bereich 2θ 3.5-5.

S2 , erstes Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 48.9 \text{ \AA}$						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	42.4	42.4	2.1	2.1
1	1	0	24.5	24.4	3.6	3.6
2	0	0	21.2	21.2	4.2	4.2
S7 , erstes Heizen, 108 °C, Zellparameter: $a = 46.3 \text{ \AA}$						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	40.1	40.1	2.2	2.2
1	1	0	23.2	23.1	3.8	3.8
2	0	0	20.1	20.1	4.4	4.4
2	1	0	15.2	15.1	5.8	5.8

Tabelle 9. Ergebnisse der Röntgenbeugung und die für die ermittelten Zellparameter berechneten theoretischen Werte für die Sternverbindungen **S2** und **S7**.

Wie bereits schon für Sternverbindung **S1** wurden auch für die hexagonal kolumnaren Mesophasen der Verbindungen **S2** (14.6 \AA) und **S7** (13.5 \AA) Kolumnenkernradien ermittelt, die sehr viel kleiner sind als die jeweiligen Radien der sternförmigen Konformere, sodass hier ebenfalls eine Faltung zum *E*-förmigen Konformer erfolgen muss.

Nachfolgend werden die thermotropen Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9** diskutiert, welche jeweils mit einer semiperfluorierten Kopfgruppe ausgestattet sind (Abbildung 56).

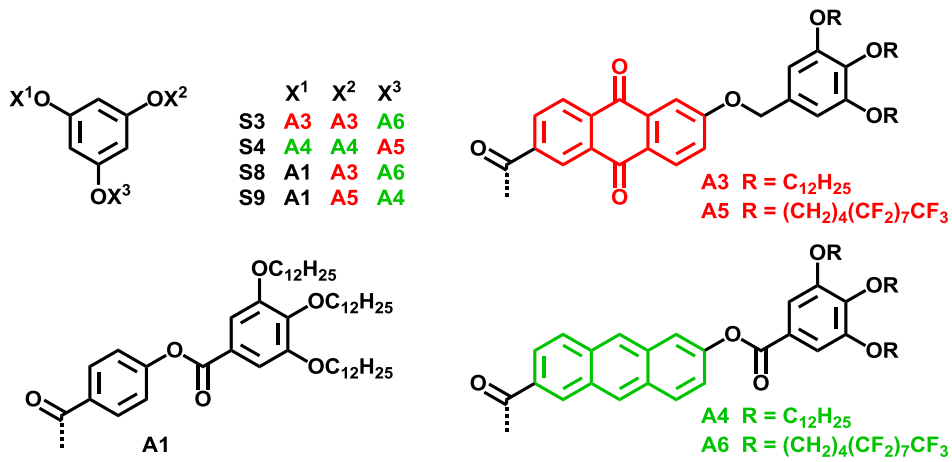


Abbildung 56. Konstitution der sternförmigen Verbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9**.

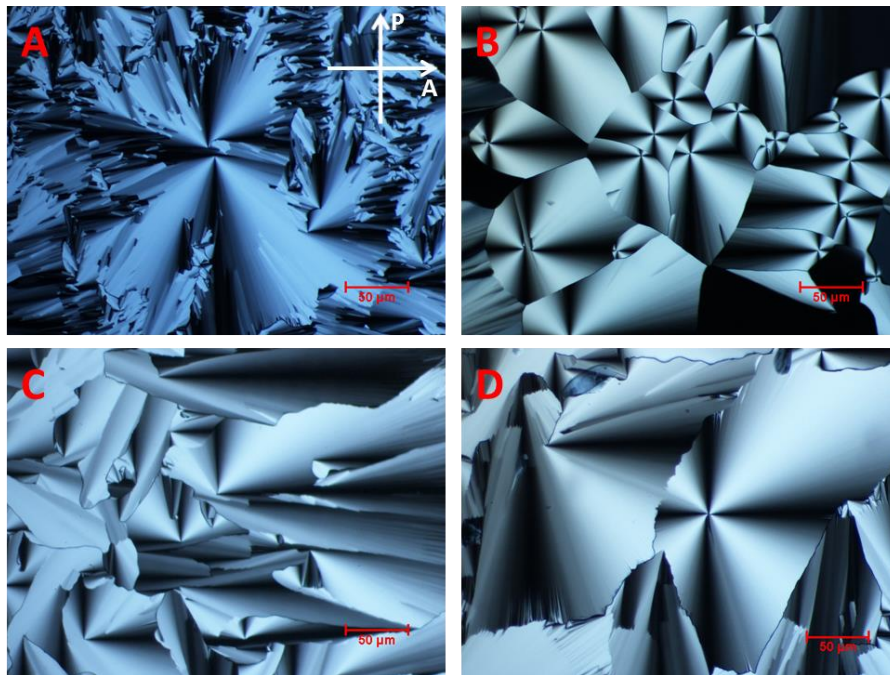


Abbildung 57. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9** bei gekreuzten Polarisatoren; **A S3**, 1. Kühlen, 211.7 °C, **B S4**, 1. Kühlen, 219.5 °C, **C S8**, 1. Kühlen, 190.4 °C, **D S9**, 1. Kühlen, 190.3 °C.

Abbildung 57 zeigt jeweils eine polarisationsmikroskopische Aufnahme dieser Sternverbindungen. Allen LC-Phasen gemein ist die pseudofokal konische Textur typisch für kolumnare Mesophasen. Die Untersuchungen mit λ -Kompensator ergaben wie auch bei den zuvor diskutierten sternförmigen Verbindungen eine optisch negative Phase.

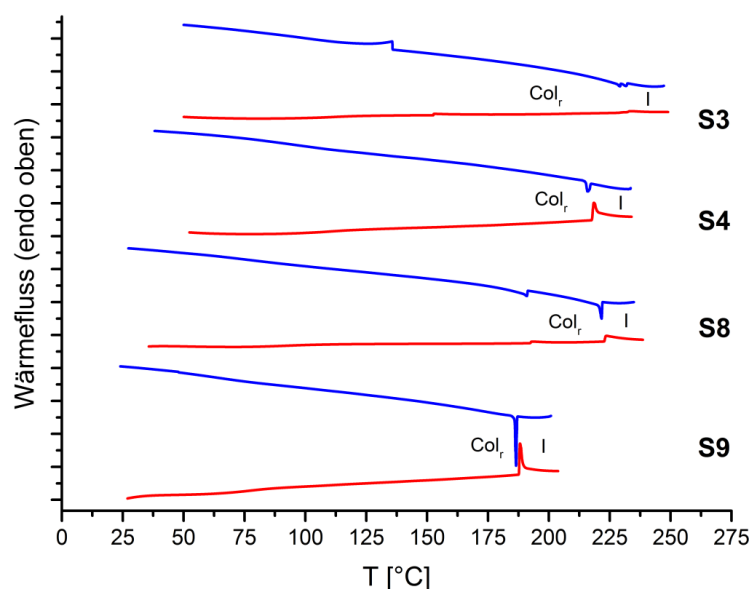


Abbildung 58. DSC-Kurven der Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9**; blau: erstes Kühlen, rot: zweites Heizen.

Verbindung	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
S3	X (T_g 111.3 ^s) Col(p1g1) 231.8 / 2.6 229.5 / 2.8 Col(p1g1) (T_g 135.8 ^s) X
S4	X (T_g 109.5 ^s) Col(p1g1) 217.8 / 4.0 217.1 / 3.0 Col(p1g1) (T_g 95.2 ^s) X
S8	X (T_g 93.7 ^s) 192.4 / 1.29 Col(p1g1) 222.8 / 5.0 221.6 / 4.3 Col(p1g1) 191.3 / 1.33 (T_g 85.8 ^s) X
S9	X (T_g 77.3 ^s) Col(p1g1) 187.7 / 5.8 186.9 / 3.2 Col(p1g1) (T_g 64.7 ^s) X

Tabelle 10. Zusammenfassung der DSC-Daten der Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9**; ^s Übergang unvollständig, ^s bestimmt nach der Wendepunktregel, ^b breiter Übergang, X unbestimmte Phase.

Die erhaltenen DSC-Kurven sind in guter Übereinstimmung mit den am Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen. In der DSC-Kurve von Stern **S3** ist im Heiz- und Kühlvorgang jeweils ein Artefakt zu sehen. Durch die Einführung der semiperfluorierten Ketten erhöht sich bei allen Verbindungen die Klärtemperatur deutlich im Vergleich zu den ausschließlich mit Alkylketten dekorierten Derivaten **S1**, **S2** und **S7**. Sternverbindung **S9** zeigt verglichen mit **S8** ebenso wie **S4** im Verhältnis zu **S3** einen

niedrigeren Klärpunkt, was dadurch begründet wird, dass in diesen Verbindungen jeweils die semiperfluorierte Kopfgruppe als flexiblerer benzyllischer Ether statt als Ester eingeführt wurde und Flexibilität den Ordnungsgrad und damit die Übergangstemperaturen erniedrigt. Die allgemeine Erhöhung der Klärpunkte in den Derivaten mit semiperfluorierten Ketten entspricht einer bekannten Tendenz bei Einführung fluorierter Segmente.^[94] Zurückgeführt wird dies auf einen höheren Ordnungsgrad des Materials.

Stellvertretend auch für die sternförmigen Verbindungen **S3**, **S8** und **S9** ist in Abbildung 59 das Ergebnis der Röntgenuntersuchungen des Sterns **S4** dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm der MAXS-Messung zeigt die charakteristischen Reflexe einer zweidimensionalen rektagonalen LC-Phase, das integrierte WAXS-Diffraktogramm unterstreicht mit dem deutlich erkennbaren Halo den flüssigkristallinen Charakter der Probe. Wie der logarithmischen Auftragung der Intensität auf dem Äquator (Abbildung 59, rechts) zu entnehmen ist, ist der 01-Reflex offenbar ausgelöscht. Dies deutet auf eine Zentrierung entlang der b-Achse, was in der planaren Gruppe $p1g1$ gegeben ist. Für das veränderte Phasenverhalten im Gegensatz zu den Sternverbindungen **S2** und **S7**, die eine hexagonale Phase bilden, sind die veränderten Volumen- und Ordnungsverhältnisse durch die semiperfluorierten Ketten ursächlich. Der Volumenanspruch dieser Ketten ist durch den größeren van-der-Waals-Radius des Fluors^[95] verglichen mit Wasserstoff höher und die fluorierten Ketten besitzen zudem eine höhere Rigidität als Alkylketten.^[19] Außerdem besteht durch den fluorophoben Effekt^[96] das Bestreben der Separation von Alkyl- und semiperfluorierten Ketten, wodurch der Ordnungsgrad innerhalb der Elementarzelle erhöht wird.

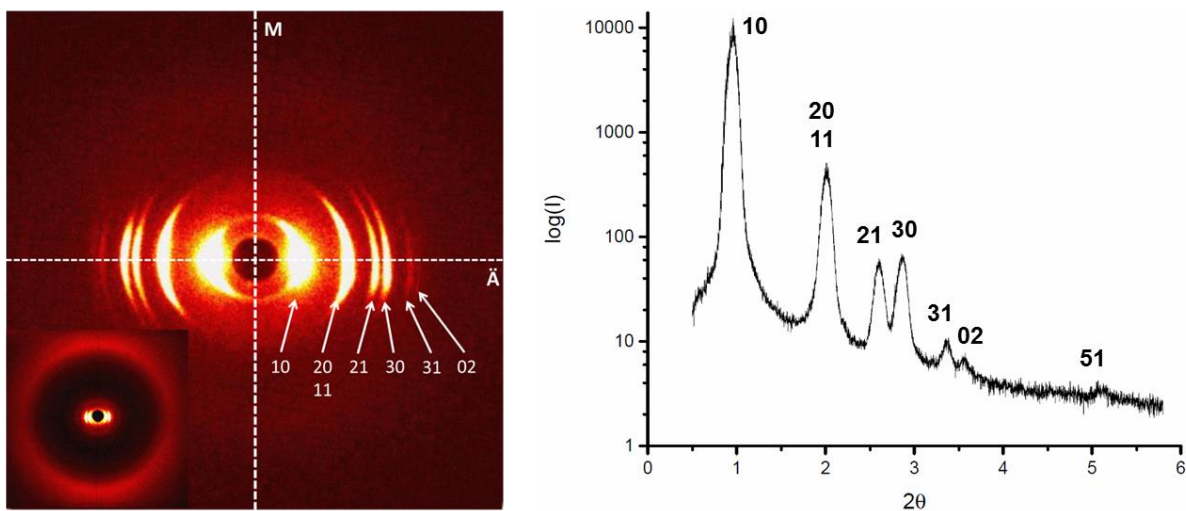


Abbildung 59. Links: Röntgendiffraktogramm der sternförmigen Verbindung **S4** bei 30 °C (MAXS 28 cm, erstes Kühlen); links unten eingebildet Diffraktogramm bei 30 °C (WAXS 13cm, erstes Heizen); rechts: Integration der Intensität entlang des Äquators logarithmisch über 2θ aufgetragen.

S3 , erstes Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 91.6 \text{ \AA}$, $b = 48.0 \text{ \AA}$						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	91.6	92.7	1.0	1.0
2	0	0	45.8	46.1	1.9	1.9
1	1	0	42.5	42.4	2.1	2.1
2	1	0	33.1	33.0	2.7	2.7
3	0	0	30.5	30.6	2.9	2.9
3	1	0	25.8	25.8	3.4	3.4
0	2	0	24.0	24.1	3.7	3.7
4	0	0	22.9	22.9	3.9	3.9
4	1	0	20.7	20.6	4.3	4.3
5	1	0	17.1	17.1	5.2	5.2
S4 , erstes Kühlen, 30 °C, Zellparameter: $a = 92.5 \text{ \AA}$, $b = 49.7 \text{ \AA}$						
Miller-Indices			d		2 θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	92.5	92.3	1.0	1.0
2	0	0	46.3	-	1.9	-
1	1	0	43.8	43.9	2.0	2.0
2	1	0	33.9	33.9	2.6	2.6
3	0	0	30.8	30.8	2.9	2.9
3	1	0	26.2	26.2	3.4	3.4
0	2	0	24.9	24.8	3.6	3.6
5	1	0	17.3	17.3	5.1	5.1
1	0	0	92.5	92.3	1.0	1.0

S8 , erstes Heizen, 167 °C, Zellparameter: a = 87.0 Å, b = 44.3 Å						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	87.0	92.7	86.4	1.0
2	0	0	43.5	46.1	43.5	2.0
1	1	0	39.5	42.4	39.5	2.2
2	1	0	31.0	33.0	30.9	2.9
3	0	0	29.0	30.6	28.8	3.1
S9 , RT, Zellparameter: a = 88.4 Å, b = 48.8 Å						
Miller-Indices			d		2θ	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	88.4	88.1	1.0	1.0
2	0	0	44.2	-	2.0	-
1	1	0	42.7	42.6	2.1	2.1
2	1	0	32.8	32.7	2.7	2.7
3	0	0	29.5	29.5	3.0	3.0
3	1	0	25.2	25.2	3.5	3.5
0	2	0	24.4	24.4	3.6	3.6
1	2	0	23.5	23.5	3.8	3.8

Tabelle 11. Ergebnisse der Röntgenbeugung und die für die ermittelten Zellparameter berechneten theoretischen Werte für die Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9**.

Um ein Modell der flüssigkristallinen Phase von **S9** zu erstellen, wird zunächst wieder die Zahl der Moleküle in einer Zelle bei einer angenommenen Dichte von 1 g cm^{-3} berechnet. Durch den größeren sterischen Anspruch und einer weniger attraktiven Wechselwirkung zwischen den semiperfluorierten Ketten im Vergleich zu Alkylketten verändert sich auch der mittlere Molekülabstand. Im Röntgendiffraktogramm kann aus dem Maximum des Halo auf dem Meridian ein Abstand von 5.6 Å für Stern **S9** interpretiert werden, während für Derivate, die lediglich mit Alkylketten substituiert sind, ein Abstand von 4.5 Å typisch ist. Der Berechnung zufolge sind in einer Elementarzelle 4 Moleküle enthalten. Das Modell einer Superzelle aus zwei Schichten zu je vier Elementarzellen, also insgesamt 32 Molekülen, ist in Abbildung 60 dargestellt. Idealerweise sind in diesem Modell die Chromophore durch den Benzoatarm separiert. Real sind aber auch Anordnungen mit direktem Kontakt zwischen Anthracen und Anthrachinon vorhanden, da die in Abschnitt 3.4 besprochene Fluoreszenzlöschung durch Dextertransfer nur bei großer räumlicher Nähe von Donor und Akzeptor möglich ist.

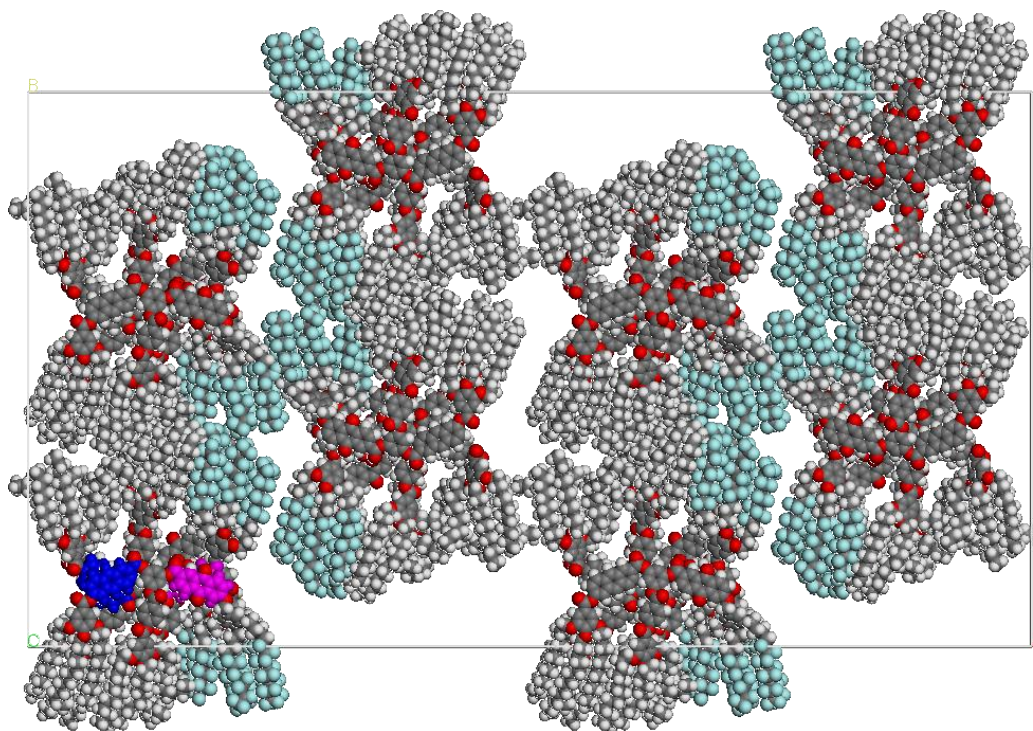


Abbildung 60. Modell der rektagonal kolumnaren Mesophase von Sternverbindung **S9**; hellblau: fluoriert, magenta: Anthrachinon, blau: Anthracen; das Modell wurde mit der Software Materials Studio, Version 4.4, mit dem Modul Forcite Plus, unter Anwendung des Kraftfelds COMPASS, erstellt.⁴

Die Fluoreszenzlöschung nach Dexter stellt zudem eine Bestätigung der im Modell dargestellten, *E*-förmig gefalteten, Konformere der Sternverbindungen dar. In einem sternförmigen Konformer (Abbildung 61), in welchem die semiperfluorierten Ketten segregieren, wären die Chromophore entlang einer Kolumne separiert. Diese Trennung würde den Dexter-Transfer unterbinden und zu einer entsprechenden Emission in dem Wellenlängenbereich führen, in dem nur dieser Prozess möglich ist.

⁴ Das Modell wurde von Prof. Dr. Matthias Lehmann erstellt.

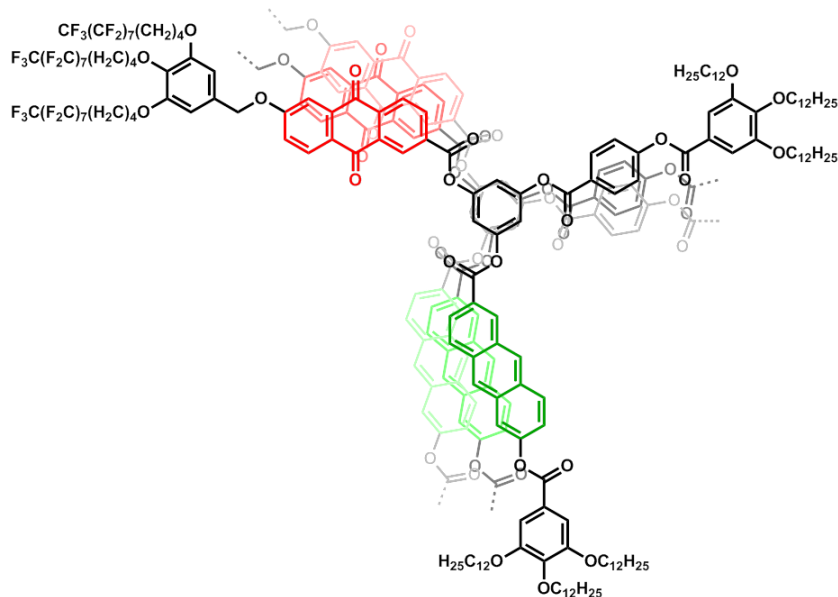


Abbildung 61. Sternverbindung **S9** als sternförmiges Konformer in angedeuteter helikaler Packung entlang der Kolumne; die Chromophore Anthracen und Anthrachinon sind separiert.

3.5.3.1 Temperaturabhängige Degeneration von Anthrachinonstern **S2**

Die bereits in Abschnitt 3.5.1.1 beschriebenen Erkenntnisse hinsichtlich der Stabilität des Anthrachinonarms **A3** führten zu dem gleichen Experiment, um die Temperaturbeständigkeit des Anthrachinonsterns **S2** zu prüfen: Eine Probe der Substanz wurde in einem NMR-Röhrchen 10 min bei 170 °C (isotrope Phase) getempert und nach dem Abkühlen mit deuteriertem Chloroform versetzt und vermessen. Ein Vergleichsspektrum sowie das der temperierten Probe sind in Abbildung 62 dargestellt.

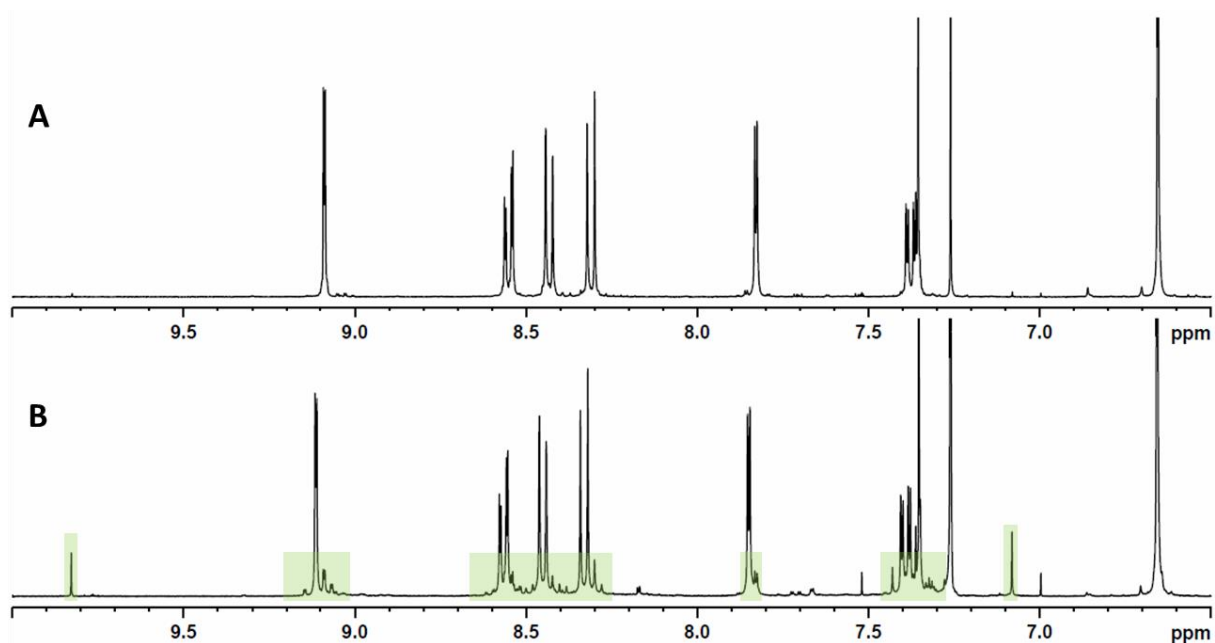


Abbildung 62. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektrum der Sternverbindung **S2**; **A** Spektrum der unbehandelten Verbindung, **B** Spektrum nach Tempern der Probe für 10 min bei 170 °C.

Wie bereits für die Anthrachinonderivate **42** und **43** in Abschnitt 3.1.5.1 beschrieben, ist auch hier anhand der Signale bei einer Verschiebung von 7.08 ppm und 9.83 ppm eine Spaltung der Etherbindung und anschließende Bildung des Aldehyds der Kopfgruppe anzunehmen. Die Bildung von Abbauprodukten, wie in Abbildung 62 farbig unterlegt, ist deutlich zu erkennen. Neben der Spaltung der Kopfgruppe sind auch Umesterungen denkbar. Aus diesem Ergebnis ist zu schließen, dass alle Anthrachinonderivate möglichst nicht in die isotrope Phase geheizt werden sollten, um eine Degeneration der Verbindungen und eine Veränderung der Materialeigenschaften zu vermeiden.

3.5.4 Zusammenfassung der thermotropen Eigenschaften der Sterne

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sternverbindungen zeigen kolumnare Mesophasen, wobei der symmetrische und ausschließlich mit Anthracenarmen substituierte Stern **S1** die höchste Ordnung aufweist. Wie anhand der Ergebnisse der UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Abschnitt 3.4 ermittelt wurde, assemblieren die Chromophore in der LC-Phase von **S1** in J-Aggregaten. Dieses Verhalten führt zu einer hohen Ordnung, die bereits als weichkristallin beschrieben werden kann, was durch die Ergebnisse der Röntgenbeugung bestätigt wird. Die Verbindungen **S2** und **S7** sowie **S1** in der Hochtemperaturphase bilden hexagonal kolumnare Mesophasen, wobei diffuse Intensitäten auf dem Meridian eine helikale Ordnung andeuten. Die Derivate **S3**, **S4**, **S8** und **S9**, in welchen jeweils eine von drei Kopfgruppen mit semiperfluorierten Ketten ausgestattet ist, zeigen hingegen rechtwinklig kolumnare Phasen. Diese Veränderung ist auf den deutlich größeren sterischen Anspruch der fluorierten lateralen Ketten und die Segregation dieser zurückzuführen, wodurch die Geometrie der Elementarzelle entscheidend beeinflusst wird. Wie in dem vorgestellten Modell der LC-Phase von Sternverbindung **S9** (Abbildung 60) liegen die Moleküle als *E*-förmig gefaltete Konformere in der Elementarzelle. In der in Richtung der *b*-Achse innenzentrierten Zelle liegen die semiperfluorierten Ketten dabei segregiert in der Mitte. Die Faltung der Moleküle wurde durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt, die eine ausgeprägte Nähe der Chromophore anzeigen, welche im Fall des sternförmigen Konformers nicht möglich wäre.

Wie aus den Fluoreszenzmessungen (Abschnitt 3.4) hervorgeht, wird die Emission in allen sternförmigen Verbindungen, welche beide Chromophore tragen, nahezu ausgelöscht. Die Ergebnisse zeigen somit an, dass eine Faltung der dreiarmligen Sterne auch unter Verwendung semiperfluorierter Ketten nicht verhindert werden kann. Außerdem hat sich

gezeigt, dass der nichtfunktionelle Benzoatarm eine Separation der Chromophore begünstigt und dadurch eine höhere Aggregatmission beobachtet werden kann.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden promesogene Arme sowie eine Bibliothek von Sternmesogenen mit Anthracen als Donor- und Anthrachinon als Akzeptorbaustein synthetisiert und untersucht (Abbildung 63).

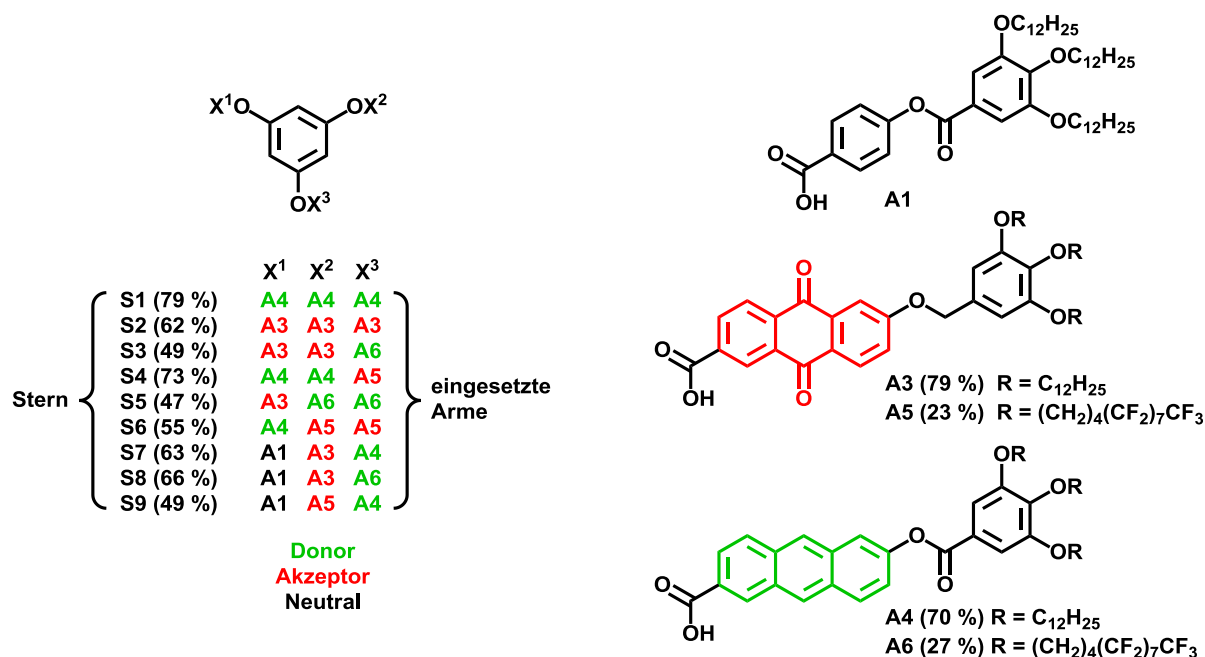


Abbildung 63. Zusammenfassung der in dieser Arbeit generierten Verbindungen und die erhaltenen Gesamtausbeuten. Arm **A1** ist bereits in der Literatur beschrieben.^[43]

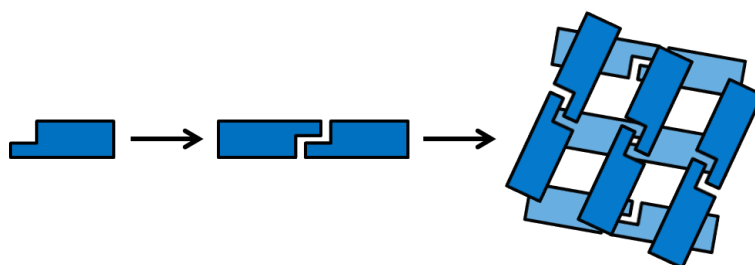
Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Synthese, dem Upscaling, der selektiven Schützung und weiteren Umsetzung der 2,6-substituierten Anthracen- und Anthrachinon-Chromophore zu den Armbausteinen. Besondere Herausforderungen ergaben sich hier nicht nur in der Entwicklung einer effizienten Synthesestrategie zur Gewinnung der Chromophore, sondern auch in der Wahl geeigneter Schutzgruppen. Die für Benzoat-Derivate etablierte Benzylschutzgruppe ist für die verwendeten Chromophore nicht geeignet, da die hydrogenolytische Spaltung die Bildung der Anthrahydrochinon- bzw. 9,10-Dihydroanthracen-Derivate zur Folge hat. Durch die Verwendung der Allylschutzgruppe konnte Anthracenarm **A4** in guter Ausbeute erhalten werden. Diese Strategie ließ sich jedoch nicht auf **A6** übertragen. Durch die Schützung mit der (Triisopropyl)silylgruppe war es schließlich möglich, den gewünschten Arm **A6** zu isolieren. Bei der Darstellung des Anthrachinonarms **A2** zeigte sich rasch, dass Ester, die diesen Chromophor enthalten,

äußerst empfindlich gegenüber Nucleophilen sind. Die elektronenarme Natur des Anthrachinons verwandelt den promesogenen Arm in einen Aktivester. Die Stabilität konnte durch die Einführung der Kopfgruppenelemente **KG2** und **KG4** als benzyliche Ether anstelle der Ester erhöht werden und führte zu den Armderivaten **A3** und **A5**. Die mit semiperfluorierten Ketten dekorierten Derivate **A5** und **A6** bildeten in Chloroform Gele. In kondensierter Phase zeigen alle Armverbindungen mit Anthracen- oder Anthrachinonbausteinen flüssigkristalline Eigenschaften (Tabelle 12).

Arm	Onset [° C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
A3	Cr 28.15 / 9.5 Col(P112/n) 124.3 / 11.82 Col_h 138.3 / 1.5* I I 133.0 / 1.4 Col_h 111 / 11.5 Col(P112/n) 41.3 / 2.3% Cr
A4	Col(P1n1) 145.0 ^{&} Col_{or} 152.9 / 5.9 I I 151.9 / 5.4 Col_{or}
A5	X (T_g 58.4* [§]) 109.1 / 1.8* X 150.1 / 5.0* Cub_x 195.5 / 1.6* X Cub_x 100.3 / 17.6 X
A6	X (T_g 111.2 [§]) Cub_x 232.6 / 2.2* I Cub_x (T_g 84.9 [§]) X

Tabelle 12. Thermotrope Eigenschaften der Arme **A3** - **A6**; % Übergang unvollständig, * erstes Heizen, § bestimmt nach der Wendepunktregel, & am Polarisationsmikroskop beobachtet, X unbestimmte Phase.

Die Ergebnisse der Röntgenstreuung zeigen, dass diese Verbindungen grundsätzlich unterschiedliche hochgeordnete kolumnare Strukturen bilden. Anthrachinonderivat **A3** bildet hierarchisch zunächst ein Carbonsäuredimer. Dieses phasmidische Mesogen formt analog zu anderen Phasmiden zunächst scheibenartige Cluster aus mehreren parallelen Dimeren, um danach zu Kolumnen zu stapeln (Schema 30).



Schema 30. Schematische Darstellung der hierarchischen Assemblierung von **A3** ausgehend vom Monomer zum Carbonsäuredimer hin zu scheibenartigen Clustern von jeweils drei Dimeren, die in der Kolumne gegeneinander verdreht angeordnet sind.

Die Carbonsäuredimere wurden mittels temperaturabhängiger FT-IR-Mikroskopie bestätigt (Bande bei 1665 cm^{-1}) und sind in der LC-Phase der Verbindung stabil. Ganz anders verhält sich mit Anthracenderivat **A4**. Röntgenstreuung und Modellierung deuten auf eine gekippte, ringförmige Anordnung der Mesogene innerhalb der Kolumne. Tatsächlich zeigen FT-IR-Untersuchungen für dieses Derivat, dass statt Säuredimeren schwächere Wasserstoffbrücken vorliegen. Die unterschiedliche Assemblierung der Armderivate **A3** und **A4** ist möglicherweise durch die verschiedenen Linker zur Kopfgruppe bedingt – bei **A3** ist dies eine flexiblere Benzylethergruppe, bei **A4** hingegen eine rigidere Carboxyeinheit.

Die sternförmigen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit präpariert wurden, enthalten ausschließlich 1,3,5-Trihydroxybenzen (Phloroglucin) als Kerneinheit und sind Multiarmmesogene mit der kleinstmöglichen Zahl an Armen. Durch geeignete Schutzgruppenstrategien gelang neben den C_3 -symmetrischen Verbindungen **S1** und **S2** die gezielte Darstellung der C_2 -symmetrischen (**S3-S6**) und unsymmetrischen Verbindungen (**S7-S9**). Die Gesamtausbeuten (Abbildung 63) fallen insbesondere bei **A5** und **A6** sowie **S5** und **S6** deutlich geringer aus als bei den anderen Derivaten, da die Isolierung dieser semiperfluorierten Derivate deutlich anspruchsvoller ist als die in der Peripherie ausschließlich mit Alkylketten dekorierten Mesogene. Die flüssigkristallinen Eigenschaften aller sternförmigen Zielverbindungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Alle Verbindungen bilden ausnahmslos kolumnare Phasen.

Stern	Onset [$^{\circ}\text{C}$] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen)
S1	X (T_g 73.8 ^S) Col(P1n1) 147.0 / 22.2 Col_h 156.2 / 4.5 I I 154.4 / 3.9 Col_h 133.1 / 4.4 [%] Col(P1n1)
S2	X 88.4 / 7.0 ^b Col_h 152.9 / 1.9 I I 153.3 / 1.3 Col_h 114.3 / 3.1 ^{%b} X
S3	X (T_g 111.3 ^S) Col(p1g1) 231.8 / 2.6 I I 229.5 / 2.8 Col(p1g1) (T_g 135.8 ^S) X
S4	X (T_g 109.5 ^S) Col(p1g1) 217.8 / 4.0 I I 217.1 / 3.0 Col(p1g1) (T_g 95.2 ^S) X
S7	X (T_g 65.4 ^S) Col_h 111.4 / 2.9 I I 107.4 / 2.7 Col_h (T_g 50.3 ^S) X
S8	X (T_g 93.7 ^S) 192.4 / 1.29 Col(p1g1) 222.8 / 5.0 I I 221.6 / 4.3 Col(p1g1) 191.3 / 1.33 (T_g 85.8 ^S) X
S9	X (T_g 77.3 ^S) Col(p1g1) 187.7 / 5.8 I I 186.9 / 3.2 Col(p1g1) (T_g 64.7 ^S) X

Tabelle 13. DSC-Daten der sternförmigen Verbindungen **S1-S4** und **S7-S9**; [%] Übergang unvollständig, ^S bestimmt nach der Wendepunktregel, X unbestimmte Phase.

Semiperfluorierte Ketten wurden eingeführt, um eine Trennung des Donors Anthracen und des Akzeptors Anthrachinon zu erreichen. Den LC-Phasen der Sternverbindungen **S3**, **S4**, **S8** und **S9** wurde anhand der Ergebnisse der Röntgenbeugung eine rektagonale Elementarzelle der Raumgruppe $P1g1$ zugeordnet, im Gegensatz zu dem ausschließlich mit Alkylketten substituierten Derivat **S7**, welches eine hexagonal kolumnare Phase ausbildet. Diese Änderung der Symmetrie ist bedingt durch die Segregation der semiperfluorierten Ketten. Die Kolumnendurchmesser sind bei allen kolumnaren Mesophasen wesentlich kleiner als die Durchmesser der sternförmigen Konformere der Mesogene. Angelehnt an die früher untersuchten Oligobenzoatsterne^[14] werden Modelle mit gefalteten, *E*-förmigen Konformeren aufgestellt. So ist es möglich, die erforderliche Anzahl an Molekülen pro Elementarzelle in einer dichten, nanosegregierten Packung anzuordnen. Dies führt bei den semiperfluorierten Sternmesogenen zu einem Strukturmodell, welches für Stern **S9** in Abbildung 64 hervorgehoben ist.

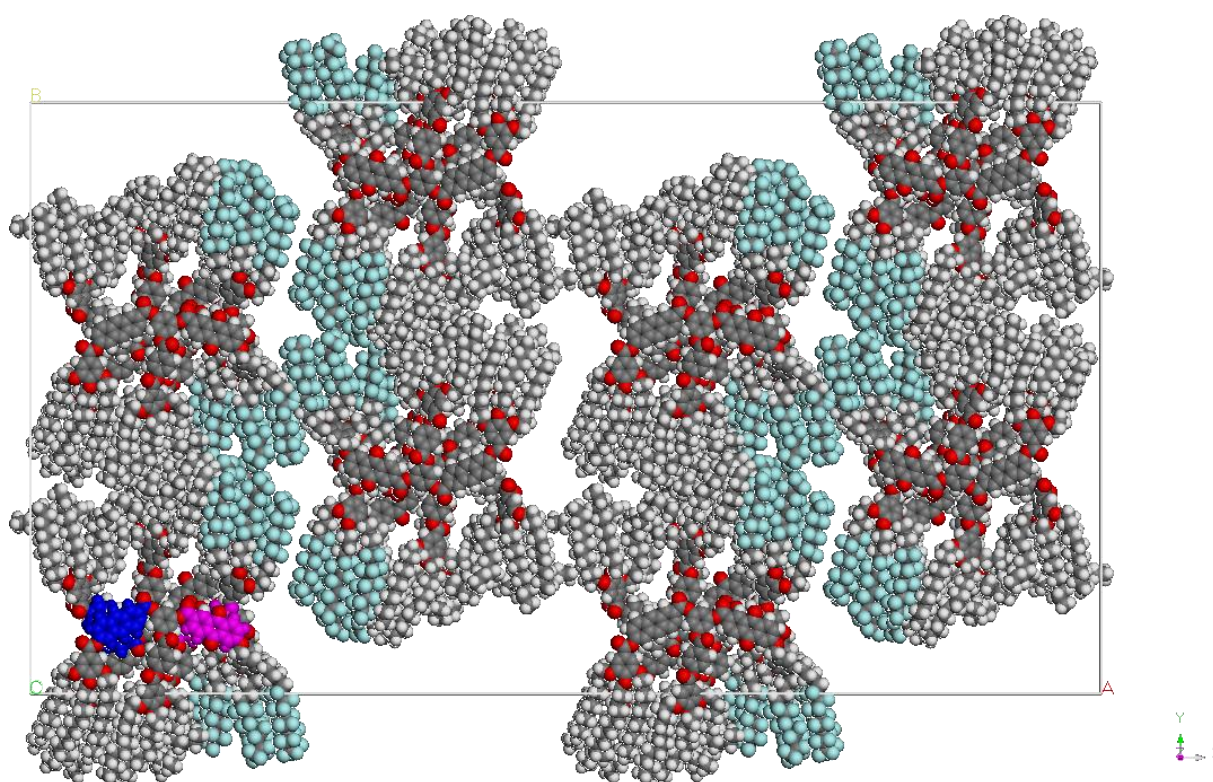


Abbildung 64. Modell der rektagonal kolumnaren Mesophase von Sternverbindung **S9**; hellblau: fluoriert, magenta: Anthrachinon, blau: Anthracen; das Modell wurde mit der Software Materials Studio, Version 4.4, mit dem Modul Forcite Plus, unter Anwendung des Kraftfelds COMPASS, erstellt.

Mit Absorptions- und Emissionsmessungen konnte dieses Modell bestätigt werden. In allen Donor- und Akzeptor-substituierten Verbindungen wird die Fluoreszenz durch

Energietransferprozesse nach Förster^[86] und Dexter^[85] fast vollständig gelöscht. Restfluoreszenz ist in dem Bereich zu beobachten, welcher nur noch den Transfer nach Dexter zulässt (Überlappung des Emissionsspektrums des Donors im Wellenlängenbereich des verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Absorptionsspektrum des Akzeptors). Dieser erfordert aber entsprechende räumliche Nähe der Chromophore, welche bei Segregation der semiperfluorierten Ketten nur durch die Faltung der Sternverbindung ermöglicht wird. Die verbleibende Fluoreszenz resultiert lediglich aus strukturellen Defekten, die diese Nähe nicht zulassen. Überraschenderweise ist diese Restfluoreszenz reproduzierbar und tendenziell in den Sternmesogenen am höchsten, die einen nichtfunktionellen Benzoatarm besitzen. Offenbar ermöglicht dieser statistisch eine bessere räumliche Separation der beiden Chromophore und erniedrigt somit die Effizienz der Fluoreszenzlöschung etwas. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass in diesen Systemen eine effektive Separation von Anthracen und Anthrachinon durch semiperfluorierte Ketten nicht möglich ist, so dass bei einer möglichen Anwendung in der organischen Photovoltaik neben einer raschen Ladungstrennung auch eine schnelle Rekombination angenommen werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Anthracen- und Anthrachinonderivate eine Vielzahl komplexer zwei- und dreidimensional hochgeordneter Strukturen ausbilden und damit hochinteressant sind als flüssigkristalline organische Halbleitermaterialien. In den Anthracen- und Anthrachinon-substituierten Verbindungen können die Chromophorsysteme auch durch die Einführung von semiperfluorierten Ketten räumlich nicht ausreichend voneinander separiert werden, so dass für alle Materialien ein Löschen der Fluoreszenz auch durch den Dexter-Prozess möglich ist. Im nachfolgenden Ausblick werden Möglichkeiten vorgestellt, wie das Moleküldesign verändert werden kann, um dem Ziel separierter Chromophore möglicherweise näher zu kommen und die Stabilität der Anthrachinonderivate zu erhöhen.

5 Ausblick

Die sternförmigen Mesogene, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, falten zu *E*-förmigen Konformeren, wie es bereits für ähnliche Verbindungen vorangegangener Arbeiten beschrieben ist.^[43] Diese Eigenschaft steht gegensätzlich zu dem Ziel, die eingesetzten Chromophore Anthracen (Donor) und Anthrachinon (Akzeptor) voneinander zu separieren. Betrachtet man das sternförmige Konformer einer solchen Verbindung, fallen die vakanten Positionen zwischen den Armen auf. Die Faltung ist eine naheliegende Folge des Anspruchs effizienter Raumausfüllung und bei genügend flexiblen Systemen kann diese offenbar nicht unterdrückt werden. Es bestehen daher zwei Möglichkeiten, die Bildung gefalteter Konformere zu verhindern. Zum einen können formtreue Derivate generiert werden, welche an stilbenoide oder ethinyleneverbrückte Systeme angelehnt sind, sodass eine sternförmige Konformation erzwungen wird. Zum anderen kann durch Substitution mit mehr als drei Armen eine bessere Raumausfüllung in der Ebene erreicht werden, wodurch eine Faltung weniger vorteilhaft wird. Aufbauend auf dem Thema und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird nachfolgend die zweite Variante diskutiert.

Als Kern für die nächsthöher substituierte, also vierarmige, Sternverbindung stellt 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzen eine geeignete Verbindung dar. Ein Vorzug besteht darin, dass dieser auf beiden Seiten gleichermaßen mit zwei Chromophoren ausgestattet werden kann, was allerdings eine geeignete Schutzgruppenstrategie voraussetzt. Eine auf der Basis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Armderivate **A3-A6** vierarmige Verbindung und 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzen als Kerneinheit ist in Abbildung 65 dargestellt.

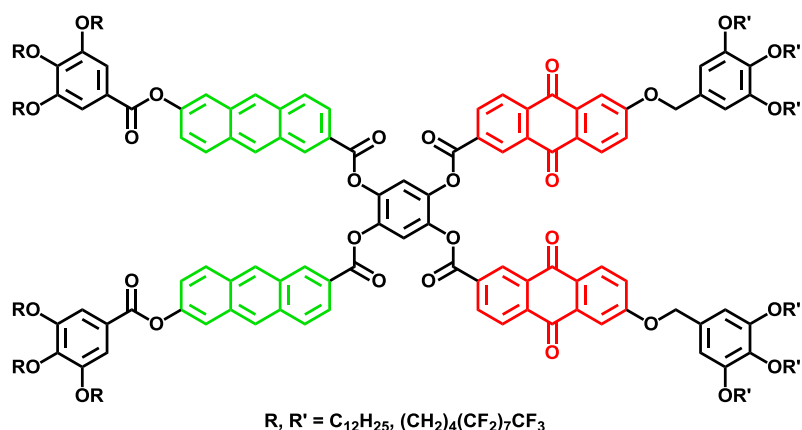
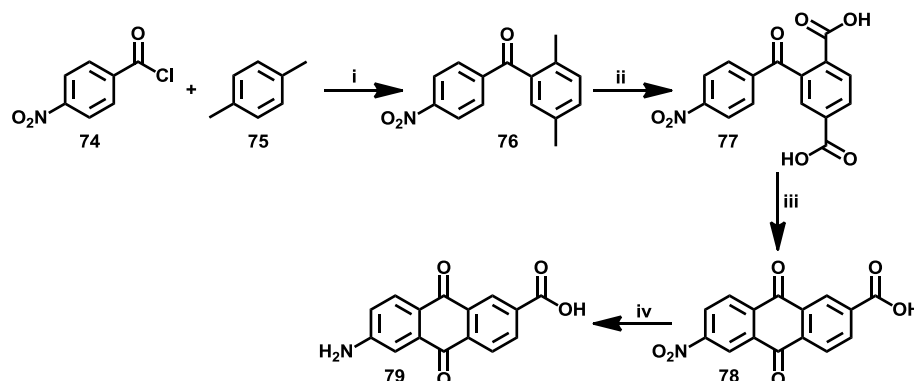


Abbildung 65. *C*₂-symmetrische vierarmige Sternverbindung auf Basis der in dieser Arbeit generierten Arme **A3-A6** und 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzen als Kerneinheit.

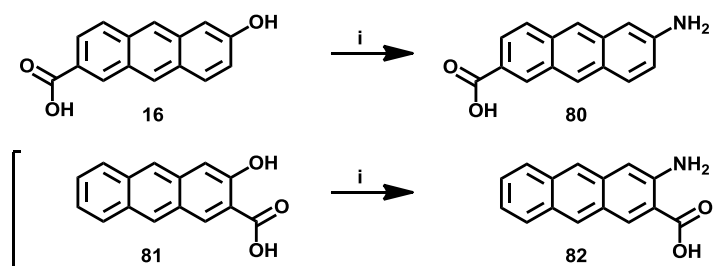
Neben einer besseren Raumauffüllung dienen inkompatible laterale Ketten der Separation der Chromophore.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei weitere zu berücksichtigende Aspekte deutlich. Die Esterbindungen der Anthrachinonderivate zeigen, unabhängig davon, ob der Chromophor **12** als Säure oder Alkohol an diesem Bindungstyp partizipiert, aufgrund seiner ausgesprochenen Elektrophilie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Nucleophilen. Daraus resultiert die Überlegung, anstelle von Estern Amidbindungen zu verwenden, welche eine deutlich höhere Stabilität aufweisen. Der erforderliche Anthrachinonbaustein ist einschließlich seiner Synthese bereits in einem Patent beschrieben.^[97] Als eine weitere Zugangsmöglichkeit wurde die in Schema 31 dargestellte und an literaturbekannte Synthesen^[98] angelehnte Route erstellt.



Schema 31. Eine weitere mögliche Syntheseroute zur Darstellung von 6-Amino-2-anthracenecarbonsäure^[98]; i AlCl_3 ; ii 1. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, Rückfluss, 5 Tage, 2. Verd. Natronlauge, KMnO_4 ; iii Polyphosphorsäure, $150\text{ }^\circ\text{C}$ oder TFAA^[45], 2 h; iv 1. SnCl_2 , Salzsäure, 2. NH_4OH , Zn, Rückfluss.

Eine Möglichkeit zur Darstellung des analogen Anthracenbausteins besteht in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese einer ähnlichen Verbindung^[99] (Schema 32).



Schema 32. Verfahren zum Austausch der Hydroxyfunktion der 6-Hydroxy-2-anthracenecarbonsäure **16** analog einer patentierten Synthesemöglichkeit zur 3-Amino-2-anthracenecarbonsäure **82** (in Klammern), i 1. ZnCl_2 , NH_4OH , 2. $\text{HCl}(\text{aq})$, ΔT , 3. verdünnte Na_2CO_3 -Lsg.

Die Einführung von Amidbindungen kann sich vorteilhaft auf die Packung der Sternverbindungen auswirken, da wie bei Peptiden die Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich ist. Allerdings ist auch bekannt, dass mit der Anzahl von Bindungen dieses Typs auch die Übergangstemperatur einer Verbindung steigt. Da das Hauptanliegen darin besteht, dem Anthrachinonarm eine höhere Stabilität zu verleihen, ist eine Beschränkung auf diesen sinnvoll. Außerdem können auf Basis einer einseitigen Substitution Amidbindungen durch Wasserstoffbrücken, welche den Esterbindungen auf der anderen Seite nicht möglich sind, einen Beitrag zur Separation der Chromophore leisten. Vervollständigt wird dieser Vorschlag durch 4,5-Diaminobrenzcatechin als Kerneinheit.^[100] Die aus diesen Überlegungen resultierende Struktur ist in Abbildung 66 dargestellt.

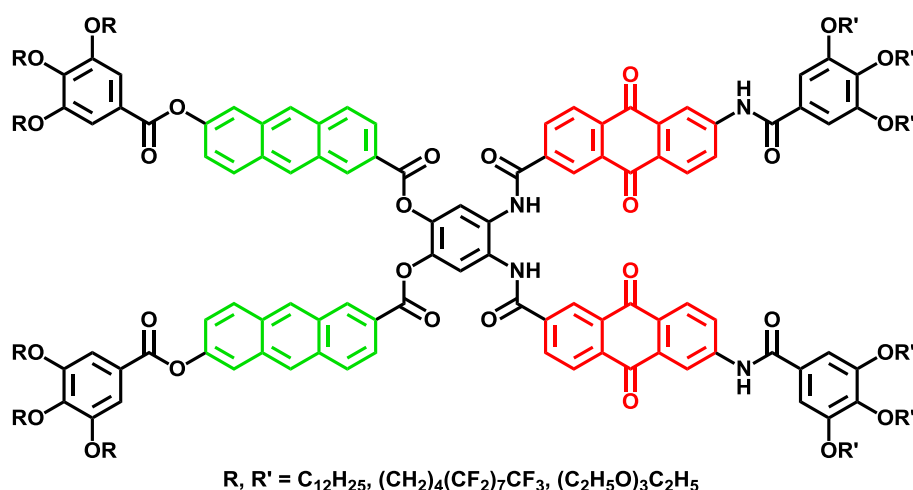


Abbildung 66. C_2 -symmetrischer, Anthracen- und Anthrachinon-substituierter, vierarmiger Stern mit 4,5-Diaminobrenzcatechin als Kerneinheit; die Anthrachinoneinheiten sind beidseitig amidgebunden, das Anthracen hingegen ausschließlich als Ester.

Für diese Konstitution ist bei ausschließlicher Verwendung von Alkylketten bereits eine Separation der Chromophore durch Wasserstoffbrücken denkbar. Wenn auf den Einsatz semiperfluorierter Ketten verzichtet werden kann, werden die daraus folgende Erhöhung der Übergangstemperaturen und eine thermisch bedingte Degeneration der Materialien vermieden. Sollte dennoch die Verwendung inkompatibler lateraler Ketten erforderlich sein, stellt die Einführung des Oligo(ethylenoxy)derivats eine weitere Möglichkeit dar. Neben der Segregation ist auf diesem Weg zusätzlich eine Erniedrigung von Schmelz- und Klärpunkt zu erwarten.^[101] Ein weiterer Vorteil gegenüber den semiperfluorierten Ketten besteht in dem zu Alkylketten vergleichbaren sterischen Anspruch. Ein gleicher Raumbedarf zu beiden

Seiten des vierarmigen Sterns ist für das Packungsverhalten kolumnarer Mesophasen von Vorteil.

Der Ausblick auf die erfolgreiche Separation der Chromophore in sternförmigen Verbindungen führt von den dreiarmligen Mesogenen fort und hin zu höher substituierten Derivaten. Dennoch stellen die in dieser Arbeit entstandenen C_2 -symmetrischen Derivate **S3-S6** interessante Materialien dar. Für alle vier Verbindungen konnte beobachtet werden, dass in Dichlormethan bzw. Chloroform Gele gebildet werden. Darüber hinaus zeigen auch die Armderivate **A5** und **A6** sowie Verbindung **47** Gelbildung. Welche Wechselwirkungen dieser Materialien zu diesem Phänomen führen und welche definierte Struktur und Eigenschaften diese Gele besitzen, sind weitere Fragestellungen, die die vorliegende Arbeit aufwirft und die ein sehr interessantes Feld für die nachfolgenden Untersuchungen darstellen. Kato fasst 2007 bereits flüssigkristalline physikalische Gele zusammen, welche Kompositmaterialien aus einem LC-Material und einem Gelbildner darstellen.^[102] Die genannten Materialien dieser Arbeit vereinen flüssigkristalline und gelbildende Eigenschaften.

6 Summary

As part of this work promesogenic arms and a library of star-shaped mesogens with anthracene as electron donor and anthraquinone as electron acceptor unit were synthesised and characterised (Figure 67).

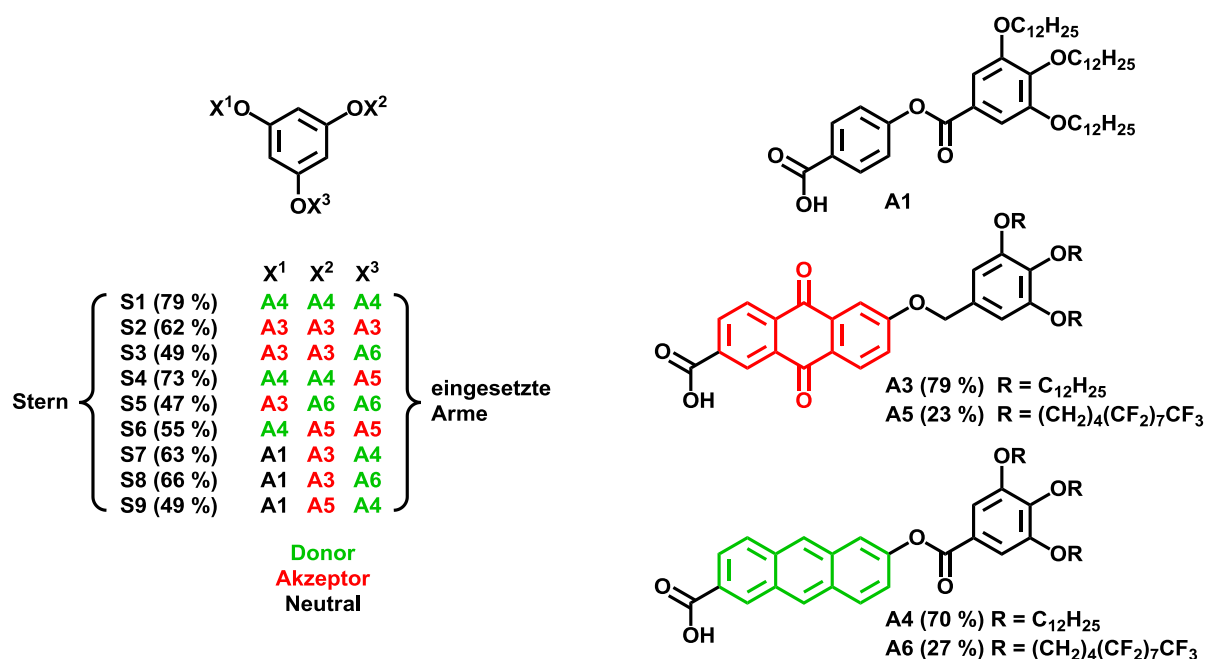


Figure 67. Summary of the compounds generated in this work including the all over yields; arm **A1** is already described in literature.^[43]

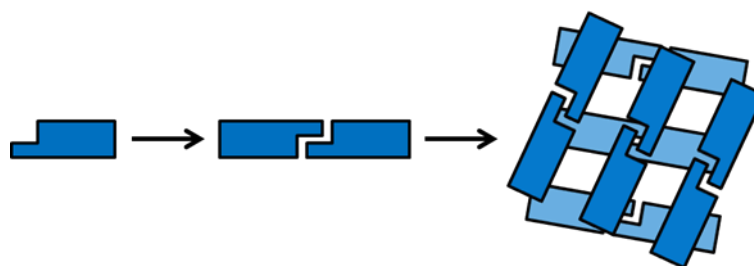
The work focused first on synthesis, upscaling, selective protection and further implementation of 2,6-substituted anthracene and anthraquinone chromophores to arm derivatives. The development of an efficient synthetic strategy, but also the selection of appropriate protecting groups was particular challenging. The benzylic protecting group established for benzoate derivatives is not applicable, since the hydrogenolytic deprotection step results in the formation of anthrahydroquinone and 9,10-dihydroanthracene derivatives respectively. Anthracene arm **A4** was available in good yield by using the allyl protecting group. However, this strategy was not transferable to **A6**. Finally, **A6** was obtained by protection with the (triisopropyl)silyl group. In the synthesis of anthraquinone arm **A2** it soon became apparent, that esters containing this chromophore are extremely sensitive against nucleophiles. The electron-poor nature of the anthraquinone transforms the promesogenic arm in an active ester. The stability was increased by introducing the head

group elements **KG2** and **KG4** as benzylic ethers instead of esters and led to arm derivatives **A3** and **A5**. Derivatives **A5** and **A6** decorated with semiperfluorinated chains produced gels in chloroform. In condensed phase all arm compounds with anthracene or anthraquinone units exhibit liquid crystalline properties which are summarised in Table 14.

Arm	Onset [$^{\circ}$ C] / ΔH [kJ/mol] (second heating / first cooling)
A3	Cr 28.2 / 9.5 Col(P112/n) 124.3 / 11.8 Col_h 138.3 / 1.5* I I 133.0 / 1.4 Col_h 111.0 / 11.5 Col(P112/n) 41.3 / 2.3% Cr
A4	Col(P1n1) 145.0 ^{&} Col_{or} 152.9 / 5.9 I I 151.9 / 5.4 Col_{or}
A5	X (T_g 58.4 ^{&§}) 109.1 / 1.8* X 150.1 / 5.0* Cub_x 195.5 / 1.6* X Cub_x 100.3 / 17.6 X
A6	X (T_g 111.2 ^{&§}) Cub_x 232.6 / 2.2* I Cub_x (T_g 84.9 ^{&§}) X

Table 14. Thermotropic properties of arms **A3** - **A6**; % transition incomplete, * first heating, [§] determined by point of inflection, [&] observed by polarised optical microscopy, X undetermined phase.

The results of X-ray scattering for **A3** and **A4** demonstrate that these compounds form fundamentally different high-ordered columnar structures. Anthraquinone derivative **A3** self-organises hierarchically first in carboxylic acid dimers, sheets or discs of parallel dimers and rotationally displaced discs along the column (Scheme 33).



Scheme 33. Schematic representation of the hierarchical assembling of **A3**: starting from monomer to carboxylic acid dimer up to disk-like clusters, each with three dimers and in rotationally displaced order to each other in the column.

The carboxylic acid dimers were confirmed by temperature-dependent FT-IR-microscopy (signal at 1665 cm^{-1}) and are stable in the LC-phase. The situation is quite different with anthracene derivative **A4**. X-ray scattering and modeling indicate a tilted, annular arrangement of the mesogens within the column. Indeed, FT-IR-investigations for this material exhibit weaker H-bonds compared to the carboxylic acid dimers. The dissimilar assembling of arm derivatives **A3** and **A4** is possibly due to the different linkers between the

head group and the chromophore - **A3** has a flexible ether linkage and **A4** containing a more rigid carboxy unit.

The star-shaped molecules prepared in this work contain only 1,3,5-trihydroxybenzene (Phloroglucinol) as core unit and are multiarm mesogens with the smallest possible number of arms. In addition to the synthesis of the C_3 -symmetrical **S1** and **S2**, suitable protecting group strategies led to selective preparation of the C_2 -symmetrical (**S3-S6**) and unsymmetrical compounds (**S7-S9**). All-over yields of semiperfluorinated compounds **A5** and **A6** respectively **S5** and **S6** are significant lower, owing to the much more demanding work-up. The liquid crystalline properties of all star-shaped target compounds are concluded in Table 15. Without exception – all materials form columnar mesophases.

Star	Onset [$^{\circ}$ C] / ΔH [kJ/mol] (second heating / first cooling)
S1	X (T_g 73.8 [§]) Col(P1n1) 147.0 / 22.2 Col_h 156.2 / 4.5 I I 154.4 / 3.9 Col_h 133.1 / 4.4 [%] Col(P1n1)
S2	X 88.4 / 7.0 ^b Col_h 152.9 / 1.9 I I 153.3 / 1.3 Col_h 114.3 / 3.1 ^{%b} X
S3	X (T_g 111.3 [§]) Col(p1g1) 231.8 / 2.6 I I 229.5 / 2.8 Col(p1g1) (T_g 135.8 [§]) X
S4	X (T_g 109.5 [§]) Col(p1g1) 217.8 / 4.0 I I 217.1 / 3.0 Col(p1g1) (T_g 95.2 [§]) X
S7	X (T_g 65.4 [§]) Col_h 111.4 / 2.9 I I 107.4 / 2.7 Col_h (T_g 50.3 [§]) X
S8	X (T_g 93.7 [§]) 192.4 / 1.29 Col(p1g1) 222.8 / 5.0 I I 221.6 / 4.3 Col(p1g1) 191.3 / 1.3 (T_g 85.8 [§]) X
S9	X (T_g 77.3 [§]) Col(p1g1) 187.7 / 5.8 I I 186.9 / 3.2 Col(p1g1) (T_g 64.7 [§]) X

Table 15. Thermotropic properties of star-shaped compounds **S1-S4** and **S7-S9**; [%] transition incomplete, * first heating, [§] determined by point of inflection, [&] observed by polarised optical microscopy, X undetermined phase.

Semiperfluorinated chains were used to nanosegregate the donor anthracene and the acceptor anthraquinone. The structure of the LC-phases of **S3**, **S4**, **S8** and **S9** were assigned to a rectangular unit cell with space group symmetry $p1g1$ based on the results of small angle X-ray scattering. In contrast, **S7** decorated only with alkyl chains forms a hexagonal columnar mesophase. This change in symmetry is caused by segregation and required space of the semiperfluorinated chains. Column diameters of all columnar mesophases are all much smaller than the diameters of star-shaped conformers of the mesogens. According to previous investigations of oligobenzoate stars,^[14] models with folded, *E*-shaped conformers

has been suggested. This way it is possible to arrange the required number of molecules in a dense, nanosegregated structure. In the case of semiperfluorinated star-shaped mesogens, this leads to a structural model of **S9** highlighted in Figure 68.

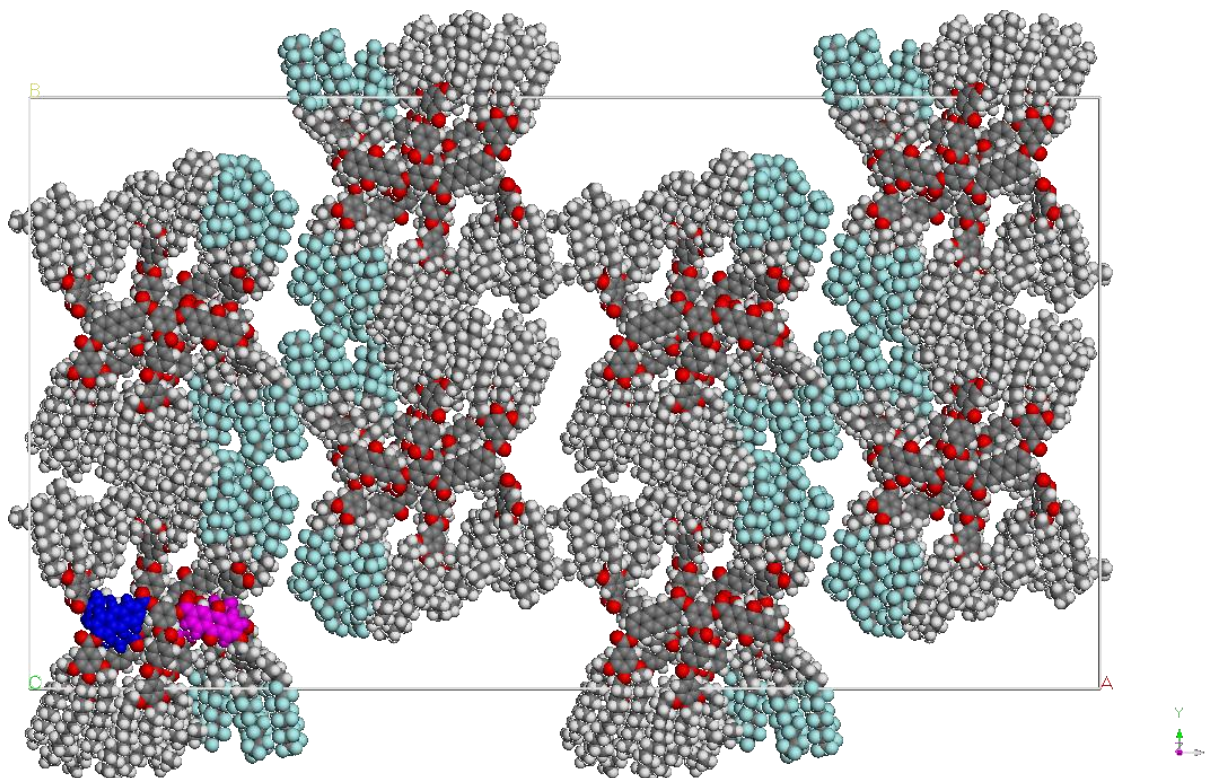


Figure 68. Model of the rectangular columnar mesophase of star-shaped compound **S9**; light blue: fluorinated, magenta: anthraquinone, blue: anthracene; the model was constructed with the software Materials Studio, version 4.4, with module Forcite Plus, by use of the force field COMPASS.

Moreover, this model could be confirmed by absorption and emission spectroscopy. In all donor and acceptor substituted compounds fluorescence is almost completely quenched by energy transfer processes according to Förster^[86] and Dexter^[85]. Residual fluorescence is observed in a range only permitting transfer after Dexter (overlap of the emission spectra of the donor in the wavelength range of the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ -transition in the absorption spectra of the acceptor). However, this requires an appropriate spatial proximity of the chromophores. The only way to achieve this in nanosegregated systems is folding of the star-shaped molecule. The remaining fluorescence results simply from structural defects not allowing close contact of anthracene and anthraquinone. Surprisingly, this residual fluorescence is reproducible and tends to be highest in star-shaped mesogens containing a non-functional benzoate arm. Apparently, there is a statistically better separation of the two chromophores and the efficiency of fluorescence quenching is slightly decreased. From

these results, it is clear that effective separation of anthracene and anthraquinone by semiperfluorinated chains is not possible in these systems. Thus, after a possible charge separation a fast recombination would be expected.

The results of this work show anthracene and anthraquinone derivatives forming a number of complex two- and three-dimensional high-ordered structures and thus are highly interesting for liquid crystalline organic semiconducting materials. In anthraquinone- and anthracene-substituted compounds the chromophore-systems cannot be separated sufficiently by introduction of semiperfluorinated chains. The outlook presents different possibilities how the molecular design could be modified in order to achieve the goal of separated donor and acceptor chromophores and to stabilise the anthraquinone derivative.

7 Experimenteller Teil

7.1 *Verwendete Geräte und allgemeine Anmerkungen*

Alle **Chemikalien** wurden von den Firmen Acros, Alfa Aesar, Fluka, Merck, Roth und Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Die verwendeten **Lösungsmittel** wurden, sofern die Qualität niedriger als zur Analyse war, vor Gebrauch unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer destilliert.

Die **Dynamische Differenzkalorimetrie** (DSC – Differential Scanning Calorimetrie) wurde mit einem Gerät DSC Q1000 der Firma TA Instruments durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der zugehörigen Software Universal Analysis 2000, die graphischen Darstellungen wurden mit Origin, Version 9.1G, erzeugt.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden kommerziell erhältliche mit Kieselgel 60 F254 beschichtete DC-Alufolien der Firma Merck verwendet.

Die **Elementaranalysen** der fluorhaltigen Verbindungen wurden mit einem Gerät Euro-EA 3000 der Firma HEKAtech unter Zusatz von Vanadium(V)-oxid, nicht-fluorhaltige sowie die Referenzmessungen mit einem Gerät vario MICRO cube der Firma Elementar durchgeführt.

Die **Fluoreszenz-Mikroskopie** wurde mit einem Gerät Eclipse LV 100 POL der Firma Nikon ausgestattet mit einer Strahlenquelle Intensilight C-HGFI und einem Linkam T95-HS Heiztisch durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software NIS-Elements Br 4.00.12 mit Spektroskopie-Applikation. Die Anregung erfolgte mit einer spektralen Bandbreite 380-420 nm. Die Präparation der Proben erfolgte durch Aufbringen auf einen Glasobjektträger und Abdecken mit einem Quarzplättchen. Anschließend wurden die Proben in die isotrope Phase erhitzt und abgekühlt. Messungen wurden ausschließlich bei 30 °C durchgeführt. Die Proben wurden in 20facher Vergrößerung fokussiert, wobei nur Bereiche ausgewählt wurden, welche einen einheitlichen Materialfilm ohne Lufteinschlüsse

aufwiesen. Letztere führen zu einer signifikanten Beeinflussung des Messergebnisses. Vor jeder Messung wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung der Spektren wurde mit der Software Origin, Version 9.1G, vorgenommen.

Fluoreszenzspektren von Lösungen wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer PTI QM-4/2003 der Firma Photon Technology International und der zugehörigen Software FeliX32™ Spectroscopy aufgenommen. Es wurden handelsübliche Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit einer Ganglänge von 1 cm und als Lösungsmittel Dichlormethan spektroskopischer Qualität verwendet.

Die **FT-IR-Mikroskopie** wurde mit einem Gerät IRAffinity-1 mit der Firma Shimadzu und einem Heiztisch TP 94 der Firma Linkam durchgeführt. Für die Messungen wurden die Software-Applikationen aimview und IRsolution und für die graphischen Darstellungen der Ergebnisse die Software Origin, Version 9.1G, verwendet.

FT-IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer FT/IR-410 mit ATR-Aufsatz der Firma JASCO in Substanz aufgenommen. Untergrundeliminierung und Abzug des Hintergrundspektrums erfolgten mittels der dem Gerät zugehörigen Software Spectra Manager for Windows 95/NT, Version 1.53.04. Es wurden ausschließlich die charakteristischen IR-Absorptionen der untersuchten Substanzen berücksichtigt. Die subjektiv bewertete Intensität der Banden wurde durch folgende Abkürzungen jeweils in Klammern angegeben: vs = sehr stark (very strong), s = stark (strong), m = mittel (medium), w = schwach (weak) und vw = sehr schwach (very weak).

Für die **Gefriertrocknung** der analytisch relevanten Substanzen wurde zunächst das Material in 2-5 mL Benzol gelöst und gegebenenfalls filtriert. Das Einfrieren dieser Lösung erfolgte, indem der Kolben (geschlossen durch eine Schliffolive mit Hahn) 2 min in flüssigen Stickstoff eingetaucht wurde. Durch Anlegen von Hochvakuum wird das Benzol aus der schockgefrorenen Lösung entfernt, ohne dass diese dabei gekühlt werden muss. Dieser Vorgang dauert je nach Lösungsmittelvolumen ca. 2-5 h. In der Regel verbleibt das Material als poröser Schwamm von sehr geringer Dichte.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte mit einem Massenspektrometer autoflex II (MALDI) der Firma Bruker Daltonics.

Gelpermeationschromatographie wurde mit einem HPLC-System der Produktlinie Prominence und der Software Labsolution der Firma Shimadzu und präparativen GPC-Säulen (eine Vorsäule 20,0 x 50 mm, 10 μ , zwei Säulen 20,0 x 600 mm, 10 μ , je einmal 50 Å und 500 Å) der Firma PSS durchgeführt. Das ausschließlich verwendete Laufmittel ist Chloroform, HPLC-Grade.

NMR-Spektren wurden nachfolgend aufgeführten Geräten der Firma Bruker gemessen:

- DMX 600 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz; 25 °C)
- AVANCE 400 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz; 27 °C)
- AC 250 FT-NMR-Spektrometer (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 62.5 MHz; 22 °C)

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software TopSpin, Version 3.0. Die Werte für die chemischen Verschiebungen δ sind ausschließlich in der Einheit ppm angegeben. Die Referenzierung erfolgte nach internem Standard über das Lösungsmittelrestsignal. Als Lösungsmittel für NMR-Messungen wurden CDCl_3 [Referenz^[103]: CHCl_3 , 7.26 ppm (^1H) und 77.00 ppm (^{13}C)], Aceton- d_6 [Referenz^[103]: Aceton- d_{1-5} , 2.05 ppm (^1H) und 29.84 ppm (^{13}C)] und DMSO- d_6 [Referenz^[103]: DMSO- d_{1-5} , 2.50 ppm (^1H) und 39.52 ppm (^{13}C)] entsprechend der Angabe bei den Verbindungscharakterisierungen verwendet. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen und deren Kombination angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, m = Multipllett und b = breit. Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei den in der Gerätebezeichnung zuvor genannten Temperaturen. Die Multiplizität der Signale von den aromatischen Protonen der Chromophore im ^1H -NMR-Spektrum wurde so angegeben, wie sie aus Spektrum hervorgeht. Kopplungen über konjugierte Bindungen, deren Konstanten zu klein sind und keine ersichtliche Aufspaltung des Signals resultiert, bleiben unberücksichtigt.

Für die **Polarisationsmikroskopie** wurde ein Gerät Eclipse LV 100 POL der Firma Nikon ausgestattet mit einem Linkam T95-HS Heiztisch verwendet. Die zu untersuchende Probe

wird auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Nachdem die Probe bis kurz über den Klärpunkt erhitzt wurde, lässt man langsam wieder abkühlen. Mittels Druckausübung auf das Deckgläschen können druckabhängige Phänomene untersucht werden. Weiterhin kann durch ein Verschieben des Deckgläschen gegen den Objektträger die Scherfähigkeit der Substanz getestet werden. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit der Software NIS-Elements Br 4.00.12 bearbeitet.

Die **Röntgenuntersuchungen** wurden mit einem Gerät Nanostar mit Small Angle Scattering Equipment der Firma Bruker durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgt in der Regel durch Extrusion des zu untersuchenden Materials, nachdem üblicherweise zunächst 5-10 °C über den Klärpunkt erhitzt und anschließend in die LC-Phase abgekühlt wird, wodurch die Probe idealerweise eine Vororientierung erhält. Die Vorrichtung ist in Abbildung 69 dargestellt. Für die Analysen kommen verschiedene Abstände zwischen Probe und Detektor zum Einsatz:

- WAXS13 12.35 cm
- MAXS28 28.00 cm
- MAXS68 68.00 cm
- SAXS107 107.00 cm

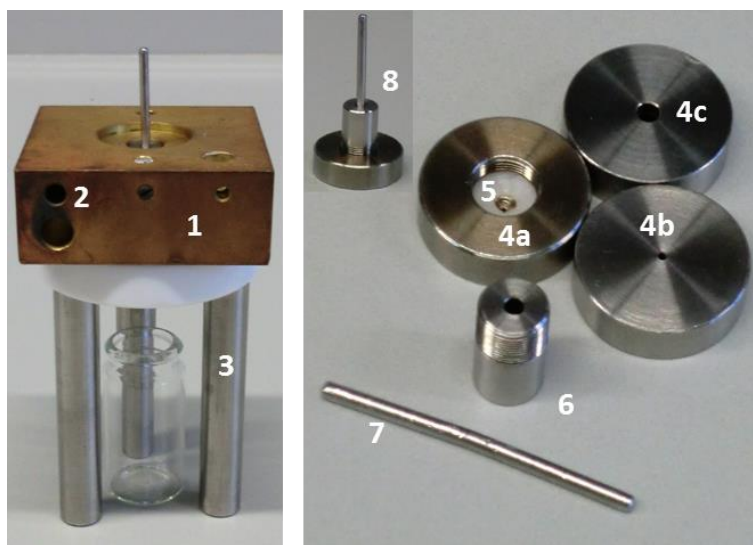


Abbildung 69. Equipment zum Extrudieren flüssigkristalliner Materialien; **1** Heizblock mit **8**, **2** Bohrungen für Temperaturfühler und Heizkartusche, **3** Teflontisch mit Bohrung, **4a-c** Pressköpfe mit Düsen (Durchmesser 0.7-2 mm), **5** Teflondichtung, **6** Zylinder mit Gewinde und Bohrung, in welche das Material gefüllt wird, **7** Stempel, **8** zusammengesetzter Extruder.

Die Röntgenbeugung fand an einer liegenden Faser statt, wobei die Lage der Faser dem Meridian entspricht. Für Abbildungen in der vorliegenden Arbeit wurden die Diffraktogramme um 90° gedreht, sodass der Äquator in x- und der Meridian in y-Richtung liegt. Damit befinden sich die äquatorialen Intensitäten bei $\chi = 0^\circ$ und $\chi = 180^\circ$. In den graphischen Darstellungen, die die Intensität über χ zeigen, ist zu berücksichtigen, dass Intensitäten auf dem Äquator bei Winkelwerten von 90° bzw. 270° erscheinen, da zur Auswertung das Diffraktogramm nicht gedreht wurde. Auswertungen wurden mit der Software Datasqueeze, Version 2.1.4, vorgenommen und Graphen mit der Software Origin, Version 9.1G, erstellt.

Säulenchromatographien wurden mit dem Kieselgel 60 der Firma Machery Nagel, 70-230 mesh, durchgeführt.

Die **Trocknung** von Dichlormethan und DMF erfolgte durch Erhitzen des Lösungsmittels unter Rückfluss über Calciumhydrid und anschließender Destillation. Wasserfreies THF wurde durch Zusatz von Kalium und Benzophenon in sonst gleicher Verfahrensweise erhalten.

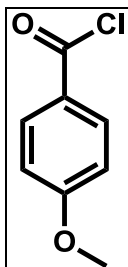
Die **UV-Vis-Spektren von dünnen Filmen** wurden mit einem Gerät Cary 5000 der Firma Agilent Technologies und der zugehörigen Software Cary WinUV, Version 4.20, erstellt. Es wurden handelsübliche Quarzplättchen (10 x 10 x 1 mm) verwendet. Die Filme werden erhalten, indem man eine Lösung von 5 mg Substanz in 0.5 ml Dichlormethan aufträgt und die Lösung über eine Kante auf ein Tuch ablaufen lässt, sodass ein relativ gleichmäßiger Film entsteht. Die Filme werden anschließend 10 min in der flüssigkristallinen Phase getempert und sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die **UV-Vis-Spektren von Lösungen** wurden mit einem Gerät Lambda 950 der Firma Perkin Elmer und der Software UV WinLab aufgenommen. Es wurden handelsübliche Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit einer Ganglänge von 1 cm und als Lösungsmittel Dichlormethan spektroskopischer Qualität verwendet.

7.2 Synthese der Chromophore

7.2.1 Synthese von 4-Methoxy-2-(4-methylbenzyl)benzoesäure (**7**)

7.2.1.1 Synthese von 4-Methoxybenzoesäurechlorid (**2**)

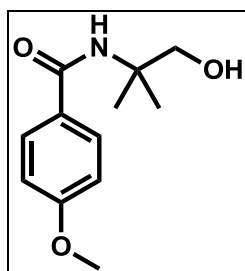


21.8 g (143 mmol) *p*-Methoxybenzoesäure (**1**) werden mit 102 g (860 mmol, 62.4 mL, 6 eq) Thionylchlorid in 100 mL wasserfreiem Dichlormethan 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Chlorierungsreagenz verbleibt das saubere Produkt als Rückstand und wird ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Reaktion umgesetzt.

Ausbeute: 24.5 g (143 mmol, 100 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[104]

7.2.1.2 Synthese von *N*-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-4-methoxybenzamid (**3**)

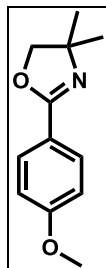


24.5 g (143 mmol) *p*-Methoxybenzoesäurechlorid (**2**) werden in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend tropft man 25.6 g (27.1 mL, 287 mmol, 2 eq) 2-Amino-2-methyl-1-propanol zu. Man lässt 1 h bei RT rühren. Das gebildete Salz wird abfiltriert und mit wasserfreiem Dichlormethan nachgewaschen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat wird das verbleibende, leicht verunreinigte Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung in der nachfolgenden Reaktion umgesetzt.

Ausbeute: 34.5 g (< 143 mmol, < 100 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[104]

7.2.1.3 4,5-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4,4-dimethyloxazol (4)

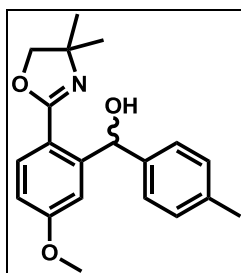


34.5 g (angen. 143 mmol) rohes *N*-(1-Hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-4-methoxybenzamid (**3**) werden in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und tropfenweise mit 12.5 mL (172 mmol, 1.2 eq) Thionylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man 1 h bei RT rühren und beendet die Reaktion mit Zugabe von deionisiertem Wasser. Die Phasen werden getrennt und die wässrige neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt in der nachfolgenden Reaktion ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 25.5 g (< 124 mmol, < 87 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur^[47a], die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[105]

7.2.1.4 (2-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)-5-methoxyphenyl)(*p*-tolyl)methanol (5)



25.5 g (angen. 124 mmol) rohes Oxazolinderivat **4** werden in 250 ml wasserfreiem THF gelöst und bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von ⁿButyllithium in Hexan (2.50 mol L^{-1} , 150 mmol, 1.2 eq) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe lässt man 30 min rühren.

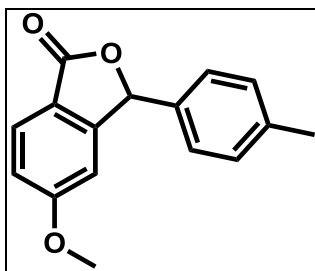
15.2 g (15.0 mL, 127 mmol) *p*-Tolylaldehyd werden in 30.0 mL wasserfreiem THF gelöst zur Reaktionsmischung zugetropft. Nach vollständiger Zugabe lässt man unter Rühren langsam auf RT erwärmen.

Die Hydrolyse der Reaktionsmischung erfolgt unter Rühren und Kühlung mit einem Eis-/Wasserbad durch Zugabe von Eis. Nach 2 h wird die stark basische Mischung mit 0.1 N Salzsäure neutralisiert. Man extrahiert die Mischung mit Dichlormethan, wäscht die vereinten organischen Extrakte mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 43.8 g (< 124 mmol, < 100 % bezogen auf **4**)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur,^[106] eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie wurde aufgrund der starken Verunreinigung des Rohprodukts nicht vorgenommen.

7.2.1.5 5-Methoxy-3-(*p*-tolyl)isobenzofuran-1(3*H*)-on (**6**)

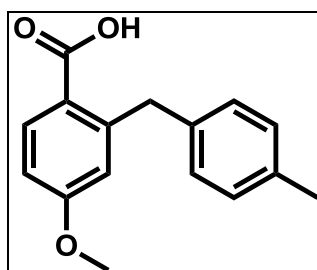


43.8 g (angen. 124 mmol) Oxazolinderivat **5** werden in 300 mL Toluol gelöst und mit 28.4 g (149 mmol, 1.2 eq min.) *p*-Toluensulfonsäure versetzt. Man erhitzt über Nacht unter Rückfluss und entfernt das Lösungsmittel. Anschließend löst man in der Hitze in Dichlormethan und kühlt bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Das dunkle zähe Öl wird zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1) gereinigt und nachfolgend bis zur vollständigen Lösung mit Dichlormethan versetzt. Man gibt drei Teile Hexan zur Lösung und entfernt unter reduziertem Druck einen Großteil des Dichlormethans. Durch Eiskühlung fällt das Produkt als farbloses, kristallines Feststoff aus und kann durch Filtration und Nachwaschen mit reichlich kaltem Hexan isoliert werden.

Ausbeute: 20.0 g (78.7 mmol, 63 % bezogen auf **4**)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[45]

7.2.1.6 4-Methoxy-2-(4-methylbenzyl)benzoesäure (**7**)



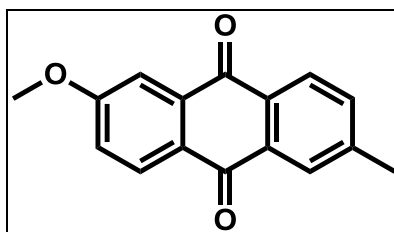
5.62 g (22.1 mmol) des Lactons **6** werden in 250 mL Eisessig gelöst und mit zwei bis drei Spatelspitzen Pd/C versetzt. Man lässt bei 80 °C unter Wasserstoffatmosphäre über Nacht rühren. Nach der Filtration über Celite 545[®] wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Hexan aufgekocht und nach dem Abkühlen filtriert.

Ausbeute: 5.00 g (19.5 mmol, 88 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[45]

7.2.2 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure (**12**)

7.2.2.1 Synthese von 6-Methoxy-2-methyl-anthrachinon (**9**)



7.56 g (20.5 mmol) des Benzoesäurederivats **7** werden in 250 mL Chloroform gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 8.50 mL (61.1 mmol) TFAA in 40.0 mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man 3 h bei RT rühren und versetzt mit Natriumcarbonat, bis der pH-Wert etwa 10 beträgt. Man gibt 80.0 mL einer Mischung von Methanol und Wasser zu gleichen Teilen hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die wässrige mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 7.21 g eines gelben, gummiartigen Feststoffs.

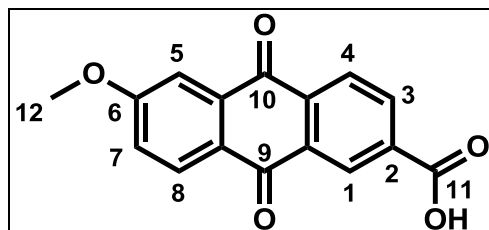
Der Feststoff wird in 78.0 mL Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3.98 g (39.8 mmol) Chrom(VI)-oxid in 125 mL Eisessig versetzt. Man lässt 4 h bei RT rühren und versetzt mit

80.0 mL Wasser. Der Niederschlag wird über eine Fritte separiert und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet.

Ausbeute: 3.31 g (13.0 mmol, 44 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[45]

7.2.2.2 Synthese von 6-Methoxy-2-anthrachinoncarbonsäure (**11**)



Weg A

1.00 g (3.90 mmol) 2-Methoxy-6-methylantrachinon (**9**) werden in einer Mischung von 14 mL Pyridin und 18 mL Wasser zum Sieden erhitzt. 3.80 g (24.0 mmol, 6.2 eq) Kaliumpermanganat werden über 75 min portionsweise zugegeben und man erhitzt anschließend weitere 5 h unter Rückfluss. Der entstandene Braunstein wird abfiltriert, der Filterkuchen mit Pyridin nachgewaschen und die beschriebene Prozedur mit dem Filtrat wiederholt. Nach der 2. Filtration wird mit 20%iger Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 3-4 angesäuert. Es entsteht ein sehr feiner Niederschlag, welcher durch Filtration und Waschen mit reichlich Wasser isoliert wird. NMR-spektroskopisch wurde ermittelt, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um eine 3 : 2-Mischung des gewünschten Produkts und dem Edukt handelt. Die Mischung wird ohne Reinigung weiter umgesetzt, da eine Trennung in späterer Stufe vorgenommen werden kann.

Ausbeute: 1.13 g (< 3.90 mmol, < 100 %)

Weg B

1.00 g (3.90 mmol) 6-Methyl-2-methoxyanthrachinon (**9**) wird in 70.0 mL einer volumenäquivalenten Mischung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid bei 55-60 °C gelöst. Eine Lösung von 3.5 g Chrom(VI)oxid in einer Mischung von 3 mL Wasser in 40 mL Essigsäure wird tropfenweise über 30 min zugegeben. Anschließend erhitzt man 3 h auf 70 °C unter Rühren, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von tiefrot nach dunkelgrün umschlägt. Man lässt abkühlen und gießt auf Eis-Wasser-Mischung, wobei ein gelber Feststoff ausfällt.

Nach 24stündiger Aufbewahrung bei 6 °C wird der Feststoff abfiltriert und mit reichlich Wasser und abschließend mit eiskaltem Aceton gewaschen und getrocknet.

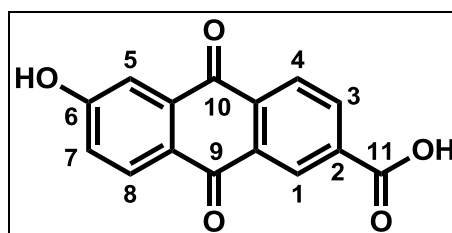
Ausbeute: 870 mg (3.10 mmol, 78 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[49] Die Verbindung wurde im Jahr 1972 patentiert, wobei die erwähnte Synthesestrategie abweicht und keine Angaben zur Charakterisierung vorliegen.^[107]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm] = 3.97 (s, 3 H, H-12), 7.46 (dd, ³J_{H-7,H-8} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-7,H-5} = 2.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.60 (d, ³J_{H-5,H-7} = 2.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 8.17 (d, ³J_{H-8,H-7} = 8.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-8), 8.26 (d, ³J_{H-4,H-3} = 8.1 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-4), 8.35 (dd, ³J_{H-3,H-4} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-3,H-1} = 1.8 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 8.63 (d, ³J_{H-1,H-3} = 1.8 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-1), 13.61 (bs, CH_{arom.}, 1 H, -OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ [ppm] = 56.1 (OCH₃, C-12); 110.3 (C_t, C-5), 121.0 (C_t, C-7), 126.4 (C_q); 127.25, 127.29 (C_t, C-1, C-4), 129.6 (C_t, C-8), 133.2 (C_q), 134.1 (C-3); 135.1 (C_q), 135.6 (C_q), 135.7 (C_q), 164.1, 165.9 (C-6, C-11); 180.7, 181.9 (C-9, C-10).

7.2.2.3 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäure (**12**)



1.05 g (3.69 mmol) Anthrachinonderivat **11** wird in 120 mL Dichlormethan suspendiert und bei -80 °C über 45 min tropfenweise mit 2.77 g (1.05 mL, 11.1 mmol, 3 eq) Bortribromid gelöst in 20.0 mL Dichlormethan versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf RT erwärmen. Man gibt 1.00 mL Wasser hinzu und rührt 1 h, wobei sich die Reaktionsmischung von tiefrot nach schwarz-grünlich färbt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und zunächst mit Dichlormethan und anschließend mit Aceton gewaschen (separates Auffangen der Filtrate!). Die Acetonlösung wird eingeeengt und zur Entfernung verbliebenen Bromwasserstoffs mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt, bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Man säuert an und extrahiert die wässrige Phase viermal mit jeweils 150 mL Ethylacetat. Die vereinten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt. Man erhält

einen orange-farbenen Feststoff, welcher noch zu ca. 14 % Edukt enthält und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet wird.

Ausbeute: 900 mg (< 3.33 mmol, < 90 %)

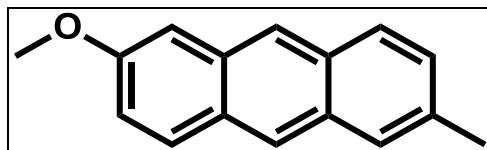
Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[50]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm] = 7.26 (dd, 1 H, ³J_{H-7,H-8} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-7,H-5} = 2.6 Hz, H-7), 7.50 (d, 1 H, ⁴J_{H-5,H-7} = 2.6 Hz, H-5), 8.11 (d, ³J_{H-8,H-7} = 8.6 Hz, H-8), 8.25 (d, 2 H, ³J_{H-4,H-3} = 7.9 Hz, H-4), 8.34 (dd, 1 H, ³J_{H-3,H-4} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-3,H-1} = 1.8 Hz, 1 H, H-3), 8.63 (d, 1 H, ³J_{H-1,H-3} = 1.7 Hz, H-1), 11.09 (s, 1 H, OH), 13.61 (s, 1 H, COOH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ [ppm] = 112.3 (C_t, C-5), 121.8 (C_t, C-7), 125.2 (C_q), 127.2 (C_t, C-1), 127.3 (C_t, C-4), 130.0 (C_t, C-8), 133.4 (C_q), 133.9 (C_t, C-3), 135.3 (C_q), 135.7 (2 C_q), 163.3, 165.99 (C-6, C-11), 180.5, 182.2 (C-9, C-10).

7.2.3 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure (**16**)

7.2.3.1 Synthese von 6-Methoxy-2-methylanthracen (**10**)



10.0 g (39.0 mmol) des Benzoessäurederivats **7** werden in 600 mL Chloroform (amlyenstab.) gelöst. Eine Lösung von 16.5 mL TFAA (117 mmol, 3 eq) in 100 mL Chloroform wird bei 0 °C zugetropft. Man lässt über Nacht bei RT rühren, anschließend wird Natriumcarbonat zugegeben, bis der pH-Wert etwa 10 beträgt. Nach Zusetzen von 170 mL einer Mischung von Methanol und Wasser zu gleichen Teilen wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Phasen der abgekühlten Mischung werden getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wird ein orangefarbenes Öl erhalten, welches aushärtet.

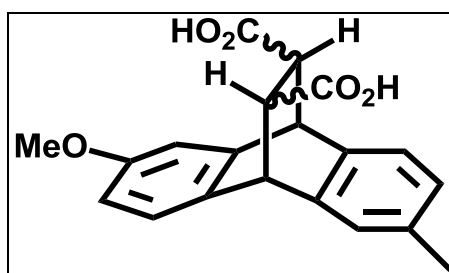
Der Feststoff wird in 200 mL Diglyme gelöst und entgast. Unter Stickstoffatmosphäre werden portionsweise 5.25 g (139 mmol, 0.36 eq) Natriumborhydrid zugegeben. Man lässt 40 min bei RT rühren und versetzt dann bei 0 °C mit 110 mL Methanol und vorsichtig mit weiteren 2.63 g (69.5 mmol) Natriumborhydrid. Nach Rühren über Nacht bei RT wird mit Essigsäure versetzt, bis der pH-Wert etwa zwei bis drei beträgt (angefeuchtetes pH-Papier verwenden). Die Mischung wird unter starkem Rühren in einen Liter deionisiertes Wasser eingetragen.

Der ausfallende Feststoff wird separiert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird aus einer Lösung in Chloroform an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Cyclohexan).

Ausbeute: 3.43 g (15.4 mmol, 39 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[45-46, 48]

7.2.3.2 Synthese von 2-Methoxy-6-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonsäure (**13**)

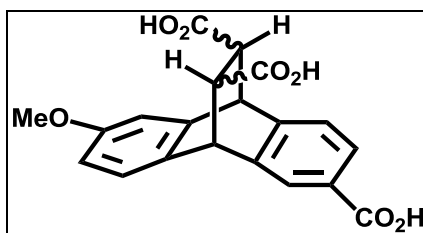


7.80 g (35.1 mmol) Anthracen **10** sowie 8.15 g (70.2 mmol, 2 eq) Fumarsäure werden in einer Mischung von 230 mL Dioxan und 2.30 mL Wasser suspendiert, entgast und unter Argonatmosphäre fünf Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Petrolether : Toluol – 1 : 1) zeigt sehr wenig Umsatz, in der Folge werden erneut 8.15 g (70.2 mmol, 2 eq) Fumarsäure zugesetzt. Man erhitzt weitere acht Tage unter Rückfluss, es ist aber immer noch eine wesentliche Menge Edukt vorhanden. Man gibt nochmals 5.00 g (43.0 mmol, 1.2 eq) Fumarsäure zur Reaktionsmischung und erhitzt weitere 24 h unter Rückfluss. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und nimmt den Rückstand mit 150 mL Chloroform auf. Die Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit weiteren 150 mL Chloroform nachgewaschen. Die vereinten organischen Filtrate werden dreimal mit jeweils 200 mL einer 10%igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung extrahiert und die vereinten wässrigen Extrakte mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 150 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält das Produkt als erstarrtes, bräunliches Öl.

Ausbeute: 10.2 g (30.1 mmol, 86 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[46]

7.2.3.3 Synthese von 6-Methoxy-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-2,11,12-tricarbonsäure (**14**)

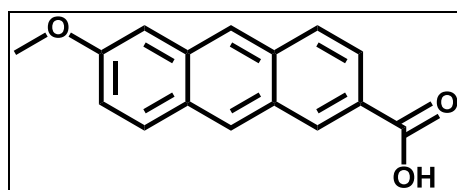


10.2 g (30.1 mmol) des fumarsäuregeschützten Anthracenderivats **13** werden in 300 mL 0.5 N wässriger Natriumhydroxidlösung gelöst und auf 60 °C erwärmt. 11.1 g (70.3 mmol, 2.5 eq) Kaliumpermanganat werden in fünf gleichmäßigen Portionen im Abstand von 15 min zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 12 h auf 70 °C erhitzt, wobei wegen einer möglichen Überoxidation die Temperatur 80 °C nicht übersteigen darf. Man lässt abkühlen und quencht die Reaktion durch Zugabe von Ethanol. Nach Zugabe von 70.0 mL einer 40%igen Natriumhydrogensulfid-Lösung lässt man 1 h rühren, wobei die erhaltene Mischung gelblich und trüb ist. Man säuert mit konzentrierter Salzsäure an, wobei sich eine gelartige Substanz absetzt. Es folgt die viermalige Extraktion mit jeweils 200 mL Diethylether, die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wird als erstarrtes, gelbliches Öl erhalten, welches entsprechend den NMR-Daten noch ca. 10 % Edukt enthält.

Ausbeute: 9.13 g (< 24.8 mmol, < 83 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[46]

7.2.3.4 Synthese von 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**15**)



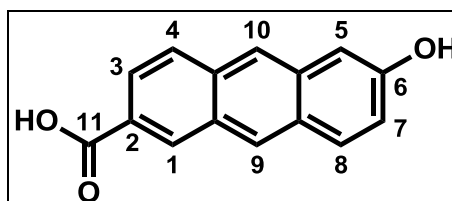
1.02 g (2.77 mmol) der Tricarbonsäure **14** werden in 10 mL Diphenylether suspendiert, entgast und unter Stickstoffatmosphäre 1.5 h auf 258 °C erhitzt, wobei sich Fumarsäure in farblosen Nadeln an der oberen Kolbenwand sowie im Rückflusskühler abscheidet. Man lässt abkühlen, kühlt anschließend mit Eis/Wasser, wobei die produktthaltige Mischung erstarrt und entfernt die Fumarsäure. Die Mischung wird erneut erwärmt und mit Petrolether

versetzt. Der ausfallende gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit reichlich Petrolether, Tetrachlormethan und Ethylacetat gewaschen. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 434 mg (172 mmol, 62 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[46]

7.2.3.5 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure (**16**)



Weg A

600 mg (2.40 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**15**) werden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 120 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Man kühlt auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und gibt tropfenweise 350 μL (902 mg, 3.60 mmol, 1.5 eq) Bortribromid gelöst in ca. 20 mL trockenem Dichlormethan über 1 h hinzu. Man lässt über Nacht unter Rühren auf RT erwärmen und versetzt mit 1 mL Wasser. Nach 1 h wird die organische Phase zweimal mit 100 mL und einmal mit 50 mL einer wässrigen 10%igen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die vereinten wässrigen Extrakte werden mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und fünfmal mit jeweils 150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff als Rohprodukt.

Ausbeute: 620 mg ($< 2.40\text{ mmol}$, $< 100\%$)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[50]

Weg B

1.46 g (5.80 mmol) 6-Methoxy-2-anthracencarbonsäure (**15**) werden 5 h in einer Mischung von 146 mL Essigsäure und 73.0 mL Bromwasserstoffsäure (48 % in Wasser) unter Argonatmosphäre und Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan : Methanol – 9 : 1) verfolgt. Man lässt auf RT abkühlen und gießt auf 400 mL Eiswasser. Der ausfallende Feststoff wird durch Filtration isoliert. Das erhaltene Produkt enthält minimale Verunreinigungen und wird ohne weitere Aufarbeitung in der folgenden Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 1.35 g (< 5.71 mmol, < 98 %)

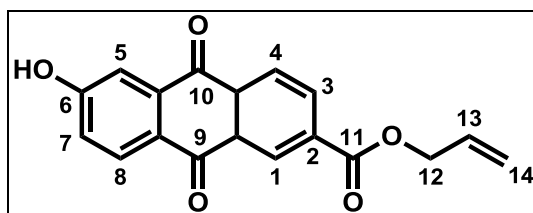
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur,^[58] die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[33b]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm] = 7.21 (dd, ³J_{H-7,H-8} = 9.0 Hz, ⁴J_{H-7,H-5} = 2.4 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.26 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 7.85 (dd, ³J_{H-3,H-4} = 8.8 Hz, ⁴J_{H-3,H-1} = 1.6 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 8.18 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-4, H-8), 8.33 (bs, CH_{arom.}, 1 H, H-9), 8.66 (bs, CH_{arom.}, 1 H, H-10), 8.70 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-1), 10.09 (-OH), 12.93 (-CO₂H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ [ppm] = 106.6 (C-7), 121.0 (C-5), 122.8 (C-9), 124.1 (C-3), 126.1, 127.6 (C_q), 127.7 (C-8), 128.0 (C_q), 128.5 (C-10), 130.3 (C-4), 131.9 (C-1), 132.6 (C_q), 134.4 (C_q), 155.9 (C-6), 167.5 (C-11).

7.3 Synthese der Wiederholungseinheiten

7.3.1 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (**W1**)



900 mg (angen. 3.30 mmol) rohes Anthrachinonderivat **12** werden in ca. 50 mL wasserfreiem DMF gelöst und mit 380 mg (3.80 mmol, 1.15 eq) Kaliumhydrogencarbonat und 604 mg (0.43 mL, 5.00 mmol, 1.5 eq angenommen) Allylbromid versetzt. Man lässt 5 h bei 40 °C rühren und gibt Wasser hinzu. Nach fünfmaliger Extraktion mit jeweils 75 mL Ethylacetat werden die vereinten organischen Extrakte einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- sowie dreimal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat : Methanol – 4 : 1 : 0.15), wobei ein orange-farbener Feststoff erhalten wird.

Zur Rückgewinnung des Edukts wird die tiefrote wässrige Phase angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert (dreimal mit jeweils 100 mL). Die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand von 590 mg, welcher nochmals mit Allylbromid umgesetzt werden kann.

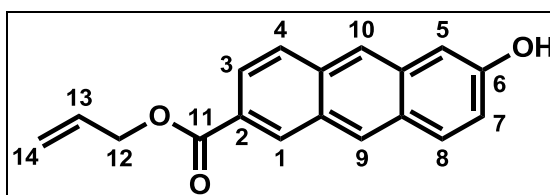
Ausbeute: 320 mg (1.03 mmol, 31 %)

Die Synthese wurde angelehnt an die Literatur durchgeführt.^[42]

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400 MHz) δ [ppm] = 4.93 (ddd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-12), 5.33 (ddt, $^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.46$ Hz, $^2J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-14_{cis}), 5.42 (ddt, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{H-14trans,H-12}} = 1.6$ Hz, $^2J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.5$ Hz, 1 H, H-14_{trans}), 6.14 (ddt, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-14cis}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 5.7$ Hz, 1 H, H-13), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.6$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.6 (dd, $^3J_{\text{H-5,H-7}} = 2.6$ Hz, $^4J_{\text{H-5,H-8}} = 0.3$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 8.22 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H-8,H-5}} = 0.3$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-8), 8.36 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-4,H-1}} = 0.6$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-4), 8.45 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.8$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 8.83 (dd, $^3J_{\text{H-1,H-3}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{H-1,H-4}} = 0.6$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-1), 9.85 (bs, 1 H, -OH).

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz) δ [ppm] = 68.8 (C-12); 115.3 (C-5), 120.8 (C-14), 124.5 (C-7); 129.1(C_q); 130.1, 130.5 (C-1, C-4); 132.9 (C-8), 135.2 (C-13), 136.7 (C-3); 136.8, 139.2, 138.6, 137.9 (C_q); 165.9, 167.2 (C-6, C-11); 183.4, 185.0 (C-9, C-10).

7.3.2 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäureallylester (W2)



620 mg (angen. 2.6 mmol) des über Weg A erhaltenen, rohen Anthracenderivats **16** werden in ca. 50 mL Dimethylformamid gelöst und mit 300 mg (3.00 mmol, 1.15 eq) Kaliumhydrogencarbonat und 320 μ L (440 mg, 3.64 mmol, 1.5 eq) Allylbromid versetzt. Man lässt 4 h bei 40 °C rühren und gibt Wasser hinzu. Die Reaktionsmischung wird viermal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Extrakte einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (gesättigt) und zweimal mit Natriumchlorid-Lösung (gesättigt) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat : Chloroform – 8 : 1 : 1). Man erhält Anthracenderivat **25** als hellgelben Feststoff.

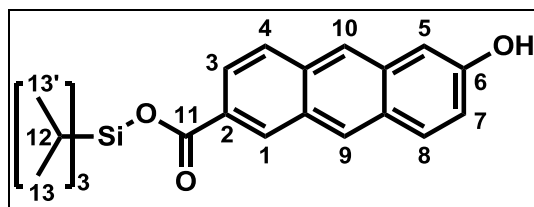
Ausbeute: 310 mg (1.11 mmol, < 43 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 4.91 (ddd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-12), 5.31 (ddt, $^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.4$ Hz, $^4J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-14_{cis}), 5.49 (ddt, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.2$ Hz, $^4J_{\text{H-14trans,H-12}} = 1.6$ Hz,

$^4J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, H-14_{trans}), 6.15 (ddt, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-12,H-14cis}} = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 5.7 \text{ Hz}$, 1 H, H-13), 7.19 (dd, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, $^4J = 2.4 \text{ Hz}$, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.27 (d, $^4J = 2.0 \text{ Hz}$, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 7.96 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-3, H-4), 8.00 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$, CH_{arom.}, 2 H, H-8), 8.23 (ps, CH_{arom.}, 1 H, H-9), 8.50 (ps, CH_{arom.}, 1 H, H-10), 8.79 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 65.7 (CH_{2,Allyl}, C-12), 107.7 (C_t, C-5), 118.3 (CH_{2,Allyl}, C-14), 119.9 (C_t, C-7), 123.7 (C_t, C-9), 124.4 (C_t, C-8), 126.03 (C_q, C-2), 127.9 (C_t, C-3), 128.5 (C_q), 128.9 (C_t, C-10), 129.0 (C_q), 130.8 (C_t, C-4), 132.4 (CH_{Allyl}, C-13), 132.6 (C_t, C-1), 133.3 (C_q), 134.3 (C_q), 148.5 (C_q, C=O, C-6), 166.5 (C_q, C=O, C-11).

7.3.3 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(triisopropyl)silylester (**W3**)



946 mg (angen. 3.45 mmol) der auf Weg A erhaltenen rohen Anthracencarbonsäure **16** werden in 25 mL trockenem DMF gelöst und portionsweise mit insgesamt 2.33 g (34.2 mmol, ca. 10 eq) Imidazol und 3.74 mL (3.40 g, 17.6 mmol, ca. 5 eq) Chlortriisopropylsilan versetzt. Die Zugabe erfolgt unter stetiger Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan : Methanol – 9 : 1). Sobald die Bildung des zweifach substituierten Edukts festgestellt werden kann, wird die Reaktion durch Versetzen der Reaktionsmischung mit halbgesättigter Kochsalzlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte dreimal mit halbgesättigter und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel unter reduziertem Druck. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch zweimalige Säulenchromatographie (Laufmittel Dichlormethan : Hexan – 3 : 1 → Dichlormethan). Das Produkt wird als zähes, braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 237 mg (600 μmol , min. 17 %)

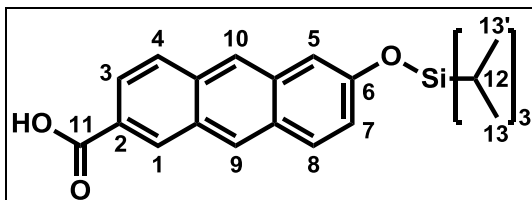
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 1.20 (m, 18 H, H-13, H-13'), 1.49 (m, 3 H, H-12), 7.18 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.1 \text{ Hz}$, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.25 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-5),

7.91 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-4, H-8), 7.98 (dd, ³J_{H-3,H-4} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-3,H-1} = 1.5 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 8.16 (bs, CH_{arom.}, 1 H, H-9), 8.45 (bs, CH_{arom.}, 1 H, H-10), 8.75 (bs, CH_{arom.}, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 12.2 (CH_{Silyl}, C-12), 17.9 (CH_{3,Silyl}, C-13, C-13'), 107.6 (C_t, C-5), 120.1 (C_t, C-7), 123.5 (C_t, C-9), 124.9 (C_t, C-3), 127.1, 127.7 (C_t, C-4), 128.3 (C_q), 128.86 (C_t, C-10), 128.92 (C_q), 130.6 (C_t, C-8), 133.1 (C_t, C-1), 133.3 (C_q), 134.4 (C_q), 154.4 (C_q, C-6), 166.7 (C_q, C-11).

7.3.4 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure(9*H*-9-fluorenyl)-methylester (**W4**)

7.3.4.1 Synthese von 6-(Triisopropyl)silyloxy-2-anthracencarbonsäure (**24**)



Synthese von 6-(Triisopropyl)silyloxy-2-anthracencarbonsäure(triisopropyl)silylester (**23**)

1.36 g (5.71 mmol) Anthracencarbonsäure **16** erhalten auf Weg B werden in 50 mL DMF gelöst und mit 1.55 g (22.8 mmol, 4 eq) Imidazol versetzt. Nach vollständiger Lösung der Feststoffe werden 3.63 mL (3.30 g, 3 eq) Chlortriisopropylsilan zugetropft und man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) auf Vollständigkeit überprüft und die Reaktionsmischung mit 300 mL Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit halbgesättigter und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der folgenden Stufe eingesetzt.

Synthese von 6-(Triisopropyl)silyloxy-2-anthracencarbonsäure (**24**)

Das Rohprodukt **23** wird in 20 mL THF aufgenommen und mit dem gleichen Volumen 0.5 N Salzsäure versetzt. Man lässt über Nacht rühren und prüft mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) den Reaktionsfortschritt. Die Reaktion wird durch Eintragen in 400 mL eiskaltes Hexan abgebrochen und über Nacht bei -18 °C gekühlt. Das Produkt scheidet sich in gelben Kristallen ab, welche durch Filtration isoliert werden. Man engt die Mutterlauge ein, kühlt nochmals und isoliert die zweite

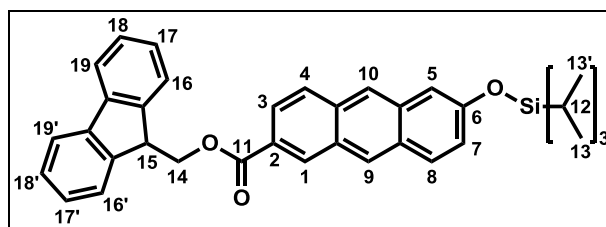
Fraktion gelber Kristalle. Der gesamte erhaltene Feststoff wird mit reichlich kaltem Hexan nachgewaschen.

Ausbeute: 1.80 g (4.56 mmol, 80 % über zwei Stufen)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.12 (m, 18 H, H-13, H-13'), 1.37 (m, 1 H, H-12), 7.23 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.43 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 7.89 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 8.05, 8.08 (2d, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-4, H-8), 8.48 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.73, (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-1, H-10), 13.00 ($-\text{CO}_2\text{H}$).

Weitere NMR-Daten wurden aufgrund der Spaltung des Silylethers in der NMR-Probe nicht erhalten.

7.3.4.2 Synthese von 6-(Triisopropyl)silyloxy-2-anthracencarbonsäure-((9H)-9-fluorenyl)-methylester (**25**)



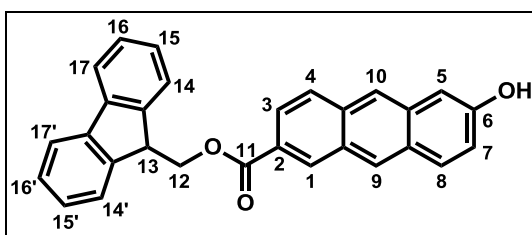
1.80 g (4.56 mmol) Anthracencarbonsäure **24** werden in 100 mL Dichlormethan aufgeschlämmt und mit 984 mg (5.01 mmol, 1.1 eq) (9H-9-Fluorenyl)methanol, 1.03 g (5.01 mmol, 1.1 eq) DCC und 537 mg (1.82 mmol, 0.4 eq) DPTS versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1) geprüft. Nach zwei Wochen ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel der Reaktionsmischung wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Dichlormethan – 7 : 3) und das Produkt wird leicht verunreinigt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.52 g (4.39 mmol, 96 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.17 (m, 18 H, H-13, H-13'), 1.37 (m, 3 H, H-12), 4.47 (t, $^3J_{\text{H-15,H-14}} = 7.2$ Hz, 1 H, H-15), 4.69 (d, $^3J_{\text{H-14,H-15}} = 7.2$ Hz, 2 H, H-14), 7.22 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.33–7.37 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-5, H-17, H-17'), 7.44 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.73 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-16, H-16'), 7.82 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-19, H-19'), 7.97 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 7.98 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-4), 8.27 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.52 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.82 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 12.8 (CH_{Silyl} , C-12), 18.0 ($\text{CH}_{3,\text{Silyl}}$, C-13, C-13'), 47.1 ($\text{CH}_{\text{Fluorenyl}}$, C-15), 67.2 ($\text{CH}_{2,\text{Fluorenyl}}$, C-14), 112.8 (C-5), 120.1 (C-19, C-19'), 124.04, 124.08, 124.1 (C-3, C-7, C-9), 125.2 (C-16, C-16'), 125.9 (C_q , C-2), 127.2 (C-17, C17'), 127.8 (C-18, C18'), 128.1 (C_t , C-4), 128.7 (C-10), 129.1 (2 C_q), 130.1 (C-8), 132.7 (C-1), 133.1 (C_q), 134.6 (C_q), 141.4 (C_q), 143.9 (C_q), 154.5 (C_q , C-6), 166.8 (C_q , C=O, C-11).

7.3.4.3 Synthese von 6-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure-(9H-9-fluorenyl)methylester (W4)



2.52 g (max. 4.39 mmol) der Vorstufe **25** aus der vorhergehenden Reaktion werden in 50 mL THF aufgenommen und mit 1.00 mL (16.7 mmol, ca. 4 eq) Essigsäure versetzt. Man tropft eine Lösung von 2.35 g TBAF in 20 mL THF zu und lässt 30 min bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) auf Vollständigkeit geprüft und mit halbgesättigter Ammoniumchloridlösung gequenchet. Die wässrige Mischung wird viermal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Extrakte mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Eine säulenchromatographische Trennung war aufgrund schlechter Löslichkeit nicht erfolgreich. Durch Spülen der Säule mit ca. 2.00 L THF und anschließender Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck zurückgewonnenes Produkt wird in Ethylacetat aufgenommen, abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Nach dem Trocknen liegt das saubere Produkt als gelber Feststoff vor.

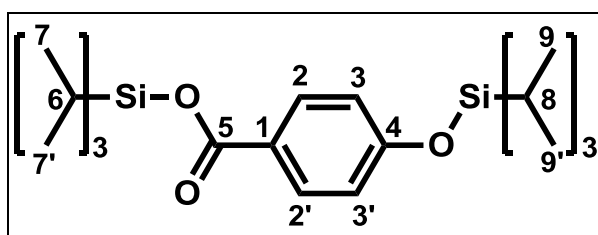
Ausbeute: 1.54 g (3.58 mmol, min. 82 %)

^1H -NMR (Aceton- d_6 , 400 MHz) δ [ppm] = 4.53 (t, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 6.8$ Hz, 1 H, H-13), 4.74 (d, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 6.8$ Hz, 2 H, H-12), 7.29 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H-7,H-5}} = 2.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.35–7.39 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-5, H-15, H-15'), 7.43–7.47 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-16, H-16'), 7.82 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-13, H-13'), 7.91–7.94 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-3, H-14, H-14'), 8.05 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.08 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.34 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.67 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.78 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1), 9.00 (s, 1 H, -OH).

^{13}C -NMR (Aceton- d_6 , 100 MHz) δ [ppm] = 47.9 ($\text{CH}_{\text{Fluorenyl}}$, C-13), 67.5 ($\text{CH}_{2,\text{Fluorenyl}}$, C-12), 107.8 (C-5), 121.0 (C-17, C-17'), 121.8 (C-7), 124.2 (C-9), 124.7 (C-3), 126.1 (C-14, C-14'), 126.6 (C_q , C-2), 128.1 (C-15, C-15'), 128.7 (C-16, C-16'), 128.9 (C-4), 129.3 (C_q), 129.6 (C_q), 129.8 (C-10), 131.4 (C-8), 133.2 (C-1), 134.2 (C_q), 136.0 (C_q), 142.3 (2 C_q), 145.1 (2 C_q), 156.9 (C_q , C-OH, C-6), 166.9 (C_q , C=O, C-11).

7.3.5 Synthese von 4-Hydroxybenzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (W5)

7.3.5.1 Synthese von 4-(Triisopropyl)silyloxybenzoesäure(triisopropyl)silylester (27)



2.00 g (14.5 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure (**26**) werden in 50 mL DMF gelöst und mit 5.55 mL (5.55 g, 63.7 mmol, 4.4 eq) Morpholin versetzt. Anschließend tropft man 6.76 mL (6.14 g, 31.8 mmol, 2.2 eq) Chlortriisopropylsilan zu. Man lässt über Nacht rühren und prüft mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) auf vollständigen Umsatz. Die Reaktionsmischung wird mit ca. 200 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 1 N Salzsäure, dreimal mit halbgesättigter und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Dichlormethan – 7 : 3). Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

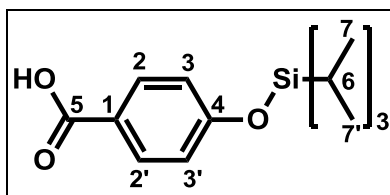
Ausbeute: 5.94 g (13.2 mmol, 91 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[108] Die Verbindung ist bekannt, wurde aber auf anderem Weg erhalten und nicht charakterisiert.^[109]

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.11, 1.14 (2m, 36 H, H-7, H-7', H-8, H-8'), 1.28, 1.41 (2m, 6 H, H-6, H-8), 6.89 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-3'), 7.85 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2').

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = -4.04 (Si), 12.1, 12.7 (C-6, C-8), 17.87, 17.91 (C-7, C-7', C-9, C-9'), 119.5 (C_t , C-3, C-3'), 124.2 (C_q , C-1), 132.1 (C_t , C-2, C-2'), 160.5 (C_q , C-4), 166.1 (C_q , C=O, C-5).

7.3.5.2 Synthese von 4-(Triisopropyl)silyloxybenzoesäure (**28**)



5.94 g (13.2 mmol) des doppelt silylgeschützten Benzoesäurederivats (**27**) werden in 200 mL THF gelöst und mit 270 mL einer Mischung von Essigsäure und Wasser im Verhältnis 3 : 1 versetzt. Nach 48 h zeigt die Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) kein Edukt mehr. Man gießt auf 400 mL Eiswasser und extrahiert die wässrige Mischung viermal mit jeweils 150 mL Ethylacetat. Die vereinten organischen Extrakte werden dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt enthält (Triisopropyl)silanol, wird jedoch ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 5.81 g (< 13.2 mmol, < 100 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[110] Die Verbindung ist bekannt, wurde aber auf anderem Weg erhalten und nicht charakterisiert.^[111]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 1.11 (m, 18 H, H-7, H-7'), 1.28 (m, 3 H, H-6), 6.92 (AA'BB', CH_{arom.}, 2 H, H-3, H-3'), 8.00 (AA'BB', CH_{arom.}, 2 H, H-2').

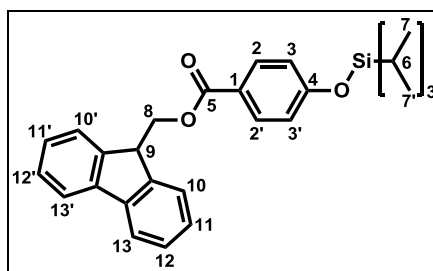
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 12.7 (C-6), 17.8 (C-7, C-7'), 119.8 (C-3, C-3'), 121.9 (C-1), 132.3 (C-2, C-2'), 161.2 (C-4), 171.4 (C-5).

(Triisopropyl)silanol:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 1.06 (m)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 12.3, 17.7.

7.3.5.3 Synthese von 4-(Triisopropyl)silyloxybenzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (**29**)



5.81 g (angen. 13.2 mmol) der rohen 4-(Triisopropyl)silyloxybenzoesäure (**28**) werden in 200 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.59 g (13.2 mmol, 1 eq) (9-Fluorenyl)methanol, 3.00 g

(14.5 mmol, 1.1 eq) DCC und 1.55 g (5.27 mmol, 0.4 eq) DPTS versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 40 : 1). Das Produkt wird leicht verunreinigt erhalten und in der nachfolgenden Stufe eingesetzt.

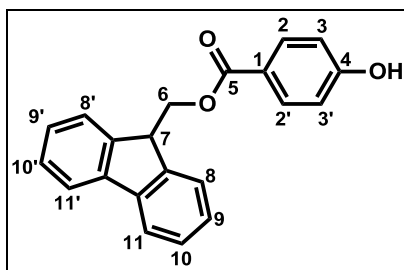
Ausbeute: 6.43 g (< 13.2 mmol)

Die Synthese erfolgte angelehnt an die Literatur.^[41]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 1.13 (m, 18 H, H-7, H-7'), 1.30 (m, 3 H, H-6), 4.37 (t, ³J_{H-9,H-8} = 7.2 Hz, 1 H, H-9), 4.58 (d, ³J_{H-8,H-9} = 7.2 Hz, 1 H, H-8), 6.95 (AA'BB', CH_{arom.}, 2 H, H-3, H-3'), 7.33 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-11, H-11'), 7.42 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-12, H-12'), 7.67 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-10, H-10'), 7.80 (m, CH_{arom.}, 2H, H-13, H-13'), 8.00 (AA'BB', CH_{arom.}, 2 H, H-2, H-2').

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 12.7 (C-6), 17.7 (C-7, C-7'), 47.1 (C-9), 66.8 (C-8), 119.8 (C_t, C-3, C-3'), 120.0 (C-13, C-13'), 122.8 (C_q, C-1), 125.1 (C-10, C-10'), 127.1 (C-11, C-11'), 127.8 (C-12, C-12'), 131.6 (C_t, C-2, C-2'), 141.3 (C_q), 144.0 (C_q), 160.7 (C_q, C-4), 166.3 (C_q, C-5).

7.3.5.4 Synthese von 4-Hydroxybenzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (**W5**)



6.43 g (angen. 13.6 mmol) des rohen silylgeschützten (9H-9-Fluorenyl)methylesters **29** werden in 50 mL THF gelöst und mit 2.50 mL (43.7 mmol, ca. 3.2 eq) Essigsäure versetzt. 4.29 g (13.6 mmol, 1 eq) TBAF werden in 20 mL THF gelöst und zugetropft. Die Vollständigkeit der Reaktion wird nach 30 min mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) geprüft. Die Reaktion wird durch Zugabe von halbgesättigter Ammoniumchloridlösung beendet und die wässrige Mischung viermal mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Ethylacetat – 20 : 0 → 19 : 1).

Ausbeute: 3.33 g (10.5 mmol, < 77 %)

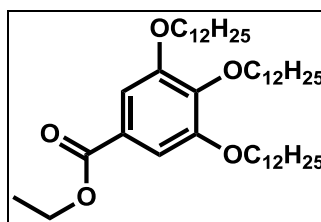
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 4.37 (t, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 7.3$ Hz, 1 H, H-7), 4.58 (d, $^3J_{\text{H-6,H-7}} = 7.3$ Hz, 2 H, H-6), 6.98 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-3'), 7.32 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9, H-9'), 7.41 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10, H-10'), 7.65 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-8, H-8'), 7.79 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-11, H-11'), 8.00 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 47.0 ($\text{CH}_{\text{Fluorenyl}}$, C-7), 66.8 ($\text{CH}_{2,\text{Fluorenyl}}$, C-6), 115.5 (C_t , C-3, C-3'), 120.0 (C-11, C-11'), 122.3 (C_q , C-1), 125.1 (C-8, C-8'), 127.1 (C-9, C-9'), 127.8 (C-10, C-10'), 131.9 (C_t , C-2, C-2'), 141.3 (2 C_q), 143.9 (2 C_q), 160.5 (C_q , C-4), 166.3 (C_q , C-5).

7.4 Synthese der Kopfgruppen

7.4.1 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäure (KG1)

7.4.1.1 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäureethylester (31)

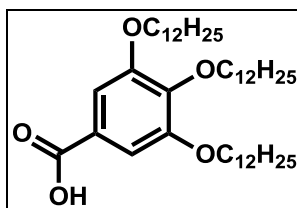


10.0 g (50.5 mmol) Gallussäureethylester (**30**) werden in 100 mL DMF gelöst und mit 46.5 (337 mmol, 6.6 eq) feingepulvertem Kaliumcarbonat versetzt. Zur Suspension gibt man 40.7 mL (41.9 g, 168 mmol, 3.3 eq) 1-Bromdodecan. Zunächst lässt man über Nacht rühren und prüft den Fortschritt der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Man erhitzt für 2 h auf 70 °C und weitere 3 h auf 50 °C, dann ist die Reaktion beendet. Man gießt unter Rühren auf Eiswasser und separiert den Niederschlag. Der Feststoff wird zweimal aus Aceton umkristallisiert. Man erhält das saubere Produkt als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 25.2 g (35.8 mmol, 71 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur,^[67] die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[112]

7.4.1.2 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäure (KG1)



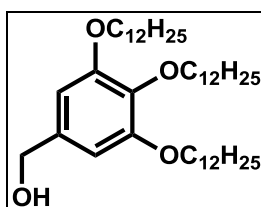
25.2 g (35.8 mmol) des Esters **31** werden in einer Mischung von 200 mL Dioxan und 40 mL Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 5.67 g (101 mmol, ca. 3 eq) Kaliumhydroxid lässt man 2 h unter Rückfluss sieden und prüft den Fortschritt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Nach weiteren 5 h ist die Reaktion beendet und man säuert mit konzentrierter Salzsäure an, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 23.8 g (35.3 mmol, 99 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[67]

7.4.2 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzylchlorid (KG2)

7.4.2.1 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzylalkohol (32)

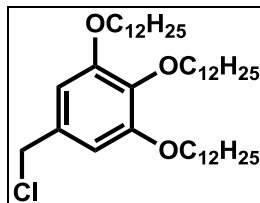


260 mg (6.85 mmol, 0.5 eq) Lithiumaluminiumhydrid werden unter Stickstoffatmosphäre in 50 mL wasserfreiem THF aufgeschlämmt. 9.63 g (13.7 mmol) des Esters **31** werden in 60 mL wasserfreiem THF gelöst und unter Eiskühlung zugetropft. Man lässt 4 h rühren und gibt erneut 260 mg (6.85 mmol, 0.5 eq) Lithiumaluminiumhydrid hinzu. Man lässt eine weitere Stunde rühren und quencht durch tropfenweise Zugabe von Eiswasser. Nach Stehenlassen über Nacht säuert man mit 10%iger Schwefelsäure an und extrahiert viermal mit jeweils 50 mL Diethylether. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration unter reduziertem Druck entfernt.

Ausbeute: 8.40 g (12.7 mmol, 93 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[68a]

7.4.2.2 Synthese von 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzylchlorid (KG2)



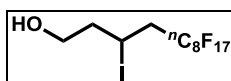
8.40 g (12.7 mmol) des Benzylalkohols **32** werden in 200 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und mit 1.40 mL (2.27 g, 19.7 mmol, 1.5 eq) Thionylchlorid sowie 10 Tropfen DMF versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat - 4 : 1) überprüft. Nach 1 h wird mit 30 mL 10 %iger Natriumhydrogensulfidlösung und 30 mL Wasser versetzt und kräftig gerührt. Nach Trennung der Phasen extrahiert man die wässrige dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan. Die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 8.10 g (11.9 mmol, 94 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[68b]

7.4.3 Synthese von 3,4,5-Tris[(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H)-perfluordodecyloxy]benzoesäure (KG3)

7.4.3.1 Synthese von (1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H)-Perfluordodecan-1-ol (**35**)^[69a]

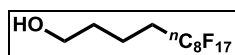


25.0 g (45.8 mmol) ⁿPerfluorooctylidiodid **34** und 4.00 g (55.8 mmol) 3-Buten-1-ol **33** werden gemischt und entgast. Unter Stickstoffatmosphäre werden 370 mg (2.25 mmol) AIBN zugegeben und die Mischung auf 76 °C erhitzt. Nach 2 h erfolgt eine weitere Zugabe von 400 g (2.44 mmol) AIBN und man erhitzt weitere 3 h auf 75-80 °C. Man lässt abkühlen und extrahiert die feste Masse mit 500 mL heißem Hexan. Nach Filtration und zweimaligem Nachwaschen des Filterkuchens mit heißem Lösungsmittel lässt man das Filtrat abkühlen und separiert den ausfallenden Feststoff. Anschließend wird in zwei Durchgängen das Filtrat

reduziert (100 mL bzw. 50 mL), abgekühlt und filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 23.9 g (38.7 mmol, 84 %)

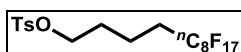
7.4.3.2 Synthese von (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*)-Perfluordodecan-1-ol (**36**)^[69b]



5.93 g (156 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem THF aufgeschlämmt. 23.9 g (38.7 mmol) des Alkohols **35** werden in 120 mL wasserfreiem THF gelöst und zur Suspension zugetropft. Nach 1.5 h werden zur Verbesserung der Durchmischbarkeit 50 mL wasserfreies THF zur Suspension zugesetzt. Durch starke Schaumbildung beträgt die Dauer des Zutropfens insgesamt 3 h. Anschließend erhitzt man 30 min unter starkem Rühren auf 70 °C. Unter Eiskühlung und starkem Rühren werden sehr langsam 40 mL Wasser und anschließend 10 mL halbkonzentrierte Salzsäure zugetropft. Nach weiterer Zugabe 100 mL Wasser lässt man über Nacht rühren. Durch Zugabe von zweimal jeweils 40 mL einer 15%igen Natriumhydroxidlösung wird kein Niederschlag gebildet. Die Emulsion wird mit Ethanol versetzt, kann dadurch jedoch nicht gebrochen werden, sodass mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und die wässrige Phase viermal mit jeweils 150 mL Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration unter reduziertem Druck entfernt.

Ausbeute: 18.7 g (38.0 mmol, 98 %)

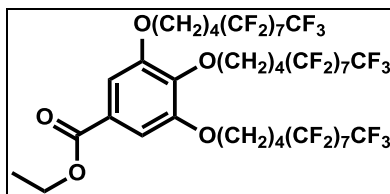
7.4.3.3 Synthese von (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*)-Perfluordodecyl-1-tosylat (**37**)^[27]



18.7 g (38 mmol) des Alkohols **36** werden in 200 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und mit 22.1 g (22.6 mL, 274 mmol) Pyridin und 8.76 g (46.0 mmol) Tosylchlorid versetzt. Man lässt 72 h rühren und versetzt mit Wasser. Man säuert leicht an und extrahiert fünfmal mit jeweils 100 mL Dichlormethan. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das bräunliche Rohprodukt wird aus 200 mL Methanol umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff. Die Mutterlauge wird eingengt und die spektroskopische Untersuchung zeigt eine Mischung von Edukt und Produkt, welche erneut eingesetzt wird.

Ausbeute: 6.41 g (9.92 mmol, 26 %)

7.4.3.4 Synthese von 3,4,5-[Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*)-perfluordodecyloxy]benzoesäureethylester (**38**)

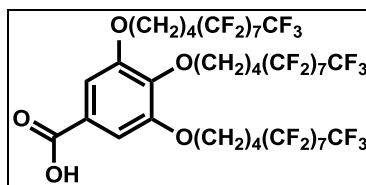


0.63 g (3.18 mmol) Gallussäureethylester und 6.25 g (9.67 mmol) des Tosylats **37** werden analog der Synthese von **31** (Abschnitt 7.4.1.1.) umgesetzt. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und die wässrige Mischung dreimal mit jeweils 150 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 4.48 g (2.83 mmol, 89 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[27]

7.4.3.5 Synthese von 3,4,5-[Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*)-perfluordodecyloxy]benzoesäure (**KG3**)



4.48 g (2.83 mmol) des Esters **38** werden mit 320 mg (5.7 mmol, ca. 2 eq) in einer Mischung von 100 mL Dioxan und 20 mL Wasser 4 h auf 100 °C erhitzt. Die Menge an Kaliumhydroxid wird verdoppelt und man erhitzt weitere 30 min auf 100 °C. Es scheidet sich ein Feststoff ab, welcher durch Wasserzugabe (20 mL) bzw. dann Ethanol (60 mL) nicht löst. Nach vollständigem Umsatz wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Man extrahiert mit einer Mischung von Dichlormethan und 1,1,2-Trichlortrifluorethan, bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach

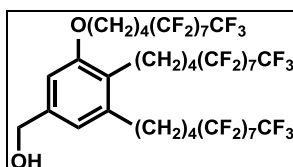
Filtration unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert, man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3.68 g (2.31 mmol, 82 %)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur, die spektroskopischen Daten stimmen überein.^[27]

7.4.4 Synthese von 3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyl- oxy)benzylchlorid (**KG4**)

7.4.4.1 Synthese von 3,4,5-Tris[(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluor)dodecyloxy]benzyl- alkohol (**39**)

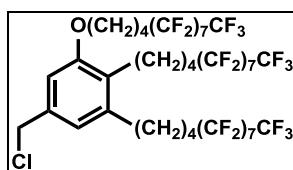


2.00 g (1.23 mmol) des Ethylesters **38** werden wie in Abschnitt 7.4.2.1 beschrieben zum Benzylalkohol umgesetzt.

Ausbeute: 1.70 g (1.10 mmol, 89 %)

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt,^[68a] die Verbindung ist bekannt.^[113]

7.4.4.2 Synthese von 3,4,5-Tris[(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluor)dodecyloxy]benzyl- chlorid (**KG4**)



1.70 g (1.10 mmol) des Benzylalkohols **39** werden umgesetzt wie in Abschnitt 7.4.2.2 beschrieben.

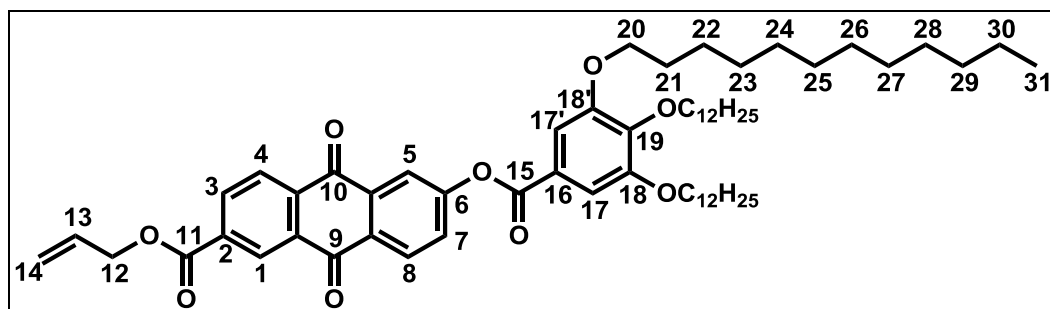
Ausbeute: 1.73 g (1.10 mmol, quant.)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur,^[68b] die Verbindung ist bekannt.^[114]

7.5 Synthese der Arme

7.5.1 Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (**A2**)

7.5.1.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (**40**)



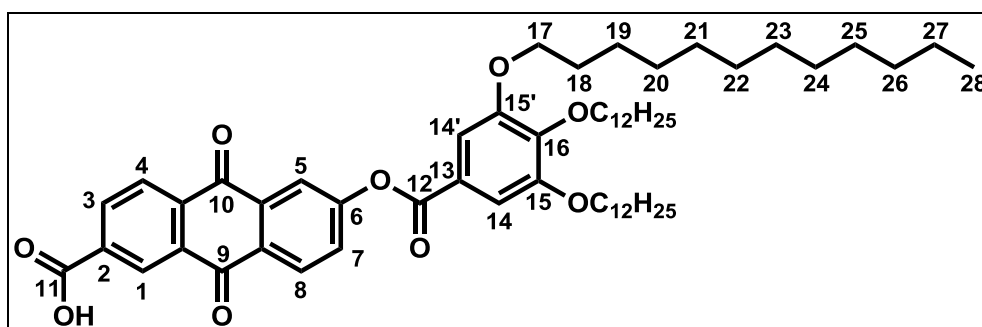
150 mg (483 μmol) Anthrachinonderivat **7** werden mit 360 mg (531 μmol) 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäure, 121 mg (586 μmol) DCC und 63.0 mg (21.0 μmol) DPTS in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Man lässt über Nacht rühren und engt die Reaktionsmischung ein. Vor der säulenchromatographischen Reinigung (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 8 : 1) wird das Rohprodukt im Laufmittel gelöst, zur Entfernung von DPTS, DCC sowie dem Harnstoffderivat filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisation aus ca. 50 mL Aceton erhält man einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 460 mg (477 μmol , 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-31), 1.26–1.54 (m, 54 H, CH_2), 1.74–1.88 (m, 6 H, CH_2), 4.06 (2t, 6 H, OCH_2 , H-20), 4.92 (ddd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-12), 5.36 (ddt, $^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.2$ Hz, 1 H, H-14_{cis}), 5.47 (ddt, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H-14trans,H-12}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-14_{trans}), 6.09 (ddt, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-14cis}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 5.8$ Hz, 1 H, H-13), 7.42 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-17, H-17'), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 8.15 (dd, $^3J_{\text{H-5,H-7}} = 0.32$ Hz, $^5J_{\text{H-5,H-8}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.40 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-4,H-1}} = 0.54$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.44 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.5$ Hz, $^5J_{\text{H-8,H-5}} = 0.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.46 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 8.99 (dd, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

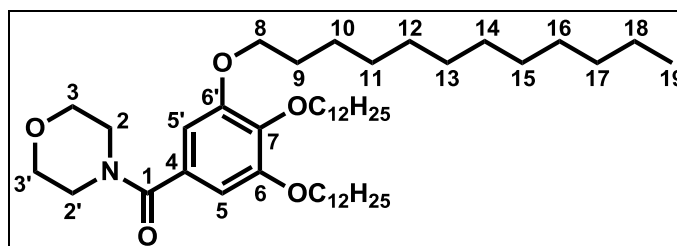
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-31), 22.7, 26.05, 26.08, 29.30, 29.35, 29.39, 29.56, 29.65, 29.72, 29.75, 30.36, 31.91, 31.93 (CH_2), 66.45 (OCH_2 ,_{Allyl}, C-12), 73.64 (OCH_2 ,_{meta}, C-20), 69.36 (OCH_2 ,_{para}, C-20), 108.8 (C-17, C-17'), 119.2 (CH_2 ,_{Allyl}, C-14), 120.5 (C_t , C-5), 122.8 (C_q), 127.7 (C_t , C-4), 128.1 (C_t , C-7), 128.8 (C_t , C-1), 129.6 (C_t , C-8), 131.0 (C_q), 131.6 (CH_{Allyl} , C-13), 133.5 (C_q), 134.6 (C_t , C-3), 135.12 (C_q), 135.4 (C_q), 136.1 (C_q), 143.6 (C-19), 153.1 (C-18, C-18'), 156.0 (C_q , C-6), 164.2, 164.6 (C_q , C-11, C-15), 181.3, 181.8 (C_q , C=O, C-9, C-10).

7.5.1.2 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (A2)



400 mg (414 μmol) Anthrachinonderivat **8** werden in 50 mL sauerstofffreiem THF gelöst und mit 47.8 mg (41.0 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt. Man tropft 360 mg (360 μL , 4.10 mmol) sauerstofffreies Morpholin zu und lässt über Nacht rühren. Die Reaktionsmischung wird trüb. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und versetzt mit Ethylacetat, bis die Lösung klar ist. Es wird dreimal mit 1N HCl_{aq} und jeweils einmal mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung (gesättigt) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen verbleiben 550 mg eines hellen, grünlichen Feststoffs, der durch Lösen in wenig heißem THF und Einspritzen in eiskaltes Methanol gereinigt wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass die beschriebene Umsetzung der Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums gemäß zu Morpholino(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)methanon **41** (siehe nachfolgende Abbildung) als Hauptprodukt geführt hat.

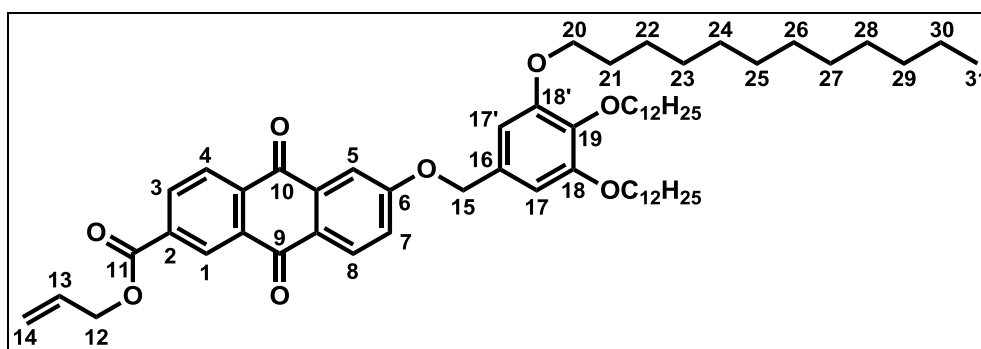
Ausbeute: 286 mg (384 μmol , 93 %)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-19); 1.26–1.45 (m, 54 H, CH_2); 1.67–1.84 (m, 6 H, CH_2); 3.30, 3.50 (2bs, 4 H, CH_2 ,_{Morpholin}, H-2, H-2', H-3, H-3'); 3.97 (2t, 6 H, OCH_2 , H-8); 6.54 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-5, H-5').

7.5.2 Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (**A3**)

7.5.2.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (**42**)



300 mg (973 μmol) des Anthrachinonderivats **7** werden mit Benzylchlorid **KG2** und 269 mg (1.95 mmol, 2 eq) feingepulvertem Kaliumcarbonat in 25 mL DMF 24 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Die Reaktionsmischung wird in Wasser gegeben und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden viermal mit halbgesättigter und einmal mit Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 39 : 1 \rightarrow 19 : 1) und aus Aceton umkristallisiert.

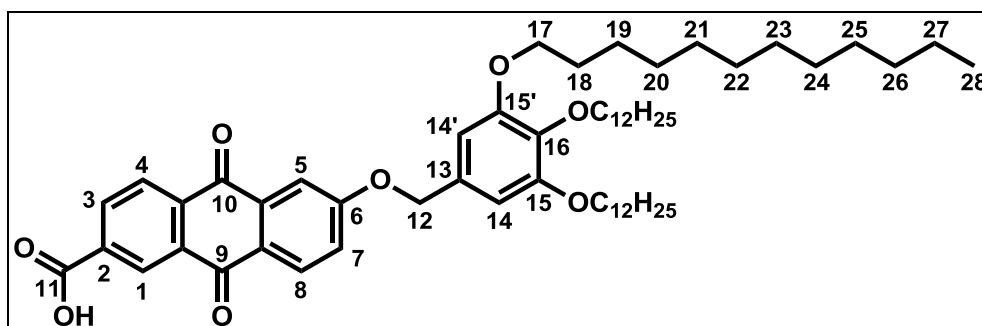
Ausbeute: 790 mg (830 μmol , 85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-31), 1.26–1.51 (m, 54 H, CH_2), 1.77 (m, 6 H, CH_2), 3.98 (2t, 6 H, OCH_2 , H-20), 4.90 (ddd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.3$ Hz, 2 H, H-12), 5.14 (s, 2 H, H-15), 5.35 (ddt,

$^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.3$ Hz, $^2J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.2$ Hz, 1 H, H-14_{cis}), 5.46 (ddt, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H-14trans,H-12}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-14_{trans}), 6.08 (ddt, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-14cis}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 5.8$ Hz, 1 H, H-13), 6.65 (s, CH_{arom.}, 2 H, H-17, H-17'), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.7$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.83 (d, $^5J_{\text{H-5,H-7}} = 2.7$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 8.30 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.7$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-8), 8.36 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.0$ Hz, $^5J_{\text{H-4,H-1}} = 0.5$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-4), 8.43 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.7$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 8.95 (dd, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH₃, C-31), 22.7, 26.05, 26.08, 29.30, 29.35, 29.39, 29.56, 29.65, 29.72, 29.75, 30.36, 31.91, 31.93 (CH₂), 66.5 (OCH₂,_{Allyl}, C-12), 69.4 (OCH₂,_{meta}, C-20), 71.1 (CH₂,_{Benzyl}, C-15), 73.6 (OCH₂,_{para}, C-20), 106.3 (C-17, C-17'), 111.2 (C_t, C-5), 119.1 (CH₂,_{Allyl}, C-14), 122.1 (C_t, C-7), 127.2 (C_q), 127.5 (C_t, C-4), 128.6 (C_t, C-1), 130.0 (C_t, C-8), 130.3 (C_q, C-16), 131.7 (CH_{Allyl}, C-13), 133.8 (C_q), 134.2 (C_t, C-3), 135.2, 135.4, 136.2 (C_q), 138.4 (C-19), 153.5 (C-18, C-18'), 163.7, 164.7 (C_q, C-6, C-11), 181.2, 182.6 (C_q, C=O, C-9, C-10).

7.5.2.2 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (A3)



1.05 g (1.10 mmol) des Anthrachinonderivats **42** werden in 50 mL THF gelöst, entgast und unter Stickstoffatmosphäre mit 128 mg (110 μmol , 0.1 eq) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt. Anschließend tropft man 960 μL (962 mg, 11.0 mmol, 10 eq) Morpholin zu. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Nach 30 min ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wird mit Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 1 N Salzsäure, je einmal mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man das Produkt.

Ausbeute: 930 mg (1.02 mmol, 93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-28), 1.26 – 1.33 (m, 48 H, CH_2), 1.47 (m, 6H, CH_2), 1.71 – 1.84 (m, 6H, CH_2), 3.98 (2t, 6 H, OCH_2 , H-17), 5.14 (s, 2H, H-12), 6.65 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.83 (d, $^4J_{\text{H-5,H-7}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.31 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.40 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-4,H-1}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.47 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 9.02 (dd, $^3J_{\text{H-1,H-3}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-28), 22.7, 26.11, 26.13, 29.36, 29.39, 29.41, 29.43, 29.61, 29.65, 29.70, 29.73, 29.75, 30.34, 31.92, 31.94 (CH_2), 69.2 (OCH_2 , meta, C-17), 71.1 (CH_2 , benzyl, C-12), 73.64 (OCH_2 , para, C-17), 106.3 (C_t , C-14, C-14'), 111.2 (C_t , C-5), 122.2 (C_t , C-7), 127.1 (C_q), 127.6 (C_t , C-4), 129.3 (C_t , C-1), 130.1 (C_t , C-8), 130.3 (C_q , C-13), 133.8 (C_q), 134.2 (C_q), 134.6 (C_t , C-3), 135.4 (C_q), 136.7 (C_q), 138.4 (C_q , C-16), 153.5 (C-15, C-15'), 163.7 (C_q , C-6), 169.6 (C_q , C=O, C-11), 181.0, 182.5 (C_q , C=O, C-9, C-10).

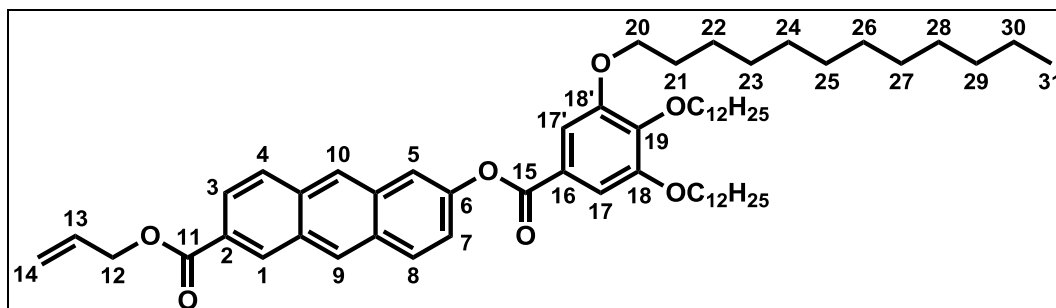
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 909.6 (96, $[\text{M-H}]^-$), 910.6 (100, $[\text{M}]^-$), 911.7 (44, $[\text{M}+1]^-$), 912.7 (16, $[\text{M}+2]^-$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2918 (vs, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2849 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1698 (s, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1674 (s, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1591 (vs, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8$: C 76.44 H 9.51 O 14.05, gefunden: C 75.22 H 9.41, berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 74.96 H 9.54 O 15.49.

7.5.1 Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracen-carbonsäure (**A4**) – Weg A

7.5.1.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracen-carbonsäureallylester (**46**)



100 mg (359 μmol) Anthracenderivat **W2** werden mit 288 mg (431 μmol , 1.2 eq) Benzooesäurederivat **KG1**, 97.8 mg (471 μmol , 1.1 eq_{Säure}) DCC und 50.7 mg (172 μmol ,

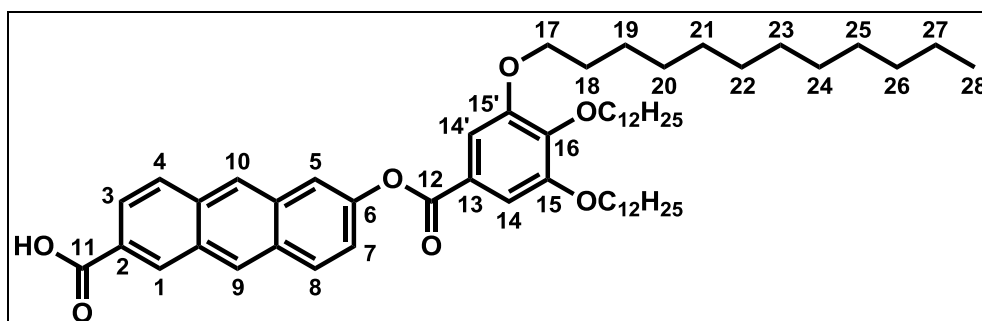
0.4 eq_{säure}) in 25 mL trockenem Dichlormethan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan : Ethylacetat : Chloroform – 86 : 4 : 10). Nach dem Umkristallisieren aus Aceton erhält man einen hellgelben Feststoff als Produkt.

Ausbeute: 312 mg (334 μ mol, 93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-31), 0.9–1.52 (m, 54 H, CH_2), 1.76–1.87 (m, 6 H, CH_2), 4.08 (2t, 6 H, OCH_2), 4.93 (ddd, 2 H, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.3$ Hz, H-12), 5.35 (ddt, 1 H, $^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.3$ Hz, H-14_{cis}), 5.49 (ddt, 1 H, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H-14cis,H-12}} = 1.5$ Hz, H-14_{trans}), 6.11 (ddt, 1 H, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H-13,H-14cis}} = 10.4$ Hz, $^4J_{\text{H-13,H-12}} = 5.7$ Hz, H-13), 7.19 (m, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H-7,H-5}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.47 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-17, H-17'), 7.84 (d, $^3J_{\text{H-5,H-7}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.04 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-4), 8.11 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.43 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.61 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.85 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-31), 22.68, 22.70, 26.1, 29.33, 29.36, 29.40, 29.58, 29.63, 29.66, 29.70, 29.73, 29.74, 29.76, 30.4, 31.92, 31.95 (CH_2), 65.8 (OCH_2 ,_{Allyl}, C-12), 69.4 (OCH_2 ,_{meta}), 73.6 (OCH_2 ,_{para}), 108.7 (C_t , C-17, C-17'), 118.2 (C_t , C-5), 118.4 (CH_2 ,_{Allyl}, C-14), 122.4 (C_t , C-7), 123.7 (C_q , C-16), 124.6 (C_t , C-3), 126.0 (C_t , C-9), 127.0 (C_q , C-2), 128.3 (C_t , C-4), 128.9 (C_t , C-10), 130.17 (C_q), 130.21 (C_t , C-8), 130.29 (C_q), 132.32 (CH_{Allyl} , C-13), 132.42 (C_t , C-1), 133.1 (C_q), 133.2 (C_q), 143.3 (C_q , C-19), 149.3 (C_q , C-6), 153.0 (C_t , C-18, C-18'), 165.1 (C_q , C=O, C-15), 166.3 (C_q , C=O, C-11).

7.5.1.2 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäure (**A4**)



312 mg (334 μ mol) **46** werden in ca. 80 mL THF gelöst, entgast und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Man versetzt mit 40.0 mg (35.0 μ mol, 0.1 eq) [Tetrakis(triphenylphosphin)]palladium(0) und tropft 300 μ L (344 μ mol, ca. 10 eq) entgastes und unter Stickstoff gesetztes Morpholin innerhalb von 5 min hinzu. Man lässt über Nacht

bei RT rühren und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit jeweils 100 mL 1N Salzsäure und jeweils einmal mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung (gesättigt) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert und **4** als hellgelber, in Lösung stark blau fluoreszierender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 230 mg (257 μ mol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (2t, 9 H, CH_3), 1.27–1.54 (m, 54 H, CH_2), 1.75–1.89 (m, 6 H, CH_2), 4.09 (2t, 6 H, OCH_2), 7.41 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.86 (d, $^4J_{\text{H-5,H-H7}} = 2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.07 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-4), 8.13 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.44 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.63 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.90 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-28), 22.69, 22.71, 26.09, 26.11, 29.34, 29.37, 29.41, 29.59, 29.65, 29.67, 29.71, 29.76, 30.38, 31.93, 31.96 (CH_2), 69.4 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$), 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$), 108.7 (C_t , C-14, C-14'), 118.2 (C_t , C-5), 122.6 (C_t , C-7), 123.7 (C_q , C-13), 124.5 (C_t , C-3), 126.0 (C_q , C-2), 126.1 (C_t , C-10), 128.4 (C_t , C-4), 129.2 (C_t , C-9), 130.16 (C_q), 130.21 (C_q), 130.3 (C_t , C-8), 133.3, 133.5 (C_q), 133.6 (C_t , C-1), 143.3 (C_q , C-16), 149.4 (C_q , C-6), 153.1 (C_q , C-15, C-15'), 165.2 (C_q , C=O, C-12), 171.1 (C_q , C=O, C-11).

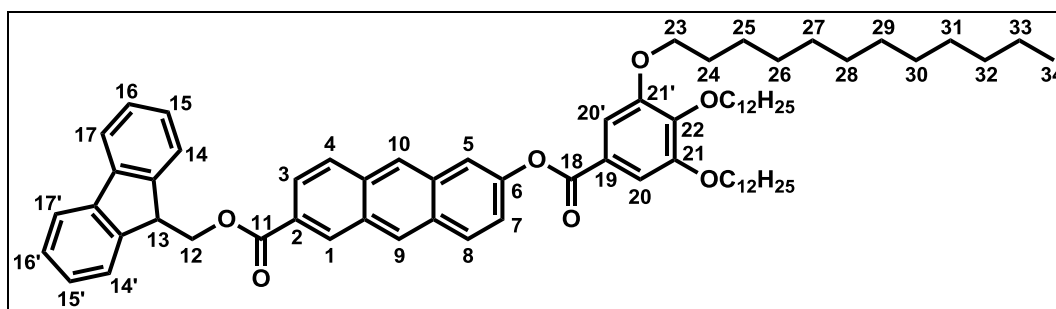
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 893.6 (100, $[\text{M-H}]^-$), 894.6 (63, $[\text{M}]^-$), 895.6 (24, $[\text{M}+1]^-$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2917 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2848 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1732 (s, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1684 (s, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Carbonsäuren).

EA berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_7$: C 77.81 H 9.68 O 12.51, gefunden: C 77.72 H 9.65.

7.5.1 Synthese von 6-[(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracen-carbonsäure (**A4**) – Weg B

7.5.1.1 Synthese von 6-(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzoyloxy)-2-anthracencarbonsäure-((9H)-fluoren-9-yl)methylester (**49**)



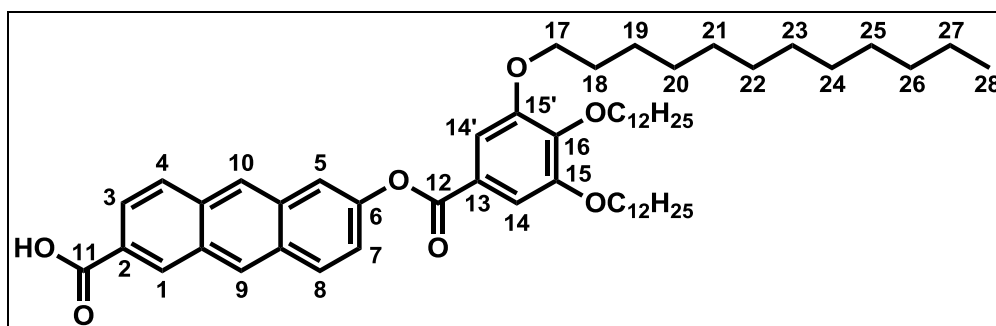
500 mg (1.20 mmol) des Anthracenderivats **W4** werden mit 810 mg Benzoesäurederivat **KG1**, 272 mg (1.32 mmol, 1.1 eq) DCC und 141 mg (480 μ mol, 0.4 eq) DPTS in 50 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach 72 h ist die Reaktion beendet und die Aufarbeitung erfolgt durch Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck, Aufnahme des festen Rückstands in Hexan und Filtration. Das Filtrat wird unter reduziertem Druck eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Dichlormethan – 1 : 1 \rightarrow 3 : 7) getrennt. Anschließend kristallisiert man aus Aceton um. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.27 g (1.19 mmol, 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (2t, 9 H, H-34), 1.27–1.42 (m, 48 H, CH_2), 1.47–1.55 (m, 6 H, H-25), 1.75–1.89 (m, 6 H, H-24), 4.09 (2t, 6 H, OCH_2 , H-23), 4.48 (t, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 7.2$ Hz, 1 H, H-13), 4.72 (d, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 7.2$ Hz, 2 H, H-13), 7.36 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-15, H-15'), 7.41 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.45 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-16, H-16'), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-20, H-20'), 7.74 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.83 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-17, H-17'), 7.86 (d, $^3J_{\text{H-5,H-7}} = 2.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.07 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-4), 8.13 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.45 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.64 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.86 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-34), 22.68, 22.70, 26.07, 26.10, 29.32, 29.36, 29.40, 29.58, 29.64, 29.66, 29.70, 29.74, 30.37, 31.92, 31.95 (CH_2), 47.1 ($\text{CH}_{\text{Fluorenyl}}$, C-13), 67.3 ($\text{CH}_2_{\text{Fluorenyl}}$, C-12), 69.3 (C_t , $\text{OCH}_2_{\text{meta}}$, C-23), 73.6 (C_t , $\text{OCH}_2_{\text{para}}$, C-23), 108.7 (C_t , C-20, C-20'), 118.2 (C_t , C-5), 120.1 (C_t , C-17, C-17'), 122.5 (C_t , H-7), 123.7 (C_q , C-19), 124.5 (C_t , C-3), 125.1 (C_t , C-14, C-14'), 126.0 (C_t , C-9), 126.9 (C_q , C-2), 127.2 (C_t , C-15, C-15'), 127.9 (C_t , C-16, C-16'), 128.5 (C_t , C-4), 129.0 (C_t , C-10), 130.20 (C_q), 130.23 (C_t , C-8), 130.29 (C_q), 132.5 (C_t , C-1), 133.1 (C_q), 133.3 (C_q), 141.4 ($\text{C}_q_{\text{Fluorenyl}}$), 143.3 (C_q , C-22), 143.9 ($\text{C}_q_{\text{Fluorenyl}}$), 149.3 (C_q , C-6), 153.0 (C_q , C-21, C-21'), 165.1 (C_q , C=O, C-18), 166.6 (C_q , C=O, C-11).

7.5.1.2 Synthese von 6-(3,4,5-Trisdodecyloxy)benzyloxy)-2-anthracencarbonsäure (A4)



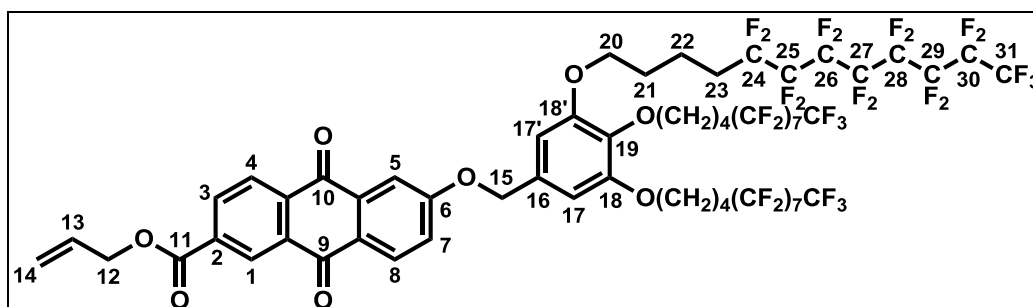
1.27 g (1.19 mmol) des (9-9-Fluorenyl)methylesters **49** werden in 45 mL Dichlormethan gelöst und mit 5 mL Piperidin versetzt. Die Reaktionskontrolle wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1) vorgenommen. Nach 30 min ist die Reaktion beendet und man versetzt mit ca. 150 mL Ethylacetat. Die organische Lösung wird mit ca. 200 mL 0.5 N Salzsäure, halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 858 mg (956 μ mol, 81 %)

Die Spektrendaten sind Weg A (7.5.1.2) zu entnehmen.

7.5.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluor-dodecyloxy)benzyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäure (A5)

7.5.1.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluor-dodecyloxy)benzyloxy]-2-anthrachinoncarbonsäureallylester (43)



266 mg (864 μ mol) des Anthrachinonderivats **W1** werden mit 1.38 g (864 μ mol, 1 eq) des Benzylchloridderivats **KG4** sowie 239 mg (1.73 mmol, 2 eq) feingepulvertem Kaliumcarbonat in 25 mL DMF bei 40 °C gerührt. Nach 5 d kann mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) keine eindeutige Aussage getroffen werden und man lässt weitere 3 d bei 60 °C rühren. Die Reaktionsmischung wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase dreimal mit

jeweils 150 mL Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Extrakte jeweils einmal mit halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird nach Adsorption auf Kieselgel aus Chloroform säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan → Dichlormethan : Ethylacetat – 9 : 1 → 4 : 1) gereinigt. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

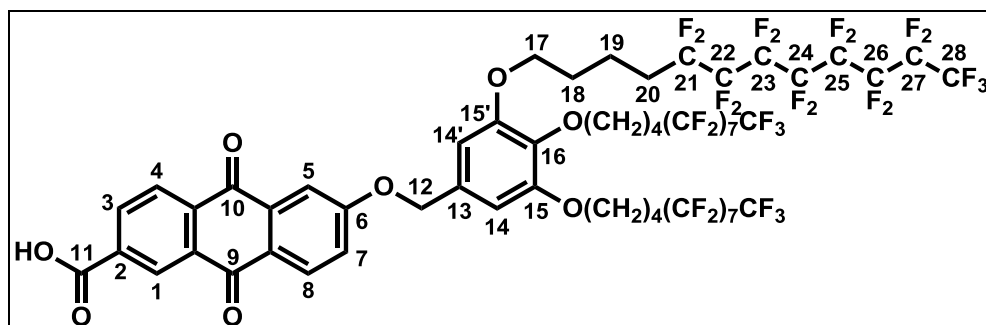
Ausbeute: 816 mg (575 μ mol, 67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.81-1.94 (m, CH_2 , 12 H), 2.07-2.24 (m, CH_2 , 6 H), 3.97 (m, OCH_2 , 2 H), 4.05 (m, OCH_2 , 4 H), 4.90 (ddd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14trans}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-14cis}} = 1.2$ Hz, 2 H, H-12), 5.16 (s, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, 2 H, H-15), 5.35 (ddt, $^3J_{\text{H-14cis,H-13}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H-14cis,H-14trans}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{H-14cis,12}} = 1.2$ Hz, 1 H, H-14_{cis}), 5.46 (ddt, $^3J_{\text{H-14trans,H-13}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H-14trans,H-14cis}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{H-14trans,12}} = 1.2$ Hz, 1 H, H-14_{trans}), 6.08 (ddt, $^3J_{\text{H-13,H-14trans}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-14cis}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 5.8$ Hz, 1 H, H-13), 6.68 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-17, H-17'), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.82 (d, $^4J_{\text{H-5,H-7}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.31 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.36 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-4,H-1}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.42 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 8.95 (dd, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 17.2, 17.4 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-22), 28.8, 29.7 (CH_2 , C-21), 30.7 (t, CF_2CH_2 , C-23), 66.4 ($\text{CH}_{2,\text{Allyl}}$, C-12), 68.5 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-20), 70.8 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-15), 72.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-20), 106.3 (C_t , C-17, C-17'), 111.1 (C_t , C-5), 119.1 ($=\text{CH}_2$, C-14), 122.1 (C_t , C-7), 127.3 (C_q), 127.5 (C_t , C-4), 128.6 (C_t , C-1), 130.1 (C_t , C-8), 131.1 (C_q , C-16), 131.7 (C_t , C-13), 133.7 (C_q), 134.3 (C_t , C-3), 135.3 (C_q), 135.5 (C_q), 136.2 (C_q), 137.9 (C_q , C-19), 153.2 (C_q , C-18, C-18'), 163.5 (C_q , C=O, C-6), 164.7 (C_q , C=O, C-11), 181.2, 182.7 (C_q , C=O, C-9, C-10).

MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 1867.1 (56, $[\text{M-H}]^-$), 1868.1 (100, $[\text{M}]^-$), 1869.1 (95, $[\text{M}+1]^-$), 1870.1 (42, $[\text{M}+2]^-$).

7.5.1.2 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)benzyl- oxy]-2-anthracinoncarbonsäure (**A5**)



717 mg (505 μmol) des allylgeschützten Derivats **43** werden in 50 mL THF gelöst, entgast und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Man gibt zunächst 58.0 mg (50.5 μmol , 0.1 eq) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und anschließend tropfenweise 440 μL (440 mg, 5.05 mmol, 10 eq) Morpholin zu. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan), nachdem nach 24 h und Verdopplung der Katalysatormenge keine Veränderung im Vergleich zu einer Reaktionszeit von 2 h festgestellt werden kann, wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Man verdünnt mit 200 mL Chloroform, wäscht mit 1 N Salzsäure, zweimal mit halbgesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Natriumsulfat. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Eine Umkristallisation aus Aceton bleibt infolge Gelbildung erfolglos. Die erste Reinigung kann durch Lösen in 50 mL heißem Chloroform, folgendem Versetzen mit 100 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan und anschließender Kühlung bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht vorgenommen werden. Nach Filtration erhält man 592 mg Rohprodukt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel Chloroform : Essigsäure – 100 : 1, Entfernung der Essigsäure erfolgt azeotrop mit Toluol) werden 319 mg des Produkts leicht verunreinigt erhalten.

Ausbeute: 319 mg (174 μmol , 35 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.80-1.95 (m, CH_2 , 12 H, H-17, H-18), 2.06-2.23 (m, CH_2 , 6 H, H-19), 4.07 (m, OCH_2 , 6 H, H-16), 5.19 (s, 2 H, H-12), 6.70 (s, 2 H, H-14, H-14'), 7.41 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-5,H-7}} = 2.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.34 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.42 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{H-4,H-1}} = 0.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.49 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 9.01 (dd, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = 1.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 17.0, 17.3 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-19), 28.7, 29.4 (CH_2), 30.6 (t, CF_2CH_2 , C-20), 68.5 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-17), 70.8 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-12), 73.5 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-17), 106.1 (C_t ,

C-14, C-14'), 111.5 (C_t, C-5), 122.5 (C_t, C-7), 127.9 (C_t, C-4; C_q), 129.7 (C_t, C-1), 130.5 (C_t, C-8), 131.7 (C_q, C-13), 133.5 (C_q), 133.8 (C_q), 135.0 (C_t, C-3), 135.4 (C_q), 136.8 (C_q, C-16), 137.1 (C_q, C-2), 153.0 (C_q, C-15, C-15'), 163.8 (C_q, C-6), 170.6 (C_q, C=O, C-11), 181.4, 182.7 (C_q, C=O, C-9, C-10).

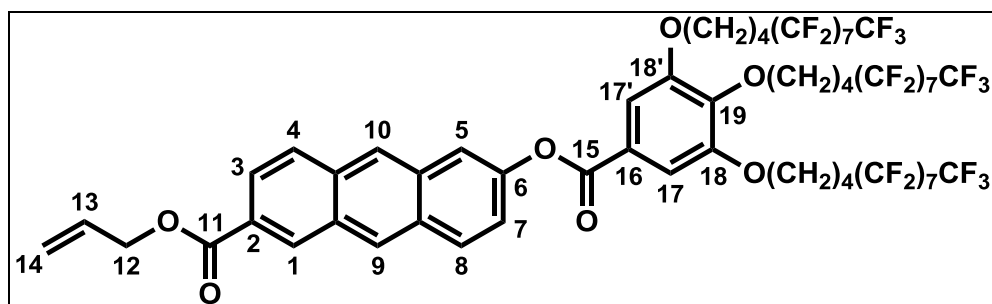
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 1827.1 (100, [M-H]⁻), 1828.1 (72, [M]⁺), 1829.1 (34, [M+1]).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (vw, CH_{Valenz}), 2878 (vw, CH_{Valenz}), 1701 (w, C=O_{Valenz}, Ester), 1675 (w, C=O_{Valenz}, aromatische Ketone), 1593 (m, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für C₅₈H₃₅F₅₁O₈: C 38.09 H 1.93 F 52.98 O 14.05, gefunden: C 38.33 H 0.63.

7.5.2 Synthesen von 6-[3,4,5-Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäure (A6)

7.5.2.1 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzoyloxy]-2-anthracencarbonsäureallylester (47)



100 mg (359 μ mol) Anthracencarbonsäureallylester **W2** werden mit 572 mg (359 μ mol, 1 eq) der Kopfgruppe **KG3**, 81.5 mg (395 μ mol, 1.1 eq) DCC und 42.3 mg (144 μ mol, 0.4 eq) DPTS in 50 mL trockenem Dichlormethan gerührt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Chloroform : Ethylacetat – 9 : 1). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Filterkuchen wird mit heißem THF gewaschen und die Lösung unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingeeengt. Man löst in wenig heißem THF und spritzt in eiskaltes Methanol ein. Der ausfallende Feststoff wird isoliert.

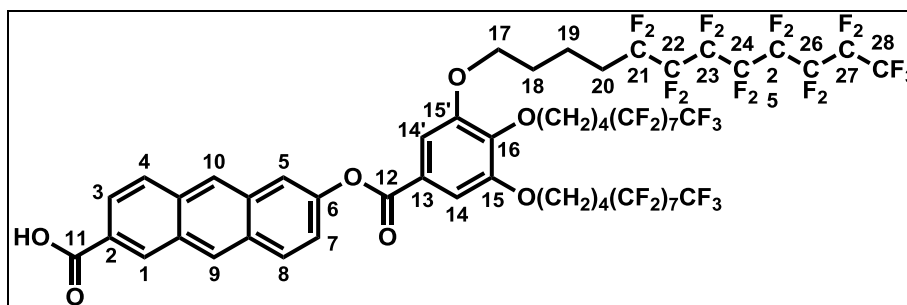
Ausbeute: 446 mg (241 μ mol, 67 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 1.99–2.27 (m, 18 H, CH₂), 4.13 (2t, 6 H, OCH₂), 4.94 (d, 2 H, ³J_{H-12,H-13} = 5.7 Hz, H-12), 5.35 (dd, 1 H, ³J_{H-14cis,H-13} = 10.4 Hz, ³J_{H-14cis,H-12} = 1.1 Hz, H-14_{cis}), 5.50 (dd, 1 H, ³J_{H-14trans,H-13} = 17.1 Hz, ³J_{H-14trans,H-12} = 1.3 Hz, H-14_{trans}), 6.13 (dd, ³J_{H-13,H-14trans} = 17.1 Hz, ³J_{H-13,H-14cis} = 10.4 Hz, ³J_{H-13,H-12} = 5.7 Hz, 1 H, H-13), 7.39 (dd,

$^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-7,H-5}} = 2.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.52 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-17, H-17'), 7.85 (ps, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.05 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-4), 8.11 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.43 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.62 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.86 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 17.3, 17.5 (CF_3), 28.9, 29.9 (CF_2), 30.8 (t, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$), 65.9 (OCH_2 ,_{allyl}, C-12), 68.7 (OCH_2 ,_{meta}), 72.9 (OCH_2 ,_{para}); 108.6 (C_t , C-17, C-17'), 118.3 (C-5), 118.4 (CH_2 ,_{allyl}, C-14), 122.3 (C-7), 124.5 (C_q , C-16), 124.8 (C_t , C-3), 126.1 (C_t , C-9), 127.3 (C_q , C-2), 128.3 (C_t , C-4), 129.0 (C_t , C-10), 130.3 (C_q), 130.4 (C_t , C-8), 130.5 (C_q), 132.4 (CH_{allyl} , C-13), 132.5 (C_t , C-1), 133.27, 133.31 (C_q), 142.8 (C_q , C-19), 149.3 (C_q , C-6), 152.9 (C_q , C-18, C-18'), 164.9 (C_q , C=O, C-15), 166.4 (C_q , C=O, C-11).

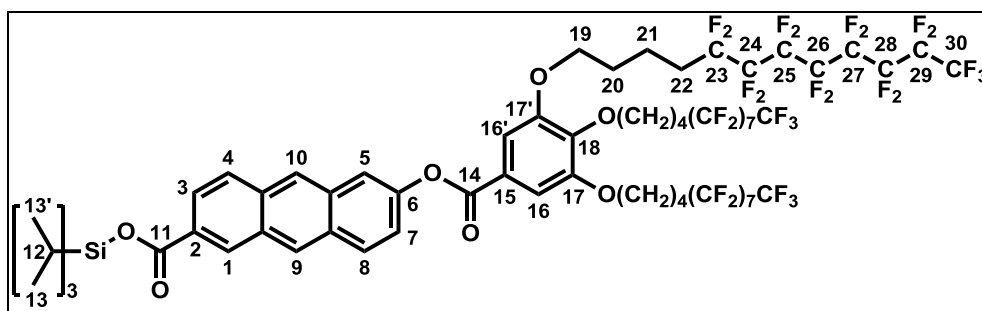
7.5.2.2 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxybenzoyloxy)-2-anthracencarbonsäure (**A6**)



428 mg (231 μmol) des Allylesters **47** werden in 200 mL THF unter Zusatz von 5 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan als Löslichkeitsvermittler bei 40 °C gelöst, entgast und unter Stickstoffatmosphäre mit 26.7 mg (23.1 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 200 μL (201 mg, 10 eq) Morpholin versetzt. Man lässt bei 40 °C rühren und beobachtet den Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Chloroform : Ethylacetat – 9 : 1). Nach 45 min ist keine Umsetzung festzustellen. Nach 24 h wird die Menge des Katalysators verdoppelt und die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt. Es folgt die Zugabe von 20 mL Löslichkeitsvermittler sowie 0.6 mL Morpholin. Nach 36 h werden 50 mL Toluol zugesetzt und die Reaktionsmischung weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Mittels Dünnschichtchromatographie ist kein Edukt mehr festzustellen. Es hat sich ein farbloser Feststoff abgeschieden, welcher abgetrennt wird. Das Filtrat wird eingeeignet und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 100 mL 1 N Salzsäure, je einmal mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck. Die NMR-spektroskopische Untersuchung lässt den Schluss zu, dass es zur Spaltung von

Anthraceneinheit und semiperfluorierter Kopfgruppe gekommen ist. Als Ursache wird das Erhitzen in Anwesenheit von Morpholin als Nukleophil angenommen. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.5.2.3 Synthese von 6-[3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)benzoyl-oxy]-2-anthracencarbonsäure(triisopropyl)silylester (**48**)



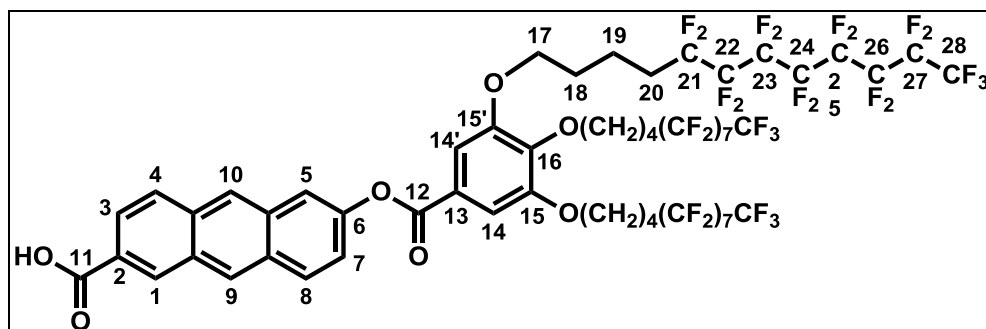
237 mg (600 μmol) des silylgeschützten Anthracenderivats **W3** werden mit 136 mg (660 μmol , 1.1 eq) DCC, 71.0 mg (241 μmol , 0.4 eq) DPTS und 956 mg (600 μmol , 1 eq) der Kopfgruppe **KG3** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach sechs Tagen ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wird unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Hexan – 7 : 3 \rightarrow Dichlormethan). Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 675 mg (343 μmol , 57 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.22 (m, 18 H, H-13, H-13'), 1.50 (m, 3 H, H-12), 1.92 (m, 12 H, H-21, H-22), 2.18 (m, 6 H, H-20), 4.11 (m, 6 H, H-19), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 1.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.51 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-16, H-16'), 7.84 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.00–8.11 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-3, H-4, H-8), 8.40 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.60 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.84 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 12.2 (CH_{silyl} , C-12), 17.1, 17.3 (CF_3 , C-30), 17.9 (CH_3 , silyl , C-13, C-13'), 28.8, 29.8 (CF_2), 30.6 (t, CF_2CH_2), 68.6 (OCH_2 , meta), 72.8 (OCH_2 , para), 108.7 (C_t , C-16, C-16'), 118.2 (C_t , C-5), 122.2 (C_t , C-7), 124.4 (C_q , C-15), 125.3 (C_t , C-4), 125.9 (C_t , C-9), 128.2 (C_t , C-3), 128.5 (C_q , C-2), 129.0 (C_t , C-10), 130.1 (C_q), 130.3 (C_t , C-8), 130.4 (C_q), 132.9 (C_t , C-1), 133.1, 133.2 (C_q), 142.7 (C_q , C-18), 149.1 (C_q , C-6), 152.8 (C, C-17, C-17), 164.8 (C_q , C=O, C-15), 166.4 (C_q , C=O, C-11).

7.5.2.4 Synthese von 6-[[3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)-benzyloxy]-2-anthracencarbonsäure (**A6**)



568 mg (288 μmol) des silylgeschützten Anthracenderivats **48** werden in 20 mL THF gelöst und mit 10 Tropfen Essigsäure versetzt. Man tropft eine Lösung von 91.0 mg (288 μmol , 1 eq) TBAF-Trihydrat in 3 mL THF zu und lässt bei RT rühren. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach 30 min und 45 min erfolgt jeweils eine erneute Zugabe von 10 mg TBAF gelöst in jeweils 1 mL THF. Nach beendeter Reaktion werden 20 mL einer halbgesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben und man extrahiert die wässrige Mischung viermal mit jeweils 50 mL Chloroform. Die vereinten organischen Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es werden 410 mg Rohprodukt erhalten und die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Chloroform : Essigsäure – 100 : 1). Die vereinten Produktfraktionen werden unter reduziertem Druck bis zu einem Volumen von ca. 100 mL eingengt, anschließend werden 150 mL Toluol (Bildung eines Azeotrops mit Essigsäure) zugesetzt und die Lösungsmittel vollständig entfernt. Das Produkt wird in heißem THF gelöst und in kaltes Hexan eingespritzt. Der ausfallende Feststoff wird isoliert.

Ausbeute: 252 mg (139 μmol , 48 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 1.83–2.00 (m, 12 H, H-29, H-20), 2.12–2.25 (m, 6 H, H-18), 4.15 (m, $-\text{OCH}_2$, 6 H, H-17), 7.20 (dd, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-7), 7.52 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-7,H-5}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.02 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = 1.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 8.07 (d, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.14 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 9.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.45 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.65 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.93 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 17.01, 17.3 (CF_3 , C-28), 28.7, 29.5, 29.7 (CF_2), 30.6 (t, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$), 68.7 (OCH_2 , meta), 73.3 (OCH_2 , para), 108.8 (C_t , C-14, C-14'), 118.4 (C_t , C-5), 122.2 (C_t ,

C-5), 124.20 (C_t, C-3), , 124.22 (C_q, C-13), 125.0 (C_q, C-2), 126.3 (C_t, C-9), 128.8 (C_t, C-4), 129.7 (C_t, C-10), 130.1, 130.3 (C_q), 130.7 (C_t, C-8), 133.5, 133.6 (C_q), 134.6 (C_t, C-1), 142.2 (C_q, C-16), 149.2 (C_q, C-6), 152.7 (C, C-15, C-15'), 166.0 (C_q, C=O, C-12), 173.0 (C_q, C=O, C-11).

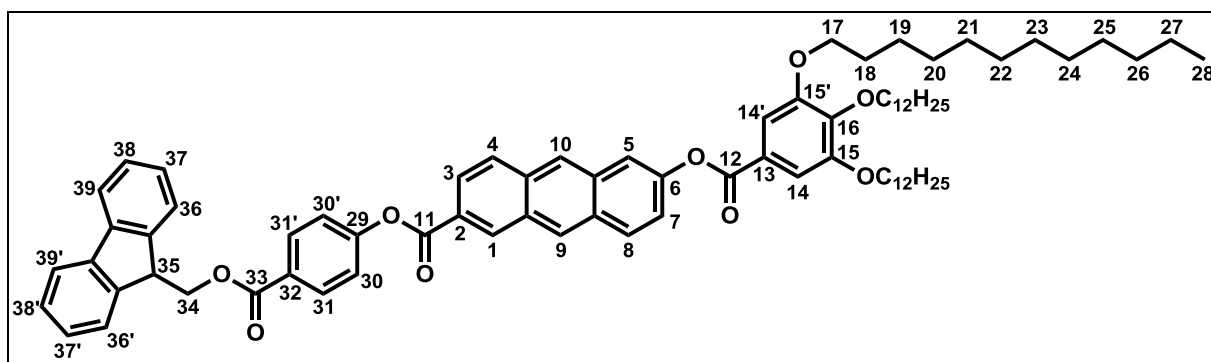
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 1811.1 (100, [M-H]⁻), 1812.1 (54, [M]⁻).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2916 (m, CH_{Valenz}), 2848 (w, CH_{Valenz}), 1731 (w, C=O_{Valenz}, Ester), 1684 (m, C=O_{Valenz}, aromatische Carbonsäuren).

EA berechnet für C₅₈H₃₅F₅₁O₇: C 38.43 H 1.95 F 53.45 O 6.18, gefunden: C 38.73 H 0.50.

7.5.3 Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyloxy}benzoesäure (**A7**)

7.5.3.1 Synthese von 4-(6-[(3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy)anthracen-2-oyloxy]-benzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (**51**))



300 mg (335 μ mol) des einfachen Anthracenarms **A4** werden mit 106 mg (335 μ mol, 1 eq) (9H-Fluoren-9-yl)methylester **W5**, 76.0 mg (368 μ mol, 1.1 eq) DCC und 39.4 mg (134 μ mol, 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Dichlormethan – 1 : 1 \rightarrow Dichlormethan : Ethylacetat – 50 : 1) gereinigt. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

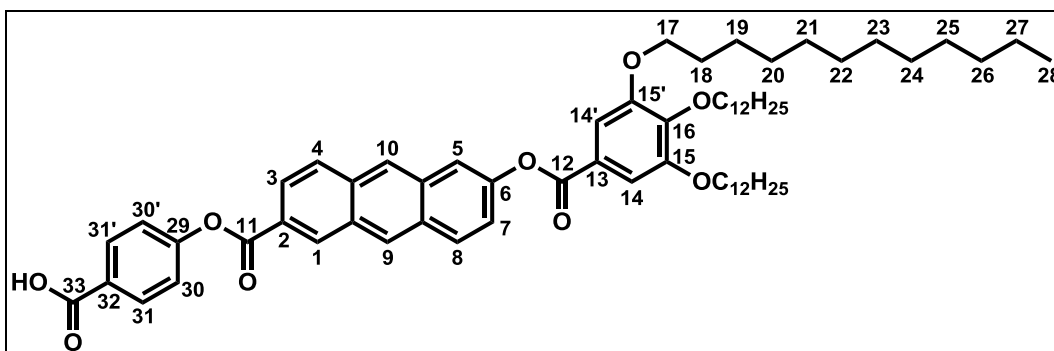
Ausbeute: 395 mg (331 μ mol, 99 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 9 H, CH₃, H-28), 1.27-1.42 (m, 48 H, CH₂), 1.47-1.54 (m, 6 H, CH₂, H-19), 1.75-1.89 (m, 6 H, CH₂, H-18), 4.09 (m, 6 H, OCH₂, H-17), 4.42 (t, ³J_{H-35,H-34} = 7.1 Hz, 1 H, CH_{Fluorenyl}, H-35), 4.66 (d, ³J_{H-34,H-35} = 7.1 Hz, 1 H, CH_{2,Fluorenyl}, H-34), 7.35 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-37, H-37'), 7.41-7.46 (2m, AA'BB', CH_{arom.}, 5 H, H-30, H-30', H-38, H-38', H-7), 7.48 (s, CH_{arom.}, 2 H, 14, H-14'), 7.68 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-36, H-36'), 7.81 (m,

CH_{arom.}, 2 H, 39, H-39'), 7.88 (d, $^3J_{H-5,H-7} = 2.1$ Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 8.10-8.17 (m, CH_{arom.}, 3 H, H-3, H-4, H-8), 8.21 (AA'BB', CH_{arom.}, 2 H, H-31, H-31'), 8.48 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-9), 8.68 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-10), 9.03 (m, CH_{arom.}, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH₃, C-28), 22.68, 22.70, 26.07, 26.10, 29.32, 29.36, 29.40, 29.58, 29.63, 29.66, 29.70, 29.74, 30.37, 31.92, 31.95 (CH₂), 47.0 (CH_{Fluorenyl}, C-35), 67.2 (CH_{2,Fluorenyl}, C-34), 69.4 (C_t, OCH_{2,meta}, C-17), 73.6 (C_t, OCH_{2,para}, C-17), 108.7 (C_t, C-14, C-14'), 118.2 (C_t, C-5), 120.1 (C_t, C-31, C-31'), 122.0 (C_t, C-30, C-30'), 122.7 (C_t, C-7), 123.6 (C_q, C-13), 124.5 (C_t, C-4), 125.1 (C_t, C-36, C-36'), 125.8 (C_q, C-2), 126.1 (C_t, C-9), 127.2 (C_t, C-37, C-37'), 127.79 (C_q), 127.87 (C_t, C-38, C-38'), 128.7 (C_t, C-3), 129.3 (C_t, C-10), 130.1 (C_q), 130.3 (C_t, C-8), 131.4 (C_t, C-31, C-31'), 133.2 (C_q), 133.6 (C_q), 133.7 (C_t, C-1), 141.4 (C_{q,Fluorenyl}), 143.3 (C_q, C-16), 143.8 (C_{q,Fluorenyl}), 149.5 (C_q, C-6), 153.1 (C_q, C-15, C-15'), 154.9 (C_q, C-29), 164.8 (C_q, C=O, C-11), 165.1 (C_q, C=O, C-12), 165.8 (C_q, C=O, C-33).

7.5.3.2 Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyloxy}-benzoesäure (**A7**)



395 mg (331 μmol) des (9*H*-9-Fluorenyl)methylesters **51** werden mit 25 mL einer 5%igen Lösung von Piperidin in Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan). Nach 45 min ist das Edukt vollständig umgesetzt und die Reaktionsmischung wird mit Dichlormethan verdünnt und gegen 200 mL 1 N Salzsäure ausgeschüttelt. Es separiert sich ein gelber Feststoff. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert, wobei der Feststoff in Lösung geht. Die vereinten organischen Extrakte werden jeweils einmal mit halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhält man das Rohprodukt als hellgelben Feststoff. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Chloroform \rightarrow Chloroform : Methanol – 100 : 3),

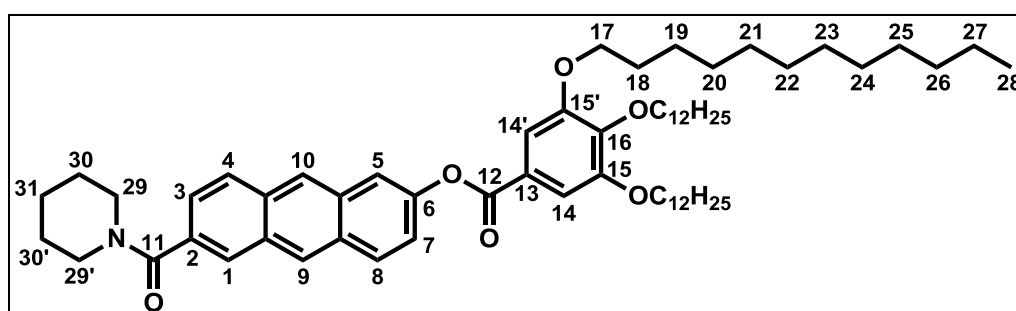
wobei zwei Fraktionen zu 152 mg (Produkt) und 39.0 mg (ein Nebenprodukt) isoliert werden. Entsprechend der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und im Hinblick auf die geringe Ausbeute sind weitere Nebenprodukte entstanden, welche nicht isoliert wurden. Die Produktfraktion wird aus Aceton umgefällt.

Ausbeute: 105 mg (103 μmol , 32 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 9 H, H-29), 1.26-1.42 (m, 48 H, CH_2), 1.47-1.54 (m, 6 H, H-19), 1.75-1.89 (m, 6 H, H-18), 4.09 (m, 6 H, H-17), 7.43 (dd, AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-7, H-30, H-31), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.88 (d, $^4J_{\text{H-5,H-7}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.10-8.17 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-3, H-4, H-8), 8.24 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-31, H-31'), 8.48 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.68 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 9.03 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1), 10.7 (bs, 1 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-28), 22.68, 22.70, 26.08, 26.10, 29.32, 29.36, 29.40, 29.58, 29.64, 29.66, 29.70, 29.73, 29.76, 30.4, 31.92, 31.95 (CH_2), 69.4 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-17), 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-17), 108.7 (C_t , C-14, C-14'), 118.2 (C_t , C-5), 122.0 (C_t , C-30, C-30'), 122.7 (C_t , C-7), 123.6 (C_q , C-13), 124.5 (C_t , C-4), 125.8 (C_q , C-2), 126.1 (C_t , C-9), 126.7 (C_q), 128.7 (C_t , C-3), 129.3 (C_t , C-10), 130.1 (C_q), 130.3 (C_t , C-8), 132.0 (C_t , C-31, C-31'), 133.2 (C_q), 133.6 (C_q), 133.7 (C_t , C-1), 143.3 (C_q , C-16), 149.5 (C_q , C-6), 153.1 (C_q , C-15, C-15'), 155.4 (C_q , C-29), 164.7 (C_q , C=O, C-11), 165.1 (C_q , C=O, C-12), 169.5 (C_q , C=O, C-33).

Gemäß der Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde folgende Verbindung **52** als Nebenprodukt erhalten:

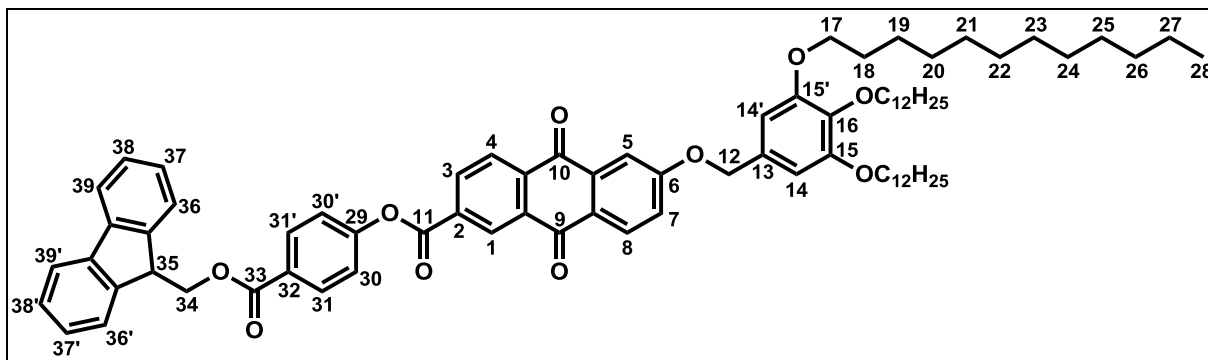


Ausbeute: 38.6 mg (40.1 μmol , 12 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 9 H, CH_3), 1.26-1.41 (m, 48 H, CH_2), 1.47-1.55 (m, 6 H, CH_2), 1.62, 1.72 (2m, 6 H, H-30, H-30', H-31), 1.74-1.89 (m, 6 H, CH_2 , H-18), 3.48-3.78 (m, 4 H, H-29, H-29'), 4.08 (m, 6 H, OCH_2 , H-17), 7.37 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.49 (dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H), 7.83 (d, $^4J = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H), 8.07 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H), 8.41 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H), 8.48 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H).

7.5.4 Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyloxy}benzoesäure (**A8**)

7.5.4.1 Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyloxy}-benzoesäure(9H-9-fluorenyl)methylester (**53**)



300 mg (329 μmol) des Anthrachinonarms **A3** werden mit 104 mg (329 μmol , 1 eq) (9H-9-fluorenyl)methylester **W5**, 74.7 mg (362 μmol , 1.1 eq) DCC und 38.8 mg (132 μmol , 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung eingeeengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Hexan – 1 : 1 \rightarrow Dichlormethan : Ethylacetat 50 : 1) gereinigt.

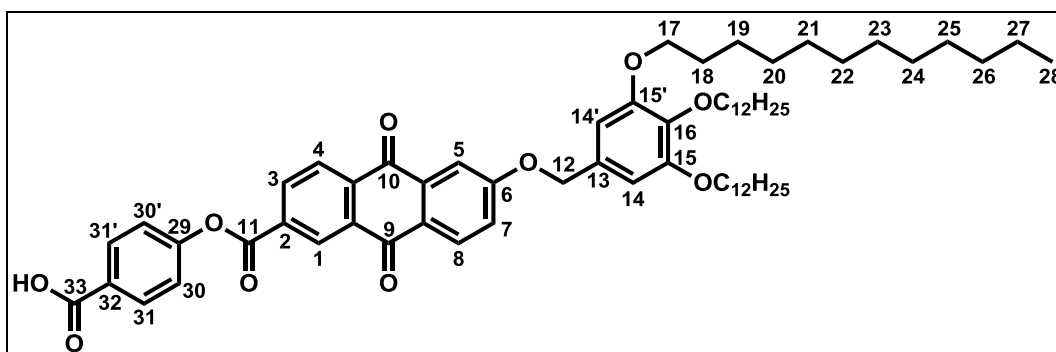
Ausbeute: 347 mg (287 μmol , 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (CH_3 , 9 H, H-28), 1.26-1.39 (CH_2 , 48 H), 1.44-1.51 (CH_2 , 6 H, H-19), 1.72-1.85 (CH_2 , 6 H, H-18), 3.98 (OCH_2 , 6 H, H-17), 4.41 (t, $^3J_{\text{H-35,H-34}} = 7.1$ Hz, 1 H, H-35), 4.66 (d, $^3J_{\text{H-34,H-35}} = 7.1$ Hz, 1 H, H-34), 5.16 (s, $\text{CH}_2_{\text{Benzyl}}$, 2 H, H-12), 6.66 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.35 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-37, H-37'), 7.39-7.45 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 5 H, H-7, H-30, H-30', H-37, H-37'), 7.67 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-36, H-36'), 7.81 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-39, H-39'), 7.86 (d, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-5), 8.20 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-31, H-31'), 8.34 (d, $^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.45 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-4,H-1}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 8.56 (dd, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-35,H-34}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-3), 9.12 (dd, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-1,H-4}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-28), 22.7, 26.1, 29.36, 29.39, 29.42, 29.61, 29.66, 29.70, 29.74, 30.35, 31.92 (CH_2), 47.0 ($\text{CH}_{\text{Fluorenyl}}$, C-35), 67.2 ($\text{CH}_2_{\text{Fluorenyl}}$, C-34), 69.2 ($\text{OCH}_2_{\text{meta}}$, C-15, C-15'), 71.1 ($\text{CH}_2_{\text{Benzyl}}$, C-12), 73.5 ($\text{OCH}_2_{\text{para}}$, C-16), 106.3 (C_t , C-14, C-14'), 111.3 (C_t , C-5), 120.1 (C_t , C-39, C-39'), 121.8 (C_t , C-30, C-30'), 122.2 (C_t , C-7), 125.0 (C_t , C-36, C-36'), 127.1 (C_q), 127.2 (C_t , C-37, C-37'), 127.7 (C_t , C-4), 127.9 (C_t , C-38, C-38'),

128.2 (C_q), 129.2 (C_t, C-1), 130.2 (C_q, C-13), 130.3 (C_t, C-8), 131.4 (C_t, C-31, C-31'), 134.0 (C_q), 134.1 (C_q), 134.7 (C_t, C-3), 135.4 (C_q), 136.8 (C_q, C-2), 138.4 (C_q, C-16), 141.4 (C_q, Fluorenyl), 143.7 (C_q, Fluorenyl), 153.5 (C_q, C-15, C-15'), 154.3 (C_q, C-29), 163.2 (C_q, C-11) 163.8 (C_q, C-6), 165.6 (C_q, C-33), 180.9, 182.3 (C_q, C=O, C-9, C-10).

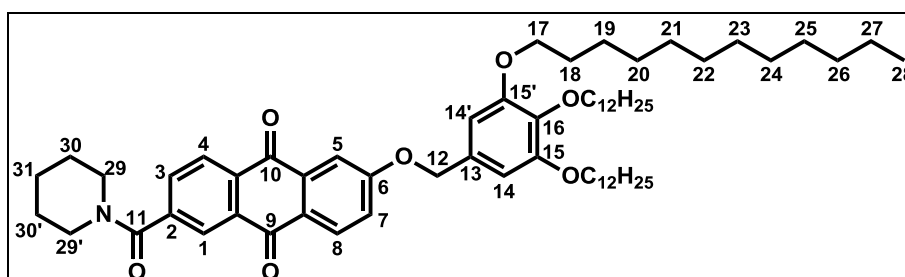
7.5.4.2 Synthese von 4-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyloxy}-benzoesäure (A8)



Weg A

50 mg (41.3 μ mol) des (9*H*-9-Fluorenyl)methylesters **53** werden mit 5 mL einer 5%igen Lösung von Piperidin in Dichlormethan gerührt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach vollständiger Umsetzung des Edukts wird die Reaktionsmischung mit ca. 100 mL Dichlormethan verdünnt und die organische Lösung mit 1 N Salzsäure, halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff, welcher aus Aceton umgefällt wird. Die NMR-Spektroskopie zeigt, dass nicht das gewünschte Produkt erhalten wurde. Gemäß der Auswertung entsteht bei dieser Umsetzung die nachfolgend abgebildete Verbindung **54**, welche Verunreinigungen aufweist.

Ausbeute: 35 mg (< 35.8 μ mol, < 87 %)

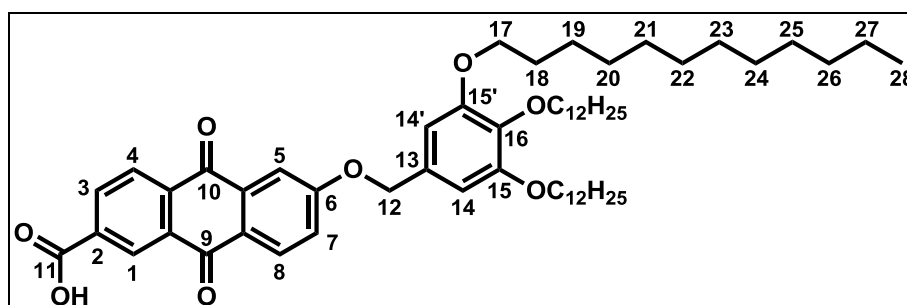


¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, CH₃, 9 H, H-28), 1.23-1.39 (m, CH₂, 48 H), 1.43-1.51 (m, 6 H, CH₂, H-19), 1.56 (bs, 2 H, H-31), 1.72-1.84 (m, 10 H, H-18, H-29, H-29'),

3.34, 3.76 (bs, 2 H, C(=O)N-CH₂, H-29, H-29'), 3.98 (m, 6 H, OCH₂, H-17), 5.14 (s, 2 H, H-12), 6.65 (s, CH_{arom.}, 2 H, H-14, H-14'), 7.35 (dd, ³J_{H-7,H-8} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-7,H-5} = 2.6 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-7), 7.79 (dd, ³J_{H-3,H-4} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-3,H-1} = 1.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-3), 7.83 (d, ⁴J_{H-5,H-7} = 2.6 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-5), 8.28 (2d, ³J_{H-8,H-7} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-4,H-3} = 1.7 Hz, CH_{arom.}, 2 H, H-4, H-8), 8.34 (d, ³J_{H-4,H-3} = 8.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H, H-4).

Weg B:

50.0 mg (41.3 μmol) des (9*H*-Fluoren-9-yl)methylesters **53** werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 170 μL (4.20 mmol, ca. 100 eq) Methanol versetzt. Anschließend tropft man 1 mL DIPEA hinzu. Nach 15 min wird die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) auf Fortschritt geprüft und man setzt nochmals 0.5 mL DIPEA zu. Nach 2 h folgt eine weitere Zugabe von 0.5 mL DIPEA und man lässt mit täglicher Kontrolle 7 d rühren. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt, die organische Phase mit 1 N Salzsäure, halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird aus Aceton umgefällt. Entsprechend der NMR-spektroskopischen Analyse kommt es bei dieser Reaktion zur Spaltung der Benzoateinheit vom Anthrachinonarm und zur Bildung zweier sehr ähnlicher Verbindungen, welche als Mischung in einem Verhältnis von 6 : 4 isoliert wurden. Durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren kann die mehrheitlich enthaltene Komponente als der Anthrachinonarm **A3** (siehe nachfolgende Abbildung) identifiziert werden.

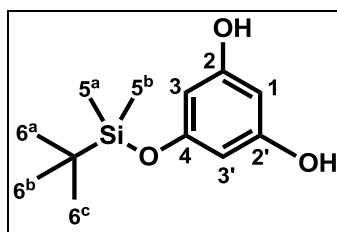


Die vollständigen NMR-Daten sind in Abschnitt 7.5.2.2 dargestellt.

7.6 Synthese der Kerneinheiten

7.6.1 Synthese von 3,5-Dihydroxyphenyl(triisopropyl)silylether (**K2**) und 3,5-Di(triisopropyl)silyloxyphenol (**K3**)

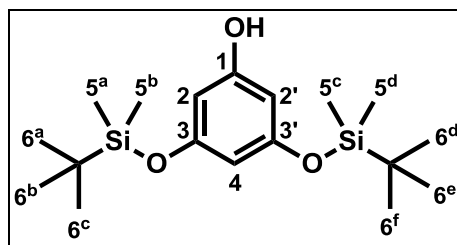
1 g (7.93 mmol) Phloroglucinol **K1** werden in 20 mL wasserfreiem DMF gelöst und mit 1.30 g (19.0 mmol, 2.4 eq) Imidazol versetzt. Nach vollständiger Lösung des Feststoffs werden 2.50 g (16.7 mmol, 2.1 eq) *tert*-Butylchloridimethylsilan zugegeben. Man lässt über Nacht bei RT rühren. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser versetzt und viermal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit Wasser, halbgesättigter und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Trennung des Produktgemischs erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 12 : 1 → 4 : 1). Es werden zwei Fraktionen erhalten.



Ausbeute: 720 mg (3.00 mmol, 38 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.19 (m, 6 H, H-5^{a,b}), 0.67 (m, 9 H, H-7^{a-c}), 4.71 (bs, 2 H, OH), 5.94 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-3, H-3'), 5.97 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = -4.5 (C-5^{a,b}), 18.2 (C_q , Si-C(CH₃)₃), 25.6 (C-6^{a-c}), 96.4 (C_t , C-1), 100.4 (C_t , C-3, C-3'), 157.2 (C_q , C-2, C-2'), 157.7 (C_q , C-4).

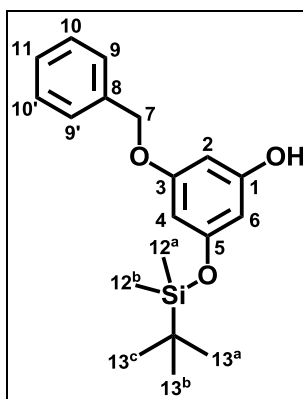


Ausbeute: 990 mg (2.79 mmol, 35 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.19 (m, 12 H, H-5^{a-d}), 0.97 (m, 18 H, H-6^{a-f}), 5.94 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-2}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 5.98 (d, $^3J_{\text{H-2,H-4}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = -4.4 (C-5^{a-d}), 18.2 (C_q , Si-C(CH₃)₃), 25.6 (C-6^{a-f}), 101.2 (C-2, C-2'), 105.1 (C-4), 156.8 (C_q , C-1), 157.3 (C_q , C-3, C-3').

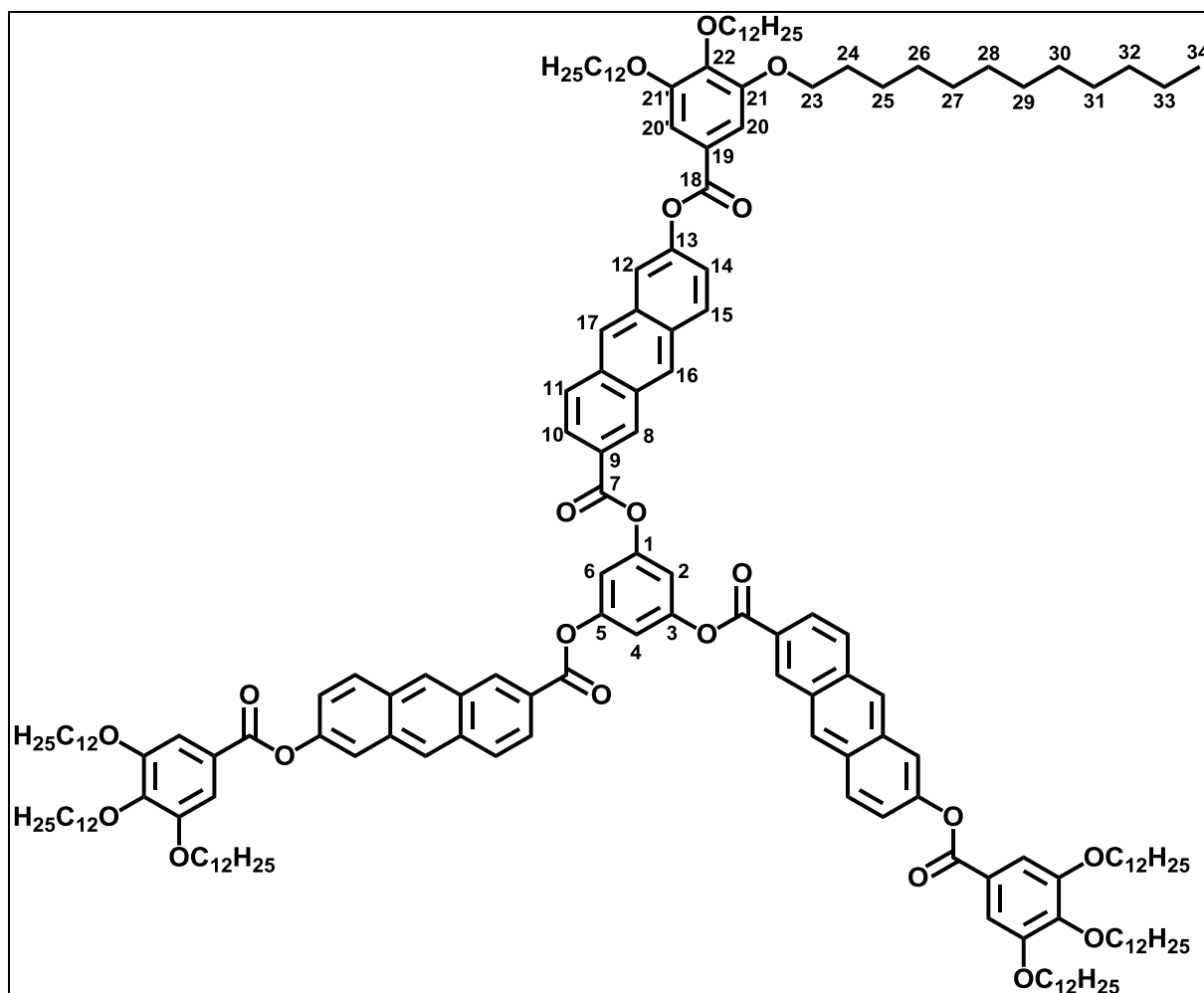
7.6.2 Synthese von 3-Benzyloxy-5-(*tert*-butyldimethyl)silyloxyphenol (K4)



Die Synthese erfolgt ausgehend von 1,3-Dibenzyloxy-5-(*tert*-butyldimethyl)silyloxybenzen (**58**) wie bereits in der Diplomarbeit von Michael Jahr beschrieben.^[27]

7.7 Synthese der C_3 -symmetrischen Sterne

7.7.1 Synthese von 1,3,5-Tri{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]-anthracen-2-oyl}benzen (**S1**)



100 mg (112 μ mol) des Anthracenarms **A4** werden mit 4.66 mg (37.0 μ mol, 0.33 eq)

Phloroglucinol (**K1**), 25.4 mg (123 μmol , 1.1 eq) DCC und 13.2 mg (44.8 μmol , 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt durch Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung eingeengt und zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan) aufgearbeitet. Noch enthaltene Verunreinigungen werden durch Gelpermeationschromatographie (Laufmittel Chloroform) entfernt.

Ausbeute: 81.0 mg (29.4 μmol , 79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (2t, 27 H, $-\text{CH}_3$, H-34), 1.26–1.41 (m, 144 H, $-\text{CH}_2$), 1.47–1.54 (m, 18 H, $-\text{CH}_2$, H-25), 1.75–1.89 (m, 18 H, $-\text{CH}_2$, H-24), 4.09 (2t, 18 H, $-\text{OCH}_2$, H-23), 7.38 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.42 (dd, $^3J_{\text{H-14, H-15}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-14, H-12}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-14), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-20, H-20'), 7.88 (d, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, $^4J_{\text{H-12, H-14}} = 1.8$ Hz, H-12), 8.10–8.19 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 9 H, H-10, H-11, H-15), 8.47 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-16), 8.68 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-17), 9.04 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-8).

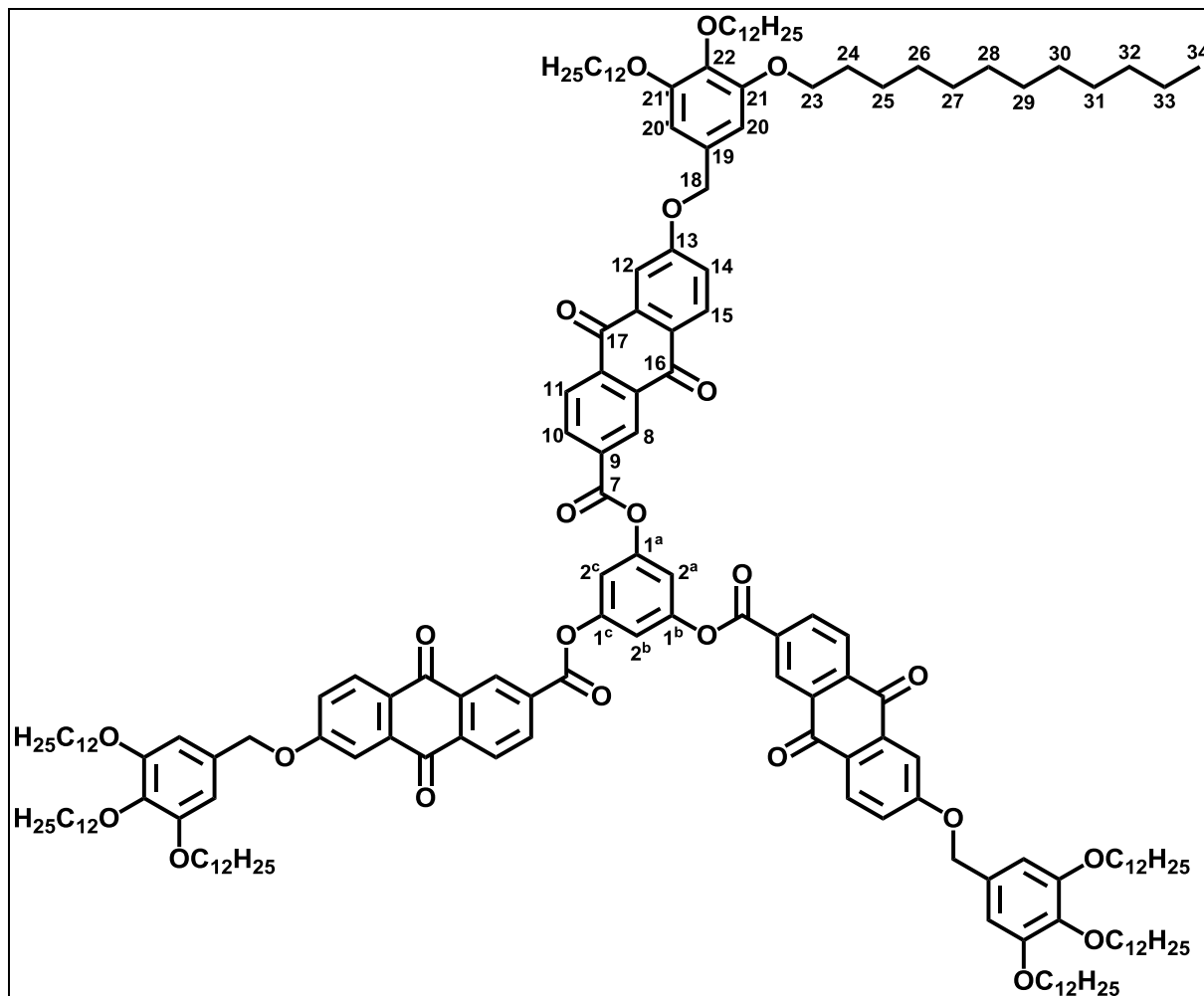
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-34), 22.68, 22.70, 26.08, 26.09, 29.32, 29.35, 29.40, 29.58, 29.64, 29.65, 29.70, 29.73, 30.37, 31.91, 31.94 (CH_2), 69.4 (C_q , $-\text{OCH}_2$, meta, C-20, C-21'), 73.6 (C_q , $-\text{OCH}_2$, para, C-21), 108.7 (C_t , C-20, C-20'), 113.4 (C_t , C-2, C-2, C-6), 118.2 (C_t , C-12), 122.6 (C_t , C-14), 123.7 (C_q), 124.5 (C_t , C-10), 125.8 (C_q), 126.1 (C_t , C-16), 128.7 (C_t , C-11), 129.3 (C_t , C-17), 130.17 (C_q), 130.28 (C_q), 130.32 (C_t , C-15), 133.2 (C_q), 133.6 (C_q), 133.7 (C_t , C-8), 143.3 (C_q , C-22), 149.5 (C_q , C-13), 151.8 (C_q , C-1, C-3, C-5), 153.1 (C_q , C-20, C-20'), 164.6, 165.1 (C_q , C=O, C-7, C-18).

MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 2778.9 (39, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 2779.9 (93, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 2780.9 (100, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 2781.9 (42, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 2782.9 (29, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$), 2783.9 (29, $[\text{M}+5+\text{Na}]^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921, 2851 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1732 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1585 (m, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für $\text{C}_{180}\text{H}_{258}\text{O}_{21}$: C 78.39 H 9.43 O 12.18, gefunden: C 77.98 H 9.26.

7.7.2 Synthese von 1,3,5-Tri{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthraquinon-2-oyl}benzen (**S2**)



100 mg (108 μmol) des Anthrachinonarms **A3** werden mit 4.50 mg (36.0 μmol , 0.33 eq) Phloroglucinol (**K1**), 24.4 mg (119 μmol , 1.1 eq) DCC und 12.7 mg (43.0 μmol , 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan bei RT gerührt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan : Ethylacetat – 50 : 1). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck eingengt. Die Aufarbeitung erfolgt zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Ethylacetat – 50 : 1) und nachfolgend durch Gelpermeationschromatographie (Laufmittel Chloroform).

Ausbeute: 62.3 mg (22.2 μmol , 62 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (m, 27 H, H-34), 1.26–1.39 (m, 144 H, CH_2), 1.46 (m, 18 H, CH_2), 1.71–1.84 (m, 18 H, CH_2 , H-24), 3.98 (2t, 18 H, $-\text{OCH}_2$, H-23), 5.14 (s, 6 H, CH_2 , Benzyl, H-18), 6.65 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-20, H-20'), 7.35 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-2^{a-c}), 7.38 (dd,

$^3J_{\text{H-14,H-15}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H-14,H-12}} = 2.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-14), 7.83 (d, $^4J_{\text{H-12,H-14}} = 2.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-12), 8.31 (d, $^3J_{\text{H-15,H-14}} = 8.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-15), 8.43 (d, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 8.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-11), 8.55 (dd, $^3J_{\text{H-10,H-11}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H-10,H-8}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-10), 9.09 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-34), 22.7, 26.10, 26.13, 29.35, 39.38, 29.42, 29.61, 29.65, 29.70, 29.73, 29.75, 30.4, 31.91, 31.93 (CH_2), 69.2 ($-\text{OCH}_2$, meta, C-21, C-21'), 71.1 (CH_2 , Benzyl, C-18), 73.5 ($-\text{OCH}_2$, para, C-22), 106.3 (C_t , C-21, C-21'), 111.2 (C_t , C-12), 113.4 (C_t , C-2^{a-c}), 122.2 (C_t , C-14), 127.1 (C_q), 127.7 (C_t , C-11), 129.2 (C_t , C-8), 130.1 (C_t , C-15), 130.3 (C_q , C-19), 133.9 (C_q), 134.6 (C_t , C-10), 135.4 (C_q), 136.8 (C_q), 138.4 (C_q , C-21, C-21'), 151.3 (C_q , C-1^{a-c}), 153.5 (C_q , C-22), 162.9, 163.7 (C_q , C-16, C-17), 180.9, 182.4 (C_q , C=O, C-16, C-17).

MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 2826.9 (38, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 2827.9 (99, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 2828.9 (100, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 2829.9 (68, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 2830.9 (38, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$).

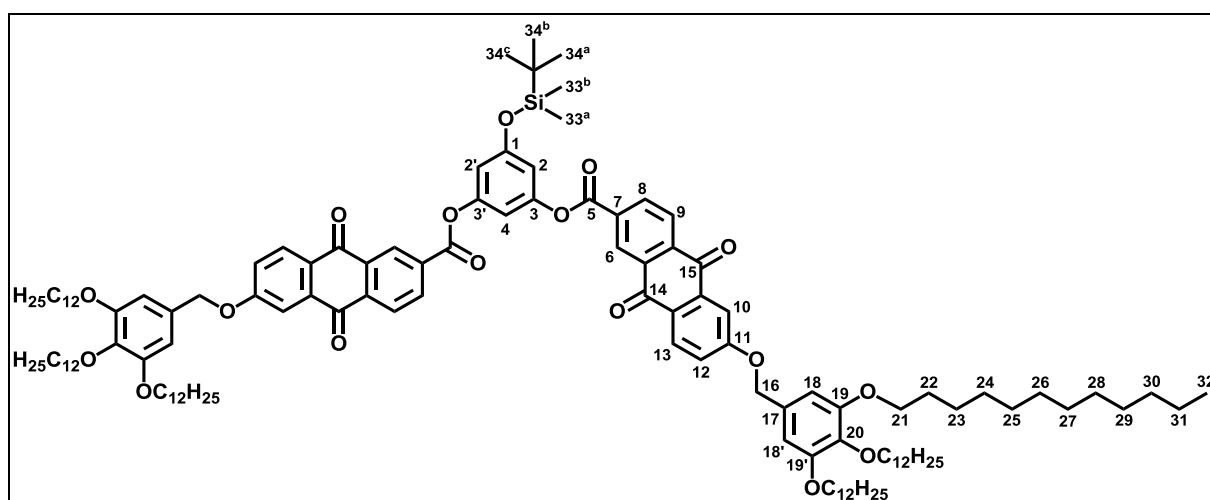
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2851 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1747 (m, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1674 (m, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1592 (s, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für $\text{C}_{180}\text{H}_{258}\text{O}_{24}$: C 77.05 H 9.27 O 13.68, gefunden: C 76.95 H 9.03.

7.8 Synthese der C_2 -symmetrischen Sterne

7.8.1 Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluorododecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (**S3**)

7.8.1.1 Synthese von 3,5-Di{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1-(*tert*-butyldimethyl)silyloxybenzen (**59**)



9.07 mg (37.7 μmol) des einfach silylgeschützten Phloroglucins **K2** werden mit 70.0 mg (75.5 μmol , 2 eq) des Anthrachinonarms **A3**, 17.1 mg (82.9 μmol , 2.2 eq) und 8.90 mg (30.2 μmol , 0.8 eq) DPTS in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionsmischung eingeeengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan \rightarrow Dichlormethan : Ethylacetat) gereinigt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

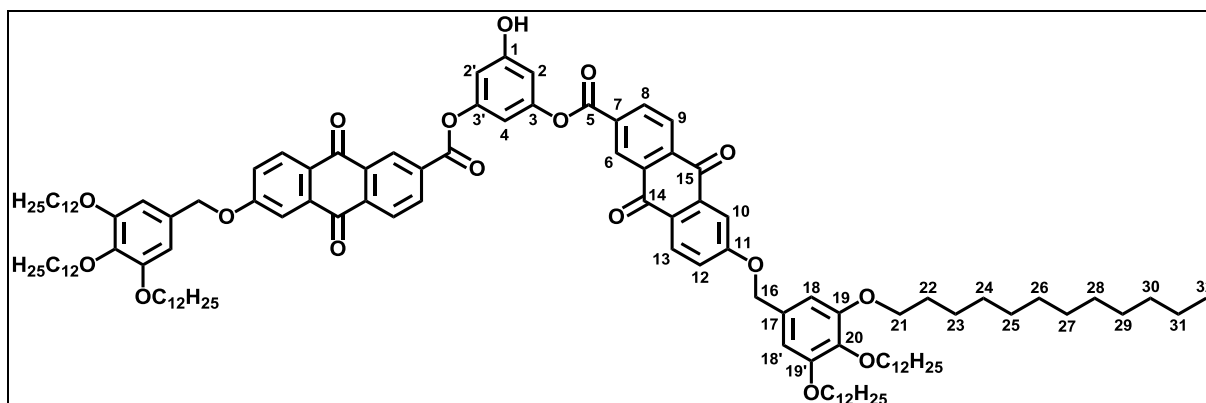
Ausbeute: 59.1 mg (29.2 μmol , 77 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.29 (m, 6 H, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$, H-33), 0.88 (m, 18 H, CH_3 , H-32), 1.02 (m, 9 H, $\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H-34^{a-c}), 1.26-1.51 (m, 108 H, CH_2), 1.72-1.84 (m, 12 H, CH_2 , H-22), 3.98 (m, 12 H, OCH_2 , H-21), 5.15 (s, 4 H, $\text{CH}_2_{\text{Benzyl}}$, H-16), 6.66 (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 6.77 (d, $^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2'), 6.95 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-2}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-12), 7.84 (d, $^4J_{\text{H-10,H-12}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10), 8.31 (d, $^3J_{\text{H-13,H-12}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-13), 8.42 (dd,

$^3J_{\text{H-9,H-8}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H-9,H-8}} = 0.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9), 8.53 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-9}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-8,H-6}} = 1.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-8), 9.08 (dd, $^4J_{\text{H-6,H-8}} = 1.7 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H-6,H-10}} = 0.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = -4.4 ($\text{Si-}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 14.1 (CH_3 , C-32), 18.2 ($\text{Si-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 22.7 (CH_2), 25.6 ($\text{Si-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.10, 26.12, 29.37, 29.41, 29.60, 29.63, 29.69, 29.72, 29.74, 30.34, 31.90, 31.92 (CH_2), 69.2 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 71.1 (CH_2 ,_{Benzyl}, C-16), 73.4 (OCH_2 ,_{para}, C-21), 106.3 (C_t , C-18, C-18'), 108.4 (C_t , C-4), 111.2 (C_t , C-10), 111.6 (C_t , C-2, C-2'), 122.1 (C_t , C-12), 127.1 (C_q), 127.6 (C_t , C-9), 129.1 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-13), 130.3 (C_q , C-17), 133.9 (C_q), 134.3 (C_q), 134.6 (C_t , C-8), 135.4 (C_q), 136.6 (C_q), 138.4 (C_q , C-20), 151.5 (C_q , C-3, C-3'), 153.5 (C_q , C-19, C-19'), 157.1 (C_q , C-1), 163.1 (C_q , C-5), 163.7 (C_q , C-11), 181.0, 182.5 (C_q , C=O, C-14, C-15).

7.8.1.2 Synthese von 3,5-Di{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}phenol (**60**)



59.1 mg (29.2 μmol) der silylgeschützten Verbindung **59** werden in 20 mL THF gelöst und mit vier Tropfen Essigsäure versetzt. Eine Lösung von 10.1 mg (32.0 μmol , 1.1 eq) TBAF in 3 mL THF wird zugegeben. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet und man versetzt mit halbgesättigter Ammoniumchloridlösung. Man extrahiert dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan und wäscht die vereinten organischen Extrakte mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Stufe umgesetzt.

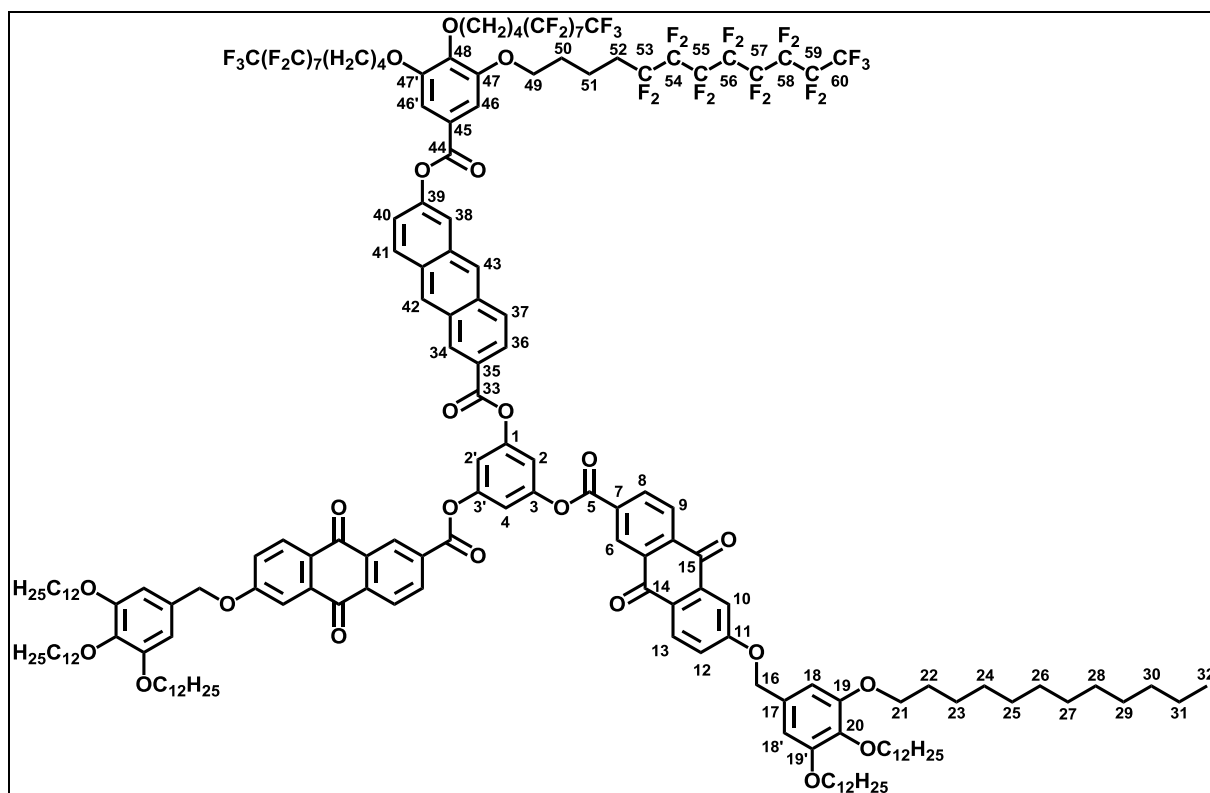
Ausbeute: 57.2 mg (max. 29.2 μmol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 18 H, CH_3 , H-32), 1.26–1.52 (m, 108 H, CH_2), 1.73–1.84 (m, 12 H, CH_2 , H-21), 3.99 (m, 12 H, OCH_2 , H-21), 5.06 (s, 4 H, CH_2 ,_{Benzyl}, H-16), 6.65 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 4 H, H-18, H-18'), 6.66 (d, $^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2'), 6.80 (dd,

$^4J_{H-4,H-2} = 2.0$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 7.29 (dd, $^3J_{H-12,H-13} = 8.7$ Hz, $^4J_{H-12,H-10} = 2.6$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 7.72 (d, $^4J_{H-10,H-12} = 2.6$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.23 (d, $^3J_{H-13,H-12} = 8.7$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-13), 8.38 (d, $^3J_{H-9,H-8} = 8.2$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.49 (dd, $^3J_{H-8,H-9} = 8.2$ Hz, $^4J_{H-8,H-6} = 1.8$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 9.01 (d, $^4J_{H-6,H-8} = 1.8$ Hz, $CH_{\text{arom.}}$, 1 H, H-6). Ein Signal für die -OH-Gruppe konnte nicht zugeordnet werden.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-32), 22.7, 26.1, 29.35, 29.38, 29.40, 29.43, 29.60, 29.64, 29.69, 29.70, 29.73, 29.74, 30.3, 31.91, 31.93 (CH_2), 69.3 ($OCH_{2,\text{meta}}$, C-21), 70.9 ($CH_{2,\text{Benzyl}}$, C-16), 73.6 ($OCH_{2,\text{para}}$, C-21), 106.1 (C_t , C-18, C-18'), 107.1 (C_t , C-4), 107.4 (C_t , C-2, C-2'), 111.1 (C_t , C-10), 122.0 (C_t , C-12), 127.0 (C_q), 127.6 (C_t , C-9), 129.0 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-13), 130.5 (C_q , C-17), 133.8 (C_q), 134.3 (C_q), 134.6 (C_t , C-8), 135.3 (C_q), 136.5 (C_q), 138.0 (C_q , C-20), 151.6 (C_q , C-3, C-3'), 153.4 (C_q , C-19, C-19'), 157.8 (C_q , C-1), 163.1 (C_q , C-5), 163.6 (C_q , C-11), 180.9, 182.3 (C_q , C=O, C-14, C-15).

7.8.1.3 Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracinon-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (**S3**)



57.2 mg (max. 29.9 μmol) der entschützten Vorstufe **60** werden mit 54.2 mg (29.9 μmol , 1 eq) des Anthracenarms **A6**, 7.00 mg (33.9 μmol , 1.1 eq) DCC und 4.00 mg (13.6 μmol ,

0.45 eq) DPTS in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Chloroform). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Chloroform → Chloroform : Ethylacetat –100 : 3). Die finale Reinigung des Produkts wird mit Gelpermeationschromatographie vorgenommen (Laufmittel Chloroform).

Ausbeute: 69.1 mg (18.6 μ mol, min. 62 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, CH_3 , 18 H, H-32), 1.26–1.39 (m, CH_2 , 96 H), 1.44–1.51 (m, CH_2 , 12 H, H-23), 1.71–1.84 (m, CH_2 , 12 H, H-22), 1.86–2.00 (m, CH_2 , 12 H, H-50, H-51), 2.10–2.26 (m, CH_2 , 6 H, H-52), 3.98 (m, OCH_2 , 12 H, H-21), 4.11 (m, OCH_2 , 6 H, H-49), 5.15 (s, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, 4 H, H-16), 6.66 (s, 4 H, H-18, H-18'), 7.34–7.43 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-2, H-2', H-4, H-12, H-40), 7.50 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-46, H-46'), 7.84 (d, $^4J = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10), 7.85 (d, $^4J = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-38), 8.07–8.15 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-36, H-37, H-41), 8.32 (d, $^3J = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-13), 8.44 (d, $^3J_{\text{H-9,H-8}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9), 8.44 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-42), 8.56 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-9}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-8,H-6}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-8), 8.67 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-43), 9.00 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34), 9.11 (dd, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-32), 17.2, 17.4 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-51), 22.7, 26.1, 26.1, 28.7, 29.36, 29.39, 29.4, 29.4, 29.6, 29.66, 29.70, 29.74, 29.76, 30.35 (CH_2), 30.63 (CF_2CH_2 , C-52), 31.92, 31.94 (CH_2), 68.6 (C_t , $\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-49), 69.2 (C_t , $\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-21), 71.1 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-16), 72.8 (C_t , $\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-49), 73.5 (C_t , $\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-21), 106.3 (C_t , C-18, C-18'), 108.7 (C_t , C-46, C-46'), 111.2 (C_t , C-10), 112.8 (C_t , C-4), 113.6 (C_t , C-2, C-2'), 118.2 (C_t , C-38), 122.2 (C_t , C-12), 122.5 (C_t , C-40), 124.3 (C_q , C-45), 124.5 (C_t , C-37), 125.7 (C_q , Anthracen), 126.1 (C_t , C-42), 127.1 (C_q , Anthrachinon), 127.7 (C_t , C-9), 128.7 (C_t , C-36), 129.22 (C_t , C-6), 129.26 (C_q , Anthracen), 129.34 (C_t , C-43), 130.15 (C_t , C-13), 130.26 (C_q , Anthracen), 130.30 (C_q , C-17), 130.41 (C_t , C-41), 133.2 (C_q , Anthracen), 133.5 (C_q , Anthracen), 133.7 (C_t , C-34), 133.9 (C_q , Anthrachinon), 134.0 (C_q , Anthrachinon), 134.6 (C_t , C-8), 135.4 (C_q , Anthrachinon), 136.8 (C_q , Anthrachinon), 138.4 (C_q , C-20), 142.7 (C_q , C-48), 149.3 (C_q , C-39), 151.3 (C_q , C-3, C-3'), 151.9 (C_q , C-1), 152.8 (C_q , C-47, C-47'), 153.5 (C_q , C-19, C-19'), 163.0 (C_q , C-5), 163.7 (C_q , C-11), 164.4 (C_q , C-33), 164.8 (C_q , C-44), 180.9, 182.5 (C_q , C-14, C-15).

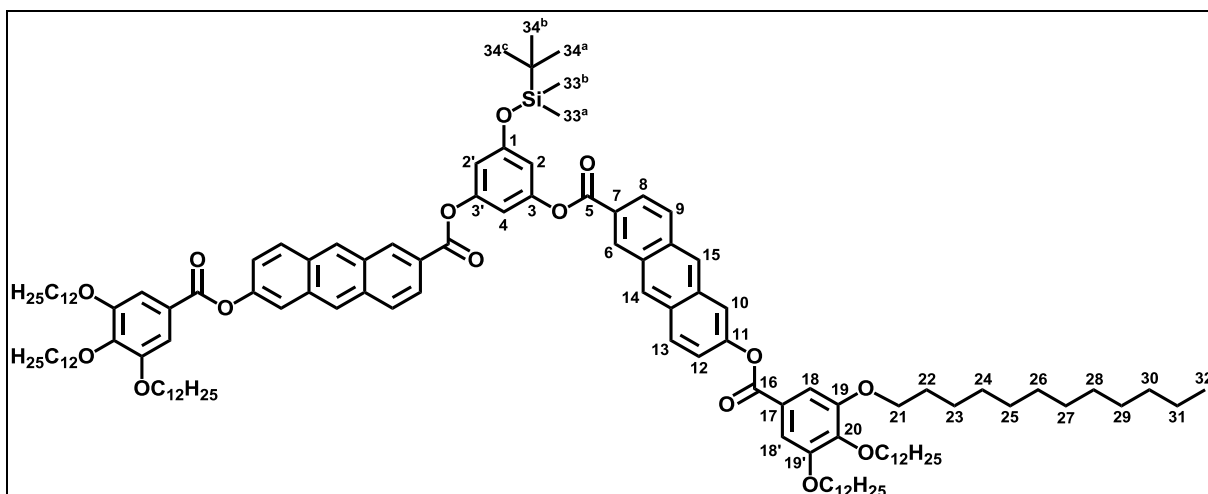
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 3728.4 (4, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 3729.3 (10, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 3730.3 (11, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 3731.3 (8, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 3732.3 (4, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$); 1575.4 (100), 1576.4 (44), 1795.5 (15), 1796.5 (9), 1797.5 (2) = Fragmente des Sterns.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (m, CH_{Valenz}), 2852 (w, CH_{Valenz}), 1741 (m, C=O_{Valenz}, Ester), 1676 (w, C=O_{Valenz}, aromatische Ketone), 1593 (m, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für C₁₈₀H₂₀₇F₅₁O₂₃: C 58.31 H 5.63 F 26.13 O 9.93, gefunden: C 59.08 H 5.79 / C 58.56 H 3.64 / C 58.60 H 5.77.

7.8.2 Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyl-oxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (**S4**)

7.8.2.1 Synthese von 3,5-Di{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}-1-(*tert*-butyl-dimethyl)silyloxybenzen (**61**)



9.39 mg (39.1 μ mol) des einfach silylgeschützten Kerns **K2** werden mit 70.0 mg (78.2 μ mol, 1 eq) des Anthracenarms **A4**, 18.0 mg (87.2 μ mol, 1.1 eq) DCC und 9.20 mg (31.0 μ mol, 0.4 eq) DPTS in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung eingeeengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan) gereinigt.

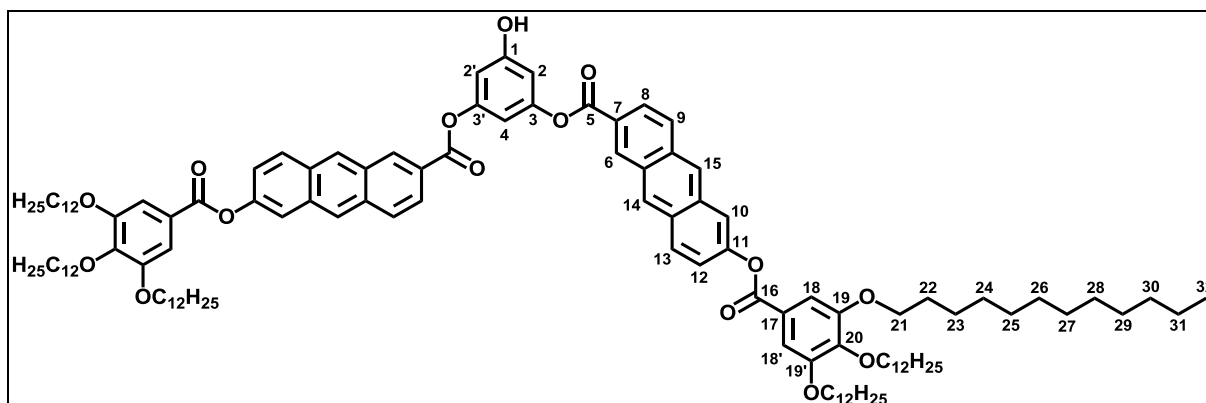
Ausbeute: 69.6 mg (34.9 μ mol, 89 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 0.31 (m, 6 H, H-33^{a-b}), 0.90 (m, 18 H, H-32), 1.04 (m, 9 H, H-34^{a-c}), 1.27-1.42 (m, 96 H, CH₂), 1.48-1.56 (m, 12 H, H-23), 1.76-1.89 (m, 12 H, H-22), 4.09 (m, 12 H, H-21), 6.81 (d, ³J_{H-2,H-4} = 2.1 Hz, CH_{arom.}, 2 H, H-2, H-2'), 7.00 (t, ³J_{H-4,H-2} = 2.1, CH_{arom.}, 1 H, H-4), 7.42 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, CH_{arom.}, 2 H, H-12), 7.49 (s, CH_{arom.}, 4 H,

H-18, H-18'), 7.87 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-10), 8.08-8.17 (m, CH_{arom.}, 6 H, H-8, H-9, H-13), 8.46 (bs, CH_{arom.}, 2 H, H-14), 8.66 (bs, CH_{arom.}, 2 H, H-15), 9.01 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-6).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = -4.4 (Si-(CH₃)₂), 14.1 (CH₃, C-32), 18.2 (Si-C(CH₃)₃), 22.67, 22.69 (CH₂), 25.62 (Si-C(CH₃)₃, C-34^{a-c}), 26.07, 26.09, 29.32, 29.35, 29.39, 29.57, 29.62, 29.65, 29.69, 29.73, 29.74, 29.75, 30.37, 31.91, 31.94 (CH₂), 69.34 (OCH_{2,meta}), 73.62 (OCH_{2,para}), 108.7 (C_t, C-18, C-18'), 108.9 (C_t, C-4), 111.6 (C_t, C-2, C-2'), 118.2 (C_t, C-10), 122.6 (C_t, C-12), 123.7 (C_q), 124.6 (C_t, C-8), 126.06 (C_t, C-14), 126.14 (C_q), 128.5 (C_t, C-9), 129.2 (C_t, C-15), 130.18 (C_q), 130.24 (C_q), 130.29 (C_t, C-13), 133.2 (C_q), 133.47 (C_t, C-6), 133.49 (C_q), 143.3 (C_q, C-20), 149.4 (C_q, C-11), 152.0 (C_q, C-3, C-3'), 153.0 (C_q, C-19, C-19'), 157.0 (C_q, C-1), 164.7 (C_q, C-5), 165.1 (C_q, C-16).

7.8.2.2 Synthese von 3,5-Di{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}phenol (**62**)



69.6 mg (34.9 μmol) der silylgeschützten Verbindung **61** werden in 15 mL THF gelöst und mit fünf Tropfen Essigsäure versetzt. Es werden 12.1 mg (38.3 μmol, 1.1 eq) TBAF gelöst in 5 mL THF zugetropft. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach 2 h ist die Umsetzung des Edukts vollständig und die Reaktionsmischung wird mit 100 mL einer halbgesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Die wässrige Mischung wird viermal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

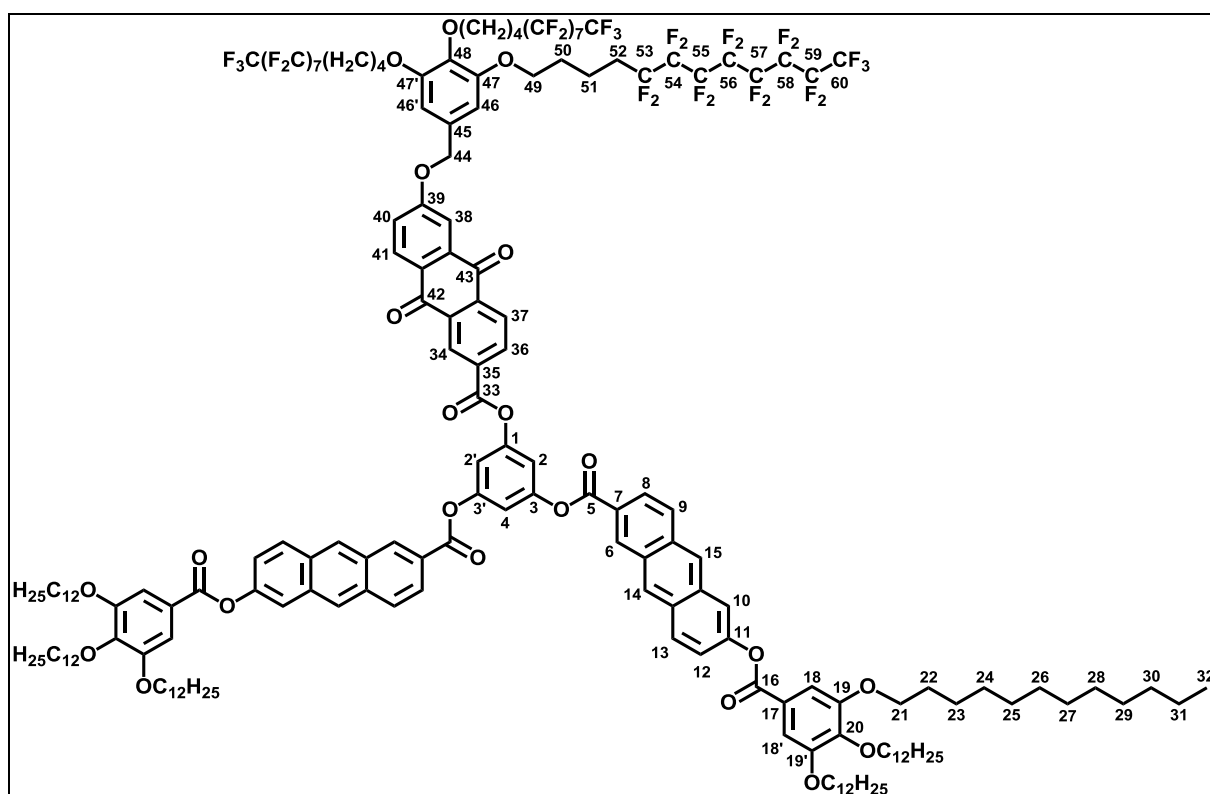
Ausbeute: 66.1 mg (< 34.9 μmol, < 100 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (m, 18 H, CH₃, H-32), 1.26–1.41 (m, 96 H, CH₂), 1.47–1.55 (m, 12 H, CH₂, H-23), 1.76–1.88 (m, 12 H, CH₂, H-22), 3.65 (bs, 1 H, -OH), 4.08 (m, 12 H, OCH₂, H-21), 6.72 (dd, ⁴J_{H-2,H-4} = 2.1 Hz, CH_{arom.}, 2 H, H-2, H-2'), 6.88 (t, ⁴J_{H-4,H-2} = 2.1 Hz,

CH_{arom.}, 1 H, H-4), 7.38 (dd, ³J_{H-12,H-13} = 9.1 Hz, ⁴J_{H-12,H-10} = 2.1 Hz, CH_{arom.}, 2 H, H-12), 7.48 (s, 4 H, CH_{arom.}, H-18, H-18'), 7.83 (m, CH_{arom.}, 2 H, H-10), 8.00-8.10 (m, 6 H, CH_{arom.}, H-8, H-9, H-13), 8.37 (bs, CH_{arom.}, 2 H, H-14), 8.57 (bs, CH_{arom.}, 2 H, H-15), 8.92 (bs, CH_{arom.}, 2 H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH₃, C-32), 22.67, 22.69, 22.96, 23.8, 26.07, 26.10, 28.92, 29.32, 29.35, 29.39, 29.41, 29.58, 29.64, 29.65, 29.70, 29.74, 29.75, 29.76, 30.37, 31.91, 31.94 (CH₂), 69.3 (OCH_{2,meta}), 73.7 (OCH_{2,para}), 107.4 (C_t, C-2, C-2'), 107.7 (C_t, C-4), 108.7 (C_t, C-18, C-18'), 118.2 (C_t, C-10), 122.5 (C_t, C-13), 123.7 (C_q), 124.4 (C_t, C-8), 125.9 (C_q), 126.0 (C_t, C-14), 128.5 (C_t, C-9), 129.2 (C_t, C-15), 130.1 (C_q), 130.2 (C_q), 130.3 (C_t, C-13), 133.1 (C_q), 133.4 (C_q), 133.5 (C_t, C-15), 143.2 (C_q, C-20), 149.4 (C_q, C-11), 152.0 (C_q, C-3, C-3'), 153.0 (C_q, C-19, C-19'), 157.6 (C_q, C-1), 165.0 (C_q, C=O, C-5), 165.2 (C_q, C=O, C-16).

7.8.2.3 Synthese von 3,5-Di{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzyloxy] anthrachinon-2-oyl}benzen (**S4**)



66.1 mg (35.2 μmol) der entschützten Vorstufe **62** werden mit 64.3 mg (35.2 μmol, 1 eq) des Anthrachinonarms mit semiperfluorierter Kopfgruppe, 8.00 mg (38.8 μmol, 1.1 eq) DCC und 4.20 mg (14.3 μmol) DPTS in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Chloroform). Nach ca.

14 d ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wird eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Chloroform : Methanol – 70 : 30 : 3) und nachfolgend gelpermeationschromatographisch (Laufmittel Chloroform) gereinigt.

Ausbeute: 105 mg (28.4 μmol , 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 18 H, CH_3 , H-32), 1.26–1.41 (m, 96 H, CH_2), 1.47–1.54 (m, 12 H, CH_2 , H-23), 1.75–1.94 (m, 24 H, CH_2 , H-22, H-50, H-51), 2.08–2.24 (m, 6 H, CH_2 , H-52), 3.96–4.11 (m, $-\text{OCH}_2$, H-21, H-49), 5.16 (s, OCH_2 ,_{Benzyl}, 2 H, H-44), 6.69 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-46, H-46'), 7.36–7.42 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-2, H-2', H-4, H-12, H-40), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 4 H, H-18, H-18'), 7.83 (d, $^4J = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-38), 7.86 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10), 8.08–8.16 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-8, H-9, H-13), 8.33 (d, $^3J_{\text{H-37,H-36}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-41), 8.43 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-14, H-37), 8.57 (dd, $^3J_{\text{H-36,H-37}} = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-36), 8.66 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-15), 9.01 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-6), 9.11 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-32), 17.2, 17.4 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.68, 22.70, 26.08, 26.10, 28.8, 29.32, 29.36, 29.40, 29.59, 29.64, 29.66, 29.70, 29.74, 29.75, 29.76, 30.38 (CH_2), 30.65 (t, CF_2CH_2 , C-52), 31.92, 31.95 (CH_2), 68.5 (OCH_2 ,_{meta}, C-49), 69.3 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 70.9 (CH_2 ,_{Benzyl}, C-44), 72.6 (OCH_2 ,_{para}, C-49), 73.6 (OCH_2 ,_{para}, C-21), 106.3 (C_t , C-46, C-46'), 108.7 (C_t , C-18, C-18'), 111.1 (C_t , C-38), 113.2 (C_t , C-2, C-2'), 113.9 (C_t , C-4), 118.2 (C_t , C-10), 122.2 (C_t , C-40), 122.7 (C_t , C-12), 123.7 (C_q , C-17), 124.4 (C_t , C-8), 125.7 (C_q ,_{Anthracen}), 126.1 (C_t , C-14), 127.3 (C_q ,_{Anthracen}), 127.7 (C_t , C-37), 128.7 (C_t , C-9), 129.2 (C_t , C-34), 129.3 (C_t , C-15), 130.12 (C_q ,_{Anthracen}), 130.16 (C_t , C-41), 130.26 (C_q ,_{Anthracen}), 130.31 (C_t , C-13), 131.06 (C_q , C-45), 133.2 (C_q ,_{Anthracen}), 133.6 (C_q ,_{Anthrachinon}), 133.7 (C_t , C-6), 133.9 (C_q ,_{Anthrachinon}), 134.2 (C_q ,_{Anthrachinon}), 134.7 (C_t , C-36), 135.4 (C_q ,_{Anthrachinon}), 136.7 (C_q ,_{Anthrachinon}), 137.9 (C_t , C-48), 143.3 (C_q , C-20), 149.5 (C_q , C-11), 151.2 (C_q , C-1), 151.9 (C_q , C-3, C-3'), 153.1 (C_q , C-19, C-19'), 153.2 (C_q , C-47, C-47'), 163.0 (C_q , C-39), 163.6 (C_q , C=O, C-33), 164.5 (C_q , C=O, C-5), 165.1 (C_q , C=O, C-16), 180.9, 182.5 (C_q , C=O, C-42, C-43).

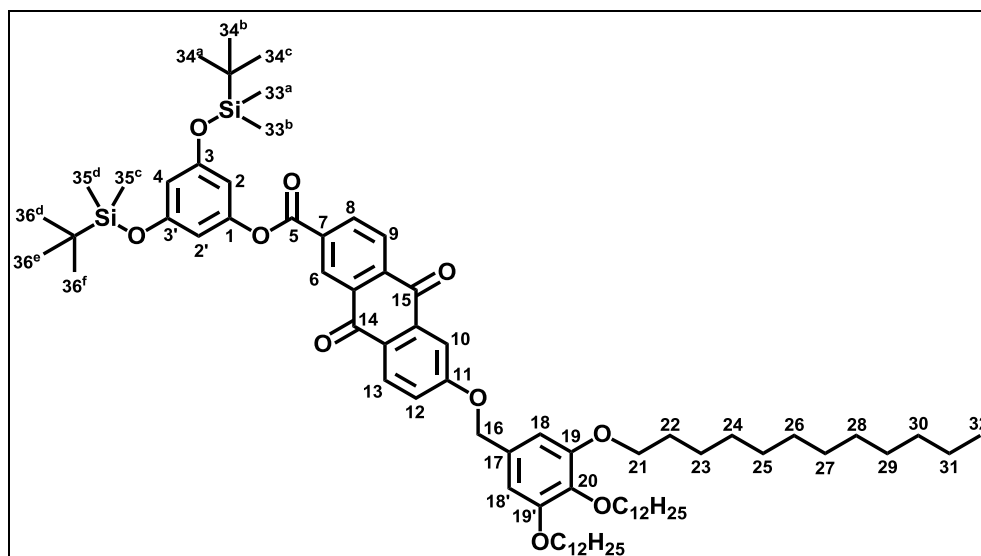
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 3712.4 (20, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 3713.4 (58, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 3714.4 (65, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 3715.4 (46, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 3716.4 (23, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$); 1045.8 (100), 1561.3 (31), 2153.6 (14) = Fragmente des Sterns.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2852 (w, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1736 (m, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1677 (vw, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1593 (m, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für $C_{180}H_{207}F_{51}O_{22}$: C 58.57 H 5.65 F 26.25 O 9.54, gefunden: C 59.57 H 5.78 / C 59.17 H 4.70.

7.8.3 Synthese von 5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyl-oxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (**S5**)

7.8.3.1 Synthese von 1-{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3,5-(*tert*-butyldimethyl)silyloxybenzen (**63**)



11.7 mg (33.0 μmol) des zweifach silylierten Phloroglucins **K3** werden mit 30.0 mg (33.0 μmol , 1 eq) des Anthrachinonarms **A3**, 7.50 mg (36.3 μmol , 1.1 eq) DCC und 4.00 mg (13.6 μmol , 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nachdem der Armbaustein vollständig umgesetzt ist, wird die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Ethylacetat – 20 : 1). Das Produkt wird als gelbes, erstarrtes Öl erhalten und enthält nicht umgesetzte Kerneinheit. Es wird keine weitere Aufarbeitung unternommen, da sich das Nebenprodukt im Rahmen der anschließenden Entschützung abtrennen lässt.

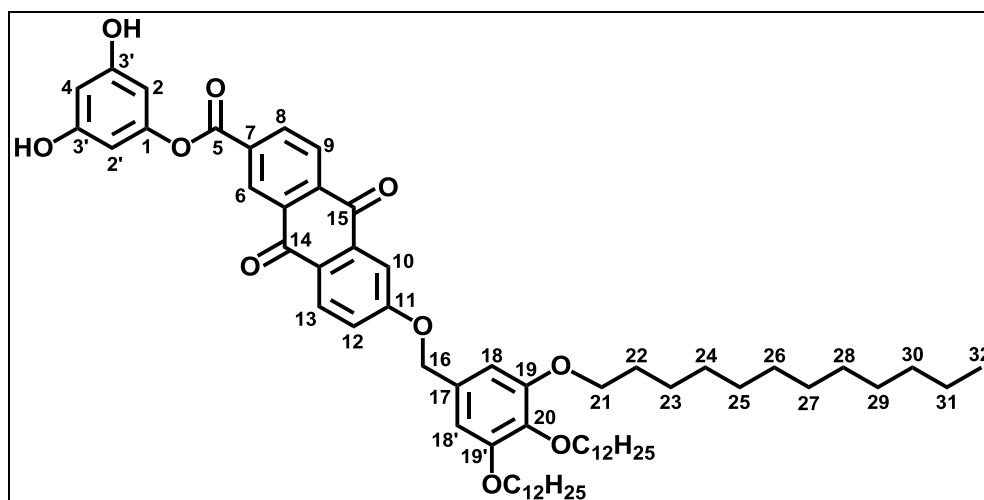
Ausbeute: 37.7 mg (29.9 μmol , max. 91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.23 (m, 12 H, H-33^{a,b}), 0.99 (m, 18 H, H-34^{a-c}), 1.26–1.37 (m, CH_2 , 48 H), 1.44–1.51 (m, CH_2 , 6 H, H-23), 1.72–1.85 (m, CH_2 , 6 H, H-22), 3.98 (m, OCH_2 , 6 H, H-21), 5.16 (s, CH_2 ,_{Benzyl}, 2 H, H-16), 6.29 (t, $^4J_{\text{H-4,H-2}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H,

H-4), 6.41 (d, $^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-2, H-2'), 6.66 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-10,H-12}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.32 (d, $^3J_{\text{H-13,H-10}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-13), 8.42 (dd, $^3J_{\text{H-9,H-8}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-9,H-6}} = 0.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.52 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-9}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-8,H-6}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 9.08 (dd, $^4J_{\text{H-6,H-8}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-6,H-9}} = 0.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = -4.4 ($\text{Si-}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, C-33^{a,b}), 14.1 (CH_3 , C-32), 18.2 ($\text{Si-}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 22.7 (CH_2), 25.6 ($\text{Si-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, C-34^{a-c}), 26.10, 26.12, 29.35, 29.38, 29.40, 29.42, 29.61, 29.65, 29.69, 29.73, 29.75, 30.33, 31.91, 31.93 (CH_2), 69.2 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 71.1 (CH_2 ,_{Benzyl}, C-16), 73.5 (OCH_2 ,_{para}, C-21), 106.3 (C_t , C-18, C-18'), 107.1 (C_t , C-2, C-2'), 110.1 (C_t , C-4), 111.2 (C_t , C-10), 122.1 (C_t , C-12), 127.2 (C_q), 127.6 (C_t , C-9), 129.1 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-13), 130.3 (C_q , C-17), 133.8 (C_q), 134.6 (C_t , C-8), 134.8 (C_q), 135.4 (C_q), 136.5 (C_q), 138.3 (C_q , C-20), 151.6 (C_q , C-1), 153.4 (C_q , C-19, C-19'), 157.0 (C_q , C-3, C-3'), 163.3 (C_q , C-5), 163.7 (C_q , C-11), 181.1, 182.6 (C_q , C=O, C-14, C-15).

7.8.3.2 Synthese von 1-{6-[Tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3,5-dihydroxybenzen (**64**)



37.7 mg (29.9 μmol) der silylgeschützten Verbindung **63** werden in 20 mL THF gelöst und mit drei Tropfen Essigsäure versetzt. Eine Lösung von 20.8 mg (65.9 μmol , 2.2 eq) TBAF in 5 mL THF wird tropfenweise zugeetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach 2 h ist die Reaktion beendet und man versetzt mit 100 mL halbgesättigter Ammoniumchloridlösung. Die wässrige Mischung wird viermal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck

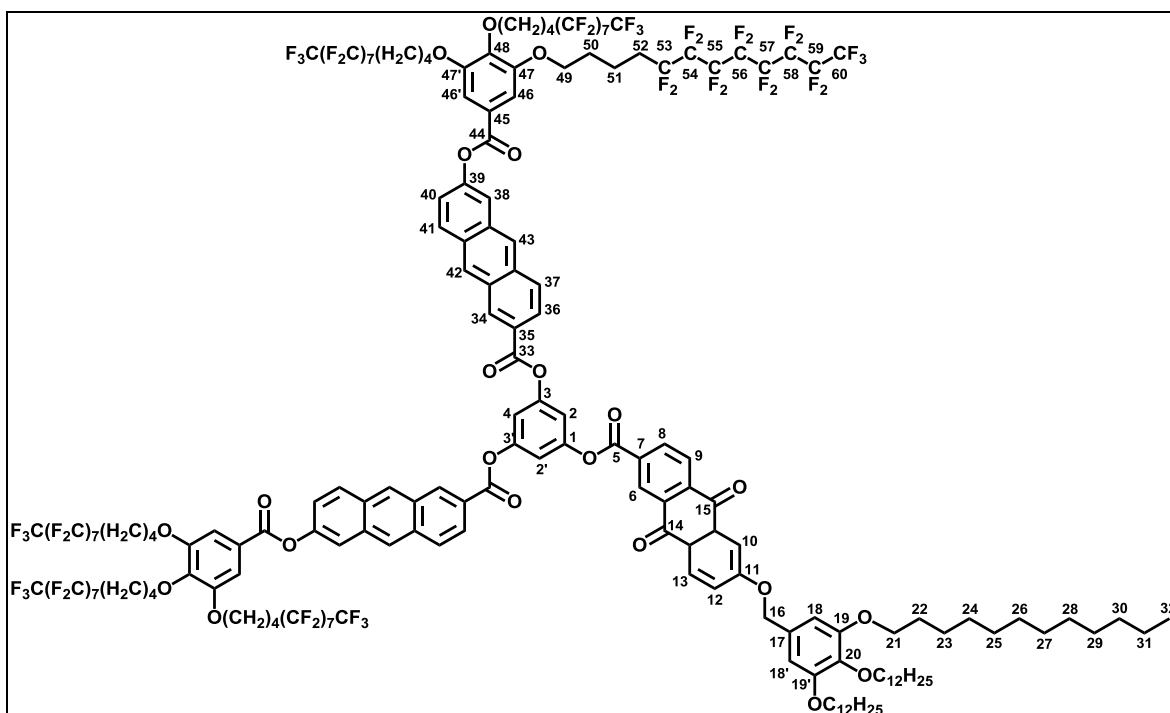
entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Methanol – 100 : 1 → 100 : 3) gereinigt.

Ausbeute: 24.5 mg (24.0 μ mol, 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (m, CH_3 , 9 H, H-32), 1.30-1.43 (m, CH_2 , 48 H), 1.48-1.56 (m, CH_2 , 6 H, H-23), 1.68-1.82 (m, CH_2 , 6 H, H-22), 3.92, 3.99 (2t, $^3J = 6.4$ Hz, OCH_2 , 6 H, H-21), 5.21 (s, CH_2 ,_{Benzyl}, H-16), 6.13 (t, $^4J_{\text{H-4,H-2}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-4), 6.21 (d, $^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.1$ Hz, 2 H, H-2, H-2'), 6.75 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.44 (dd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 7.84 (d, $^4J_{\text{H-10,H-12}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.27 (dd, $^3J_{\text{H-9,H-8}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-9,H-6}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-13), 8.37 (s, -OH, 2 H), 8.38 (dd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 8.52 (dd, $^3J_{\text{H-8,H-9}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-8,H-6}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.95 (dd, $^4J_{\text{H-6,H-8}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-6,H-9}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.25 (CH_3 , C-32), 23.38, 23.39, 26.94, 27.0, 30.14, 30.17, 30.24, 30.31, 30.42, 30.45, 30.48, 30.55, 30.59, 31.21, 32.70, 32.72 (CH_2), 69.6 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 71.5 (CH_2 ,_{Benzyl}, C-16), 73.4 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 100.8 (C_t , C-2, C-2'), 101.1 (C_t , C-4), 107.2 (C_t , C-18, C-18'), 111.8 (C_t , C-10), 122.1 (C_t , C-12), 127.8 (C_t , C-9), 127.9 (C_q), 128.9 (C_t , C-6), 130.3 (C_t , C-13), 131.7 (C_q , C-17), 134.7 (C_t , C-8, C_q), 135.7 (C_q), 136.4 (C_q), 137.4 (C_q), 139.3 (C_q , C-20), 153.2 (C_q , C-1), 154.2 (C_q , C-19, C-19'), 160.0 (C_q , C-3, C-3'), 163.5 (C_q , C=O, C-5), 164.6 (C_q , C-O, C-11), 181.1, 182.5 (C_q , C=O, C-14, C-15).

7.8.3.3 Synthese von 5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracinon-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S5)



24.5 mg (24.0 μmol) der entschützten Vorstufe **64**, 87.1 mg (48 μmol , 2 eq) Anthracenarm **A6**, 10.9 mg (52.9 μmol , 2.2 eq) DCC und 5.70 mg (19.2 μmol , 0.8 eq) DPTS werden in einer Mischung von 10 mL Dichlormethan und 5 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan 4 w gerührt. Die Dünnschichtchromatographie war mit verschiedenen Laufmitteln nicht aussagekräftig über den Fortschritt der Reaktion. Man engt die Reaktionsmischung ein und löst in 30 mL heißem THF. Anschließend versetzt man mit 30 mL Methanol und kühlt mit Eis. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit reichlich eiskaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält das Produkt als einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 71.8 mg (15.5 μmol , 65 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.87 (m, CH_3 , 9 H), 1.26-1.39 (m, CH_2 , 48 H), 1.44-1.51 (m, CH_2 , 6 H), 1.71-2.00 (m, CH_2 , 30 H), 2.10-2.26 (m, CH_2 , 12 H), 3.94-4.01 (m, OCH_2 , 6 H, H-21), 4.09-4.13 (m, OCH_2 , 12 H, H-49), 5.14 (s, CH_2 ,_{Benzyl}, 2 H, H-16), 6.65 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.37-7.41 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-2, H-2', H-4, H-12, H-40), 7.49 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 4 H, H-46, H-46'), 7.82 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 7.85 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-38), 8.06-8.15 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 6 H, H-36, H-37, H-41), 8.31 (d, $^3J = 8.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-13), 8.42-8.45 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-9, H-42), 8.57 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.64 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-43), 9.00 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-34), 9.11 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-6).

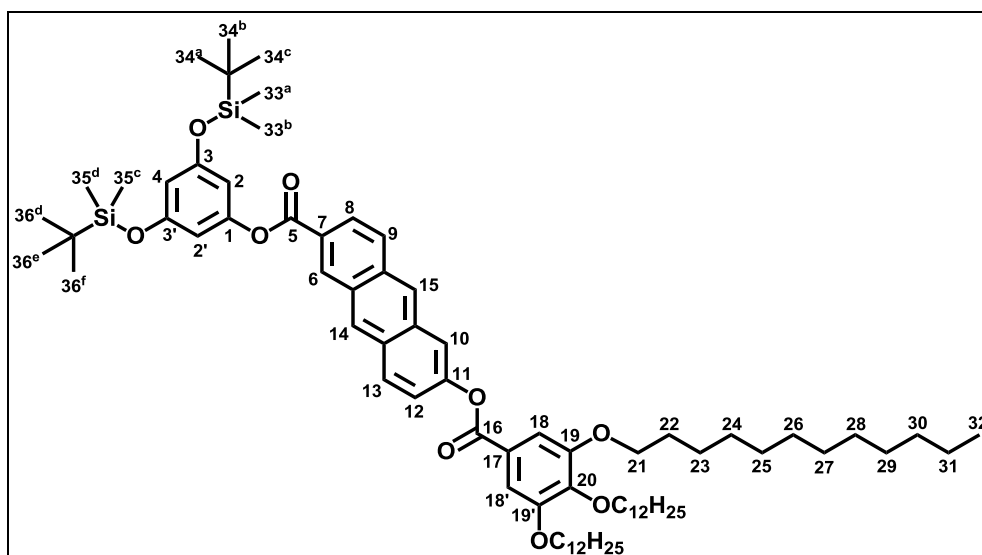
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_2 , C-32), 17.2, 17.4 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-51), 22.7, 26.11, 26.14, 28.7, 29.36, 29.39, 29.43, 29.62, 29.66, 29.70, 29.74, 29.76, 30.35 (CH_2), 30.6 (t, CF_2CH_2 , C-52), 31.92, 31.94 (CH_2), 68.6 (OCH_2 , meta, C-49), 69.2 (OCH_2 , meta, C-21), 71.1 (CH_2 , Benzyl, C-16), 72.8 (OCH_2 , para, C-49), 73.5 (OCH_2 , para, C-21), 106.3 (C_t , C-18, C-18'), 108.7 (C_t , C-46, C-46'), 111.2 (C_t , C-10), 113.2 (C_t , C-2, C-2'), 113.3 (C_t , C-4), 118.2 (C_t , C-18), 122.2 (C_t , C-12), 122.5 (C_t , C-40), 124.3 (C_q), 124.5 (C_t , C-37), 125.8 (C_q), 126.1 (C_t , C-42), 127.7 (C_t , C-9), 128.7 (C_t , C-36), 129.2 (C_t , C-6), 129.32 (C_t , C-43), 129.35 (C_q), 130.1 (C_t , C-13), 130.2 (C_q), 130.3 (C_q), 130.4 (C_t , C-41), 133.2 (C_q), 133.5 (C_q), 133.7 (C_t , C-34), 133.9 (C_q), 134.1 (C_q), 134.6 (C_q , C-8), 135.4 (C_q), 136.7 (C_q), 138.4 (C_q , C-20), 142.7 (C_q , C-48), 149.3 (C_q , C-39), 151.3 (C_q , C-3, C-3'), 151.8 (C_q , C-1), 152.8 (C_q , C-47, C-47'), 153.5 (C_q , C-19, C-19'), 163.0 (C_q , C=O, C-5), 163.7 (C_q , C=O, C-11), 164.5 (C_q , C=O, C-33), 164.8 (C_q , C=O, C-44), 180.9, 182.5 (C_q , C=O, C-14, C-15).

MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 4625.0 (100, $[\text{M}+2]^+$), 4641.3 (72, $[\text{M}+18]^+$); 3967.2 (72) = Fragment des Sterns.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2854 (w, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1736 (m, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1676 (w, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1591 (m, Ringschwingung Aromaten).

7.8.4 Synthese von 5-{6-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyl-oxy)benzyloxy]-anthrachinon-2-oyl}benzen (**S6**)

7.8.4.1 Synthese von 1-{6-[Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-3,5-(*tert*-butyldimethyl)silyloxybenzen (**65**)



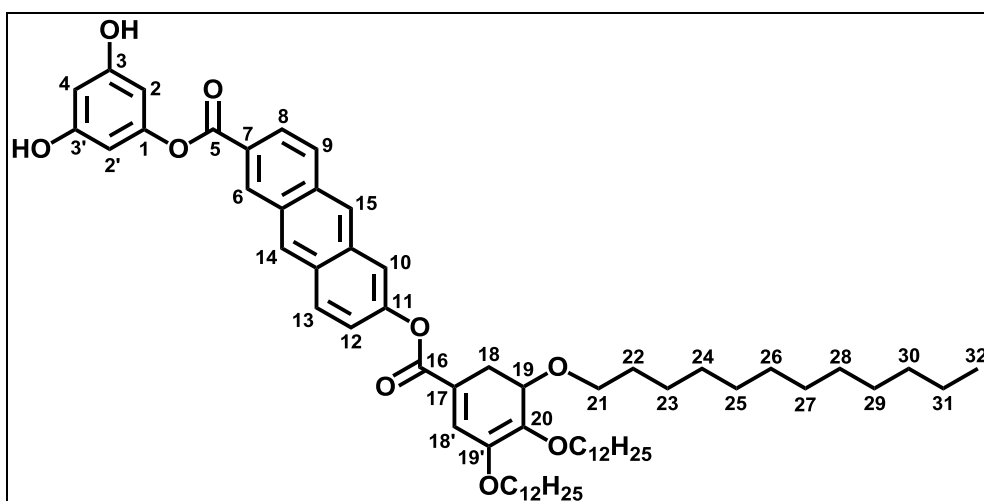
11.9 mg (33.5 μmol) des zweifach silylierten Phloroglucins **K3** werden mit 30.0 mg (33.5 μmol , 1 eq) des Anthracenarms **A4**, 8.00 mg (38.8 μmol , 1.1 eq) DCC und 4.00 mg (13.6 μmol) DPTS in 20 mL Dichlormethan umgesetzt. Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan) kontrolliert. Nach vollständiger Umsetzung der Armeinheit wird die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Dichlormethan – 1 : 1 \rightarrow 3 : 7). Man erhält das Produkt als gelbes, erstarrendes Öl, welches mit dem Weichmacher DEHP verunreinigt ist.

Ausbeute: 44.0 mg (max. 33.5 μmol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.24 (m, 12 H, H-33^{a,b}), 1.00 (m, 18 H, H-34^{a-c}), 1.27–1.42 (m, 48 H, CH_2), 1.47–1.54 (m, 6 H, CH_2 , H-23), 1.75–1.89 (m, 6 H, CH_2 , H-22), 4.09 (m, 6 H, OCH_2 , H-21), 6.29 (t, $^4J_{\text{H-4,H-2}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-4), 6.45 (d, $^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2'), 7.41 (dd, $^3J_{\text{H-12,H-13}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.87 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 8.07–8.15 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-8, H-9, H-13), 8.46 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-14), 8.65 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-15), 8.98 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-1).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = -4.4 (Si-($\text{C}\underline{\text{H}}_3$)₂, C-33^{a,b}), 14.1 (CH_3 , C-32), 18.2 (Si- $\text{C}\underline{\text{H}}_3$)₃, C-34^{a,b}), 22.67, 22.69 (CH_2), 25.6 (Si- $\text{C}\underline{\text{H}}_3$)₃, 26.07, 26.09, 29.31, 29.36, 29.40, 29.58, 29.63, 29.65, 29.70, 29.73, 29.74, 29.76, 31.92, 31.94 (CH_2), 69.3 (OCH_2 ,_{meta}, C-21), 73.6 (OCH_2 ,_{para}, C-21), 107.4 (C_t , C-2, C-2'), 108.7 (C_t , C-18, C-18'), 118.2 (C_t , C-10), 122.5 (C_t , C-12), 123.7 (C_q), 124.7 (C_t , C-8), 126.0 (C_t , C-14), 126.5 (C_q), 128.4 (C_t , C-9), 129.1 (C_t , C-15), 130.2 (C_q), 130.3 (C_t , C-13), 133.2 (C_q), 133.3 (C_t , C-6), 133.4 (C_q), 143.3 (C_q , C-20), 149.4 (C_q , C-11), 152.1 (C_q , C-1), 153.0 (C_q , C-19, C-19'), 156.9 (C_q , C-3, C-3'), 164.9 (C_q , C=O, C-5), 165.1 (C_q , C=O, C-16).

7.8.4.2 1-{6-[Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-3,5-dihydroxybenzen (**66**)



44.0 mg (35.7 μmol) der silylgeschützten Verbindung **65** werden in 20 mL THF gelöst und mit drei Tropfen Essigsäure versetzt. Eine Lösung von 24.8 mg (78.6 μmol , 2.2 eq) TBAF werden in 5 mL THF gelöst und tropfenweise zur Eduktlösung zugegeben. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach ca. 2 h ist die Reaktion beendet und man quencht mit 100 mL einer halbgesättigten Ammoniumchloridlösung. Die wässrige Mischung wird viermal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan : Methanol – 100 : 1 \rightarrow 100 : 2) gereinigt.

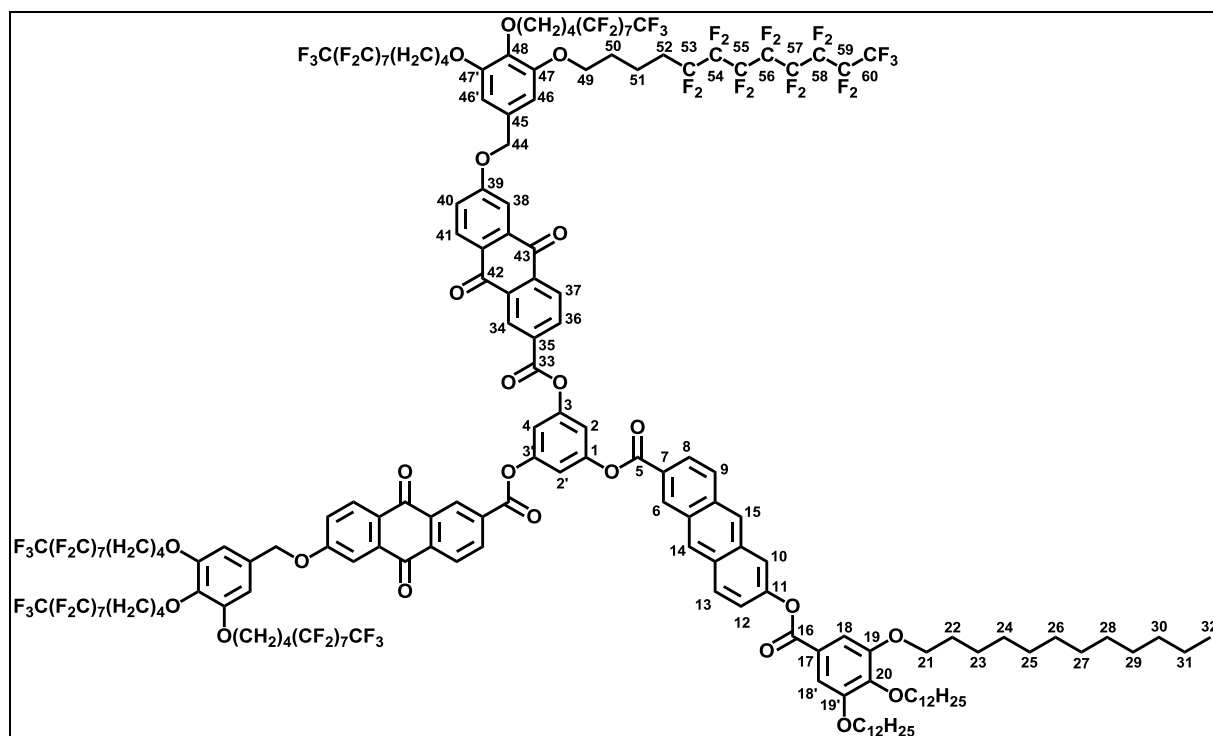
Ausbeute: 31.6 mg (31.5 μmol , 88%)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.89 (m, CH_3 , 9 H, H-32), 1.26-1.41 (m, CH_2 , 48 H), 1.46-1.54 (m, CH_2 , 6 H, H-23), 1.75-1.88 (m, CH_2 , 6 H, H-22), 4.08 (m, OCH_2 , 6 H, H-21), 6.26 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-4), 6.34 (d, $^4J = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-2, H-2'), 6.51 (bs, OH, 2 H), 7.36 (dd,

$^3J_{\text{H-12,H-13}} = 9.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-12,H-10}} = 2.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-12), 7.46 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-18, H-18'), 7.80 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-10), 7.99 (d, $^3J_{\text{H-9,H-8}} = 9.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-9), 8.04 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-13), 8.06 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-8), 8.34 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-14), 8.54 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-15), 8.91 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-32), 22.68, 22.70, 26.07, 26.10, 29.31, 29.36, 29.40, 29.41, 29.58, 29.64, 29.66, 29.70, 29.75, 29.76, 30.35, 31.91, 31.94 (CH_2), 69.3 (OCH_2 , meta, C-21), 73.7 (OCH_2 , para, C-21), 101.5 (C_t , C-4), 102.1 (C_t , C-2, C-2'), 108.7 (C_t , C-18, C-18'), 118.2 (C_t , C-10), 122.5 (C_t , C-12), 123.6 (C_q , C-17), 124.4 (C_t , C-8), 125.7 (C_q), 126.0 (C_t , C-14), 128.5 (C_t , C-9), 129.3 (C_t , C-15), 130.0 (C_q), 130.2 (C_q), 130.3 (C_t , C-13), 133.1 (C_q), 133.5 (C_q), 133.8 (C_t , C-6), 143.2 (C_q , C-20), 149.4 (C_q , C-O, C-11), 152.2 (C_q , C-OH, C-1), 153.0 (C_q , C-19, C-19'), 157.6 (C_q , C-OH, C-3, C-3'), 165.2 (C_q , C=O, C-5), 166.3 (C_q , C=O, C-16).

7.8.4.3 Synthese von 5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-1,3-di{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzoyloxy]anthraquinon-2-oyl}benzen (S6)



31.6 mg (31.5 μmol) der Vorstufe **66** werden mit 115 mg (63.0 μmol , 2 eq) des Anthrachinonarms **A5**, 14.3 mg (69.3 μmol , 2.2 eq) DCC und 7.40 mg (25.2 μmol , 0.8 eq) DPTS in einer Mischung von 10 mL Dichlormethan und 5 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan umgesetzt. Die Dünnschichtchromatographie war mit verschiedenen Laufmitteln nicht

aussagekräftig über den Fortschritt der Reaktion. Die Gesamtdauer betrug ca. 4 w. Anschließend wird die Reaktionsmischung eingengt, in 30 mL destilliertem THF in der Hitze gelöst und mit 30 mL Methanol versetzt, wobei die Mischung trüb wird. Anschließende Eiskühlung und Filtration ergibt das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 84.6 mg (18.3 μmol , 58 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 9 H, CH_3 , H-32), 1.26-1.41 (m, 48 H, CH_2), 1.46-1.54 (m, 6 H, CH_2 , H-23), 1.75-1.95 (m, 36 H, CH_2 , H-22, H-50, H-51), 2.07-2.24 (m, 12 H, CH_2 , H-52), 3.96-4.10 (m, 18 H, $-\text{OCH}_2$, H-21, H-49), 5.15 (s, 4 H, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, H-44), 6.68 (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-46, H-46'), 7.34-7.42 (m, 6 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-2, H-2', H-4, H-12, H-40), 7.47 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-18, H-18'), 7.82 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-38), 7.85 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-10), 8.06-8.13 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-8, H-9, H-13), 8.32 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-41), 8.43 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-14, H-37), 8.56 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-36), 8.64 (bs, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-15), 8.99 (bs, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-6), 9.09 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-34).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-32), 17.2, 17.4 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-51), 22.68, 22.70, 26.08, 26.10, 28.8, 29.33, 29.36, 29.40, 29.41, 29.59, 29.64, 29.66, 29.70, 29.74, 29.75, 29.76, 30.38 (CH_2), 30.6 (t, CF_2CH_2 , C-52), 31.92, 31.95 (CH_2), 68.5 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-49), 69.3 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-21), 70.9 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-44), 72.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-49), 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-21), 106.3 (C_t , C-46, C-46'), 108.7 (C_t , C-18, C-18'), 111.1 (C_t , C-38), 113.0 (C_t , C-4), 113.6 (C_t , C-2, C-2'), 118.2 (C_t , C-10), 122.2 (C_t , C-40), 122.7 (C_t , C-12), 123.6 (C_q , C-17), 124.4 (C_t , C-8), 125.6 (C_q , Anthracen), 126.1 (C_t , C-14), 127.2 (C_q , Anthracen), 127.7 (C_t , C-37), 128.7 (C_t , C-9), 129.2 (C_t , C-34), 129.3 (C_t , C-15), 130.1 (C_q , Anthracen), 130.2 (C_t , C-41), 130.26 (C_q , Anthracen), 130.31 (C_t , C-13), 131.0 (C_q , C-45), 133.2 (C_q , Anthracen), 133.6 (C_q , Anthrachinon), 133.7 (C_t , C-6), 133.9 (C_q , Anthrachinon), 134.1 (C_q , Anthrachinon), 134.7 (C_t , C-36), 135.4 (C_q , Anthrachinon), 136.7 (C_q , Anthrachinon), 137.9 (C_q , C-48), 143.3 (C_q , C-20), 149.5 (C_q , C-11), 151.3 (C_q , C-3, C-3'), 151.9 (C_q , C-1), 153.1 (C_q , C-19', C-19'), 153.2 (C_q , C-47, C-47'), 162.9 (C_q , C=O, C-39), 163.6 (C_q , C=O, C-33), 164.4 (C_q , C=O, C-5), 165.1 (C_q , C=O, C-16), 180.9, 182.5 (C_q , C=O, C-42, C-43).

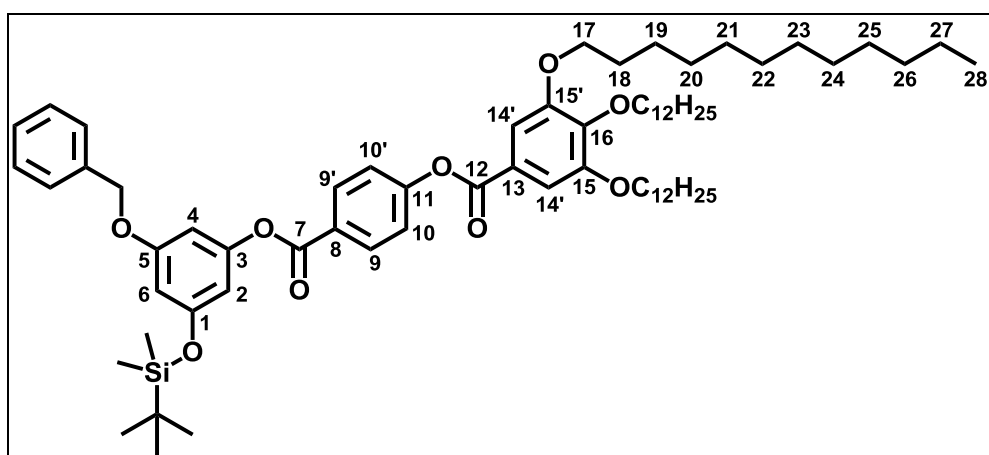
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 4608.9 (36, $[\text{M}]^-$); 3967.6 (100) = Fragment des Sterns.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 2854 (w, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1740 (m, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1677 (w, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1593 (m, Ringschwingung Aromaten).

7.9 Synthese der unsymmetrischen Sterne

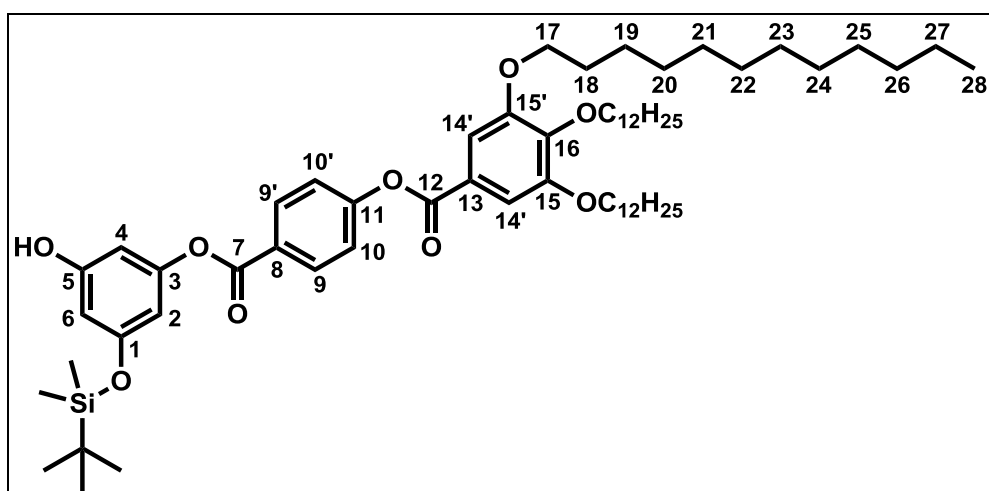
7.9.1 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (S7)

7.9.1.1 Synthese von 5-Benzyloxy-1-(*tert*-butyldimethyl)silyloxy-3-{4'-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}benzen (67)



Die Synthese erfolgte wie bereits in der Diplomarbeit von Michael Jahr beschrieben ausgehend von dem Kern **K4** und dem Benzoatarm **A1**.^[27]

7.9.1.2 Synthese von 5-(*tert*-Butyldimethyl)silyloxy-3-{4'-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}phenol (68)



1.87 g (1.69 mmol) der benzylierten Vorstufe **67** werden in 200 mL destilliertem Diethylether gelöst und mit zwei Spatelspitzen Pd/C versetzt. Die Mischung wird entgast und zunächst unter Stickstoffatmosphäre gesetzt, welche im Anschluss gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel

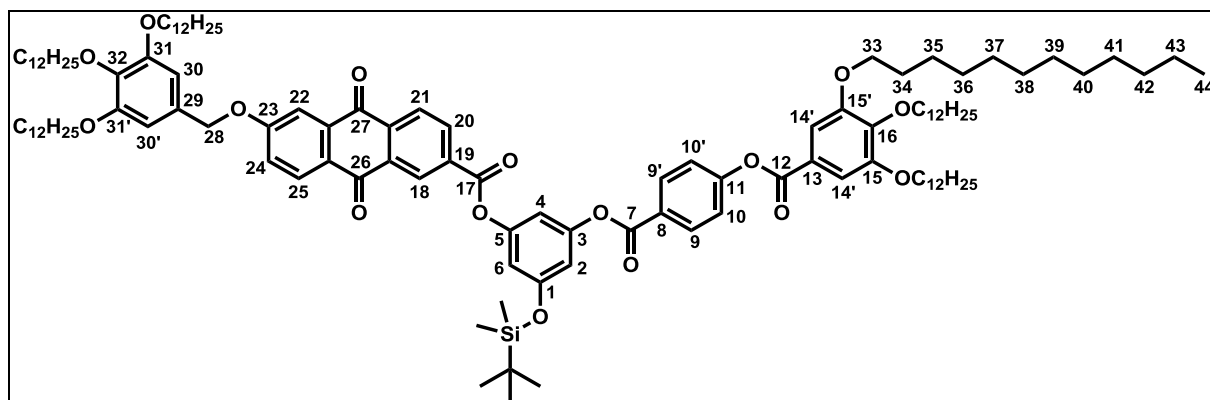
Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Nach 2 d wird die Katalysatormenge verdoppelt. Die gesamte Reaktionszeit beträgt ca. 2 w. Nach beendeter Reaktion zeigt die Dünnschichtchromatographie Verunreinigungen, welche säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 12 : 1) abgetrennt werden. Man erhält das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 1.67 g (1.70 mmol, 97 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.23 (s, 6 H, Si- CH_3), 0.88 (2t, 9 H, CH_3 , H-28), 0.98 (s, 9 H, C- CH_3), 1.26–1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.49 (m, 6 H, CH_2), 1.73–1.87 (m, 6 H, CH_2), 4.07 (2t, 6 H, OCH_2), 4.87 (s, 1 H, OH), 6.23 (dd, 1 H, CH), 6.33 (dd, 1, CH), 6.36 (dd, 1, CH), 7.34 (AA'BB', 2 H, CH), 7.41 (s, 2 H, H-14, H-14'), 8.25 (AA'BB', 2 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = –4.5 (Si- CH_3), 14.1 (CH_3), 18.2 (C_q), 22.68 (CH_2), 25.60 (C- $\underline{\text{CH}}_3$), 26.05, 26.08, 29.30, 29.36, 29.39, 29.56, 29.63, 29.65, 29.69, 29.72, 29.75, 30.35, 31.92, 31.94 (CH_2), 69.4 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$), 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$), 102.6, 105.3, 106.6 (C_t , C-2, C-4, C-6), 108.7 (C_q , C-14, C14'), 122.1 (C_t , C-10, C-10'), 123.3 (C_q , C-13), 127.0 (C_q , C-8), 131.8 (C_t , C-9, C-9'), 143.4 (C_q , C-16), 152.1 (C_q , C-3), 153.0 (C_q , C-15, C-15'), 155.3 (C_q , C-11), 156.8, 157.4 (C_q , C-1, C-5), 164.1 (C_q , C-7), 164.5 (C_q , C-12).

7.9.1.3 Synthese von 3-{4-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}-1-(*tert*-butyldimethyl)silyloxybenzen (69)



368 mg (362 μmol) der Vorstufe **68** werden mit 300 mg (329 μmol) Anthrachinonarm **A3**, 82.1 mg (398 μmol , 1.1 eq) DCC und 42.6 mg (145 μmol) DPTS in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 12 : 1). Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der

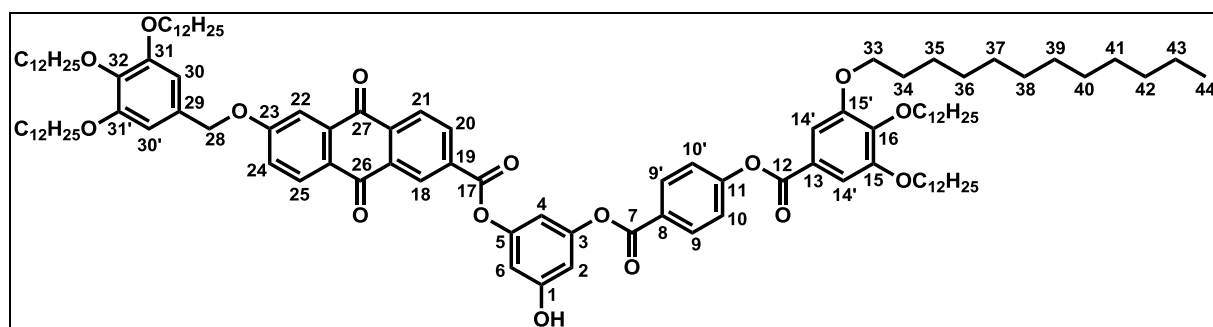
Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan → Hexan : Ethylacetat – 12 : 1) aufgearbeitet.

Ausbeute: 548 mg (287 μ mol, 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.28 (s, 6 H, Si- CH_3), 0.88 (4t, 18 H, CH_3 , H-44), 1.01 (s, 9 H, C- CH_3), 1.26–1.35 (m, 96 H, CH_2), 1.44–1.51 (m, 12 H, CH_2), 1.73–1.86 (m, 12 H, CH_2), 4.04 (4t, 12 H, OCH_2), 5.16 (s, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$), 6.66 (s, 2 H, H-30, H-30'), 6.73 (2dd, 2 H, CH_{Kern}), 6.88 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 7.36 (AA'BB', 2 H, CH), 7.39 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-22}} = 2.7$ Hz, H-24), 7.41 (s, 2 H, H-14, H-14'), 7.85 (d, 1 H, $^4J_{\text{H-22,H-24}} = 2.7$ Hz, H-22), 8.28 (AA'BB', 2 H, CH), 8.33 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 8.7$ Hz, H-25), 8.43 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-21,H-20}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-21,H-18}} = 0.5$ Hz, H-21), 8.54 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-20,H-21}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-20,H-18}} = 1.8$ Hz, H-20), 9.09 (dd, 1 H, $^4J_{\text{H-18,H-20}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-18,H-21}} = 0.5$ Hz, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = –4.45 (Si- CH_3), 14.09 (CH_3), 18.17 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 22.7, 25.6, 26.05, 26.08, 26.10, 26.13, 29.30, 29.35, 29.38, 29.42, 29.56, 29.62, 29.65, 29.69, 29.73, 29.75, 30.4, 31.91, 31.93 (CH_2), 69.24, 69.34 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-15, C-15'), 71.1 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-28), 73.46, 73.62 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-16, C-32), 106.3 (C_t , C-30, C-30'), 108.55 ($\text{CH}_{\text{arom.,Kern}}$), 108.7 (C_t , C-14, C-14'), 111.24 (C_t , C-22), 111.32, 111.9 ($\text{CH}_{\text{arom.,Kern}}$), 122.2 (C_t , C-10, C-10', C-24), 123.3 (C_q , C-13), 126.8 (C_q , C-8), 127.2 (C_q), 127.6 (C_t , C-21), 129.1 (C_t , C-18), 130.1 (C_t , C-25), 130.3 (C_q , C-29), 131.9 (C_t , C-9, C-9'), 133.9 (C_q), 134.4 (C_q), 134.6 (C_t , C-20), 135.4 (C_q), 136.6 (C_q , C-19), 138.4 (C_q , C-32), 143.4 (C_q , C-16), 151.4, 151.8 (C_q , C-3, C-5), 153.0 (C_q , C-15, C-15'), 153.5 (C_q , C-31, C-31'), 155.4 (C_q , C-11), 157.0 (C_q , C-1), 163.2 (C_q , C=O), 163.7 (C_q , C-23), 163.8, 164.4 (C_q , C=O), 181.0, 182.5 (C_q , C=O, C-26, C-27).

7.9.1.4 Synthese von 3-{4-[3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]}anthrachinon-2-oylphenol (**70**)



529 mg (277 μ mol) der silylgeschützten Vorstufe **69** werden in 25 mL destilliertem THF gelöst und mit 10 Tropfen Essigsäure versetzt. Eine Lösung von 87.3 mg (277 μ mol, 1 eq) TBAF in 10 mL THF wird zugetropft. Nach 30 min ist die Reaktion beendet (Kontrolle durch

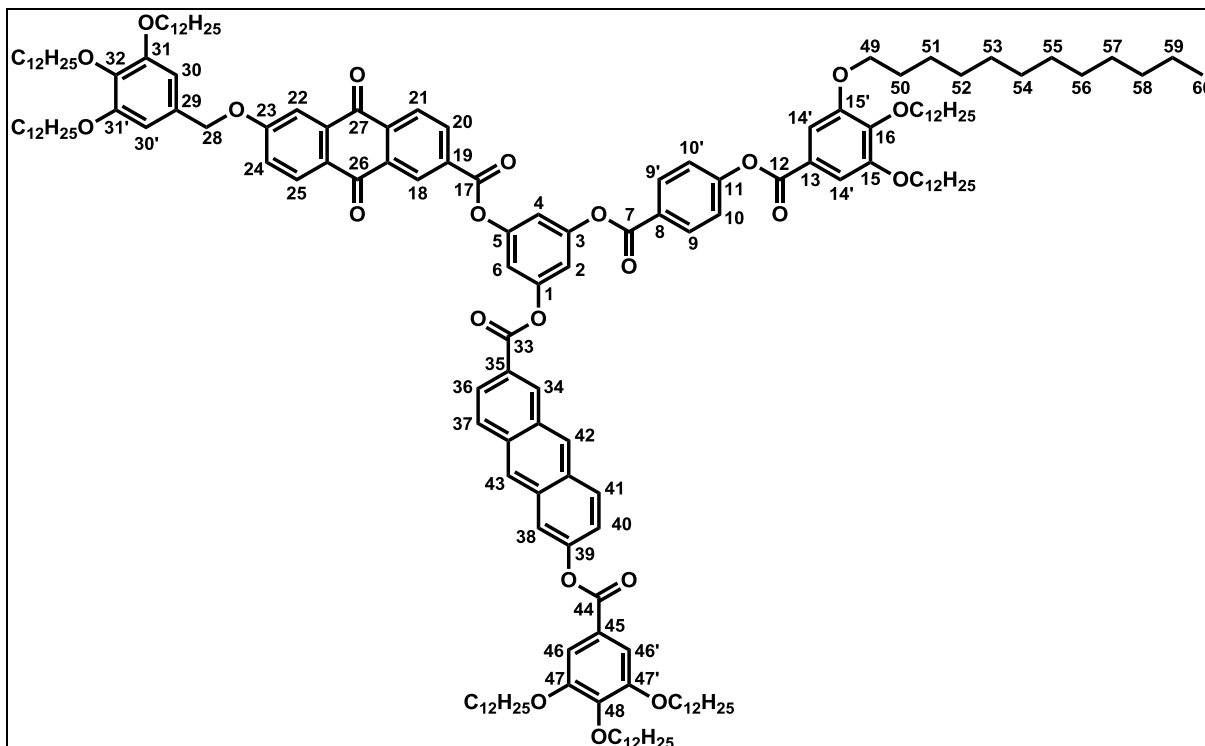
Dünnschichtchromatographie, Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Die Reaktionsmischung wird mit einer Lösung von 22.2 mg (415 μmol , 1.5 eq) Ammoniumchlorid in 10 mL Wasser versetzt. Die wässrige Mischung wird dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Extrakte mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 460 mg (256 μmol , 93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 18 H, CH_3 , H-44), 1.26–1.34 (m, 96 H, CH_2), 1.44–1.53 (m, 12 H, CH_2), 1.74–1.86 (m, 12 H, CH_2), 4.06 (4t, 12 H, OCH_2 , H-33), 5.09 (s, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, H-28), 5.99 (bs, 1 H, OH), 6.64 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 6.66 (s, 2 H, H-30, H-30'), 6.72 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 6.81 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 7.32 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-22}} = 2.7$ Hz, H-24), 7.36 (AA'BB', 2 H, H-10, H-10'), 7.41 (s, 2 H, H-14, H-14'), 7.77 (d, 1 H, $^4J_{\text{H-22,H-24}} = 2.7$ Hz), 8.26 (AA'BB', 2 H, H-9, H-9'), 8.27 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 8.7$ Hz, H-25), 8.40 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-21,H-20}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-21,H-18}} = 0.5$ Hz, H-21), 8.51 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-20,H-21}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-20,H-18}} = 1.8$ Hz, H-20), 9.04 (dd, 1 H, $^4J_{\text{H-18,H-20}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-18,H-21}} = 0.5$ Hz, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3), 22.7, 26.05, 26.08, 26.10, 29.30, 29.35, 29.39, 29.43, 29.56, 29.63, 29.65, 29.69, 29.73, 29.75, 30.30, 30.34, 31.92, 31.94 (CH_2), 69.23, 69.34 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-15, C-15'), 71.00 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-28), 73.60, 73.65 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-16, C-32), 106.2 (C_t , C-30, C-30'), 106.9 ($\text{CH}_{\text{arom.,Kern}}$), 107.5, 107.6 ($\text{CH}_{\text{arom.,Kern}}$), 108.7 (C_t , C-14, C-14'), 111.1 (C_t , C-22), 122.1 (C_t , C-24), 122.2 (C_t , C-10, C-10'), 123.3 (C_q , C-13), 126.7 (C_q , C-8), 127.1 (C_q), 127.7 (C_t , C-21), 129.1 (C_t , C-18), 130.1 (C_q , C-25), 130.5 (C_q , C-29), 131.9 (C_t , C-9, C-9'), 133.8 (C_q), 134.3 (C_q), 134.6 (C_t , C-20), 135.6 (C_q), 136.6 (C_q , C-19), 138.1 (C_q , C-32), 143.4 (C_q , C-16), 151.6, 152.0 (C_q , C-3, C-5), 153.0 (C_q , C-15, C-15'), 153.5 (C_q , C-31, C-31'), 155.5 (C_q , C-11), 157.3 (C_q , C-1), 163.1 (C_q , C=O), 163.7 (C_q , C-23), 164.0, 164.5 (C_q , C=O), 181.0, 182.4 (C_q , C=O, C-26, C-27).

7.9.1.5 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]benzyloxy-5-[[6-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy)anthracinon-2-oyl]benzen (S7)}



100 mg (55.7 μmol) der entschützten Vorstufe **70** werden mit 49.9 mg (55.7 μmol , 1 eq) des Anthracenarms **A4**, 12.6 mg (61.1 μmol , 1.1 eq) DCC und 6.60 mg (22.4 μmol , 0.4 eq) DPTS in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Man kontrolliert den Fortschritt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat : Chloroform – 8 : 1 : 1). Nach 48 h ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird entfernt. Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat : Chloroform – 8 : 1 : 1), anschließend löst man das Produkt in wenig heißem Hexan und trägt die Lösung in eiskaltes Aceton ein. Der ausfallende Feststoff wird über eine Fritte separiert.

Ausbeute: 116 mg (43.3 μmol , 78 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, 27 H, CH_3), 1.26–1.40 (m, 144 H, CH_2), 1.45–1.53 (m, 18 H, CH_2), 1.73–1.88 (m, 18 H, CH_2), 3.95–4.10 (6t, 18 H, OCH_2 , H-49), 5.16 (s, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, H-28), 6.66 (s, 2 H, H-30, H-30'), 7.28 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 7.31 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 7.34 (dd, 1 H, CH_{Kern}), 7.38 (AA'BB', 2 H, H-10, H-10'), 7.39 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-22}} = 2.7$ Hz, H-24), 7.42 (s, 2 H, H-14, H-14'), 7.42 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-40,H-41}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{H-40,H-38}} = 2.2$ Hz, H-40), 7.48 (s, 2 H, H-46, H-46'), 7.85 (d, $^3J_{\text{H-22,H-24}} = 2.7$ Hz, H-22), 7.87 (m,

1 H, H-38), 8.11 (m, 1 H, H-37), 8.15 (2m, 2 H, H-36, H-41), 8.31 (AA'BB', 2 H, H-9, H-9'), 8.34 (d, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 8.7$ Hz, H-25), 8.45 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-21,H-20}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-21,H-18}} = 0.5$ Hz, H-21), 8.47 (m, 1 H, H-42), 8.57 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-20,H-21}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-20,H-18}} = 1.8$ Hz, H-20), 8.68 (m, 1 H, H-43), 9.02 (m, 1 H, H-34), 9.12 (dd, 1 H, $^4J_{\text{H-18,H-20}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-18,H-21}} = 0.5$ Hz, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3), 22.69, 22.70, 22.71, 26.06, 26.07, 26.08, 26.10, 26.11, 26.13, 29.29, 29.31, 29.37, 29.40, 29.41, 29.43, 29.47, 29.59, 29.62, 29.63, 29.64, 29.659, 29.663, 29.70, 29.71, 29.73, 29.74, 29.76, 29.77, 30.35, 30.37, 31.92, 31.94, 32.0 (CH_2), 69.2, 69.3 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-49), 71.1 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-28), 73.5, 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-49), 106.3 (C_t , C-30, C-30'), 108.7 (C_t , C-14, C-14', C-46, C-46'), 111.2 (C_t , C-22), 113.1, 113.3, 113.8 (C_t , $\text{CH}_{\text{arom.,Kern}}$), 118.2 (C_t , C-38), 122.2 (C_t , C-24), 122.3 (C_t , C-10, C-10'), 122.7 (C_t , C-40), 123.2 (C_q , C-13), 123.7 (C_q , C-45), 124.5 (C_t , C-36), 125.7 (C_q , C-35), 126.1 (C_t , C-42), 126.4 (C_q , C-8), 127.2 (C_q), 127.7 (C_t , C-21), 128.7 (C_t , C-37), 129.2 (C_t , C-18), 129.3 (C_t , C-43), 130.1 (C_q), 130.2 (C_t , C-25), 130.3 (C_q , C-29), 130.3 (C_q), 130.3 (C_t , C-41), 132.0 (C_t , C-9, C-9'), 133.2 (C_q), 133.6 (C_q), 133.7 (C_t , C-34), 134.0 (C_q), 134.1 (C_q), 134.7 (C_t , C-20), 135.4 (C_q), 136.8 (C_q , C-19), 138.4 (C_q , C-32), 143.2 (C_q , C-48), 143.4 (C_q , C-16), 149.5 (C_q , C-39), 151.2, 151.6, 151.8 (C_q , C-1, C-3, C-5), 153.0 (C_q , C-14, C-14'), 153.0 (C_q , C-46, C-46'), 153.5 (C_q , C-30, C-30'), 155.6 (C_q , C-11), 163.0 (C_q , C=O, C-17), 163.7 (C_q , C=O, C-7), 163.7 (C_q , C-23), 164.4 (C_q , C=O, C-12), 164.5 (C_q , C=O, C-33), 165.1 (C_q , C=O, C-44), 181.0, 182.5 (C_q , C=O, C-26, C-27).

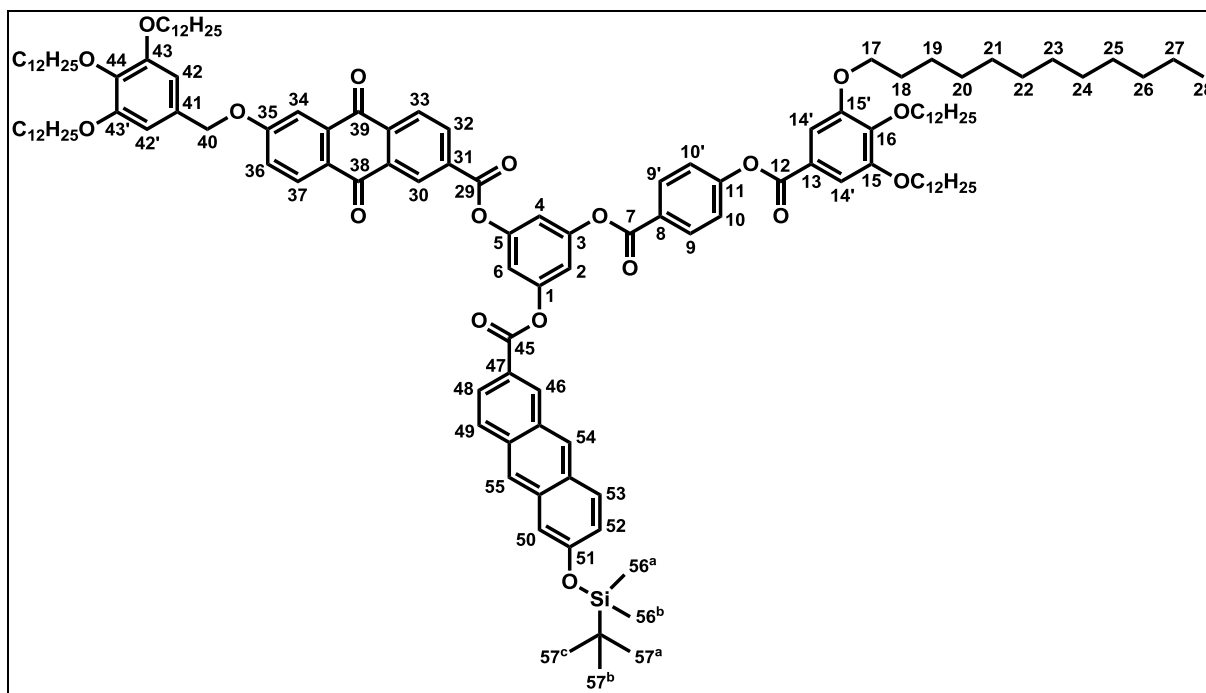
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 2694.9 (38, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 2695.9 (99, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 2696.9 (100, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 2697.9 (42, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 2698.9 (29, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921, 2851 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1736 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1674 (m, $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1592 (s, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für $\text{C}_{172}\text{H}_{254}\text{O}_{22}$: C 77.26 H 9.57 O 13.16, gefunden: C 76.98 H 9.45.

7.9.2 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyloxy]-anthrachinon-2-oyl}benzen (S8)

7.9.2.1 Synthese von 1-[[6-(tert-butyl dimethyl)silyloxy]anthracen-2-oyl]-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[(3,4,5-tris)dodecyloxy]benzyloxy}-anthrachinon-2-oyl}benzen (71)



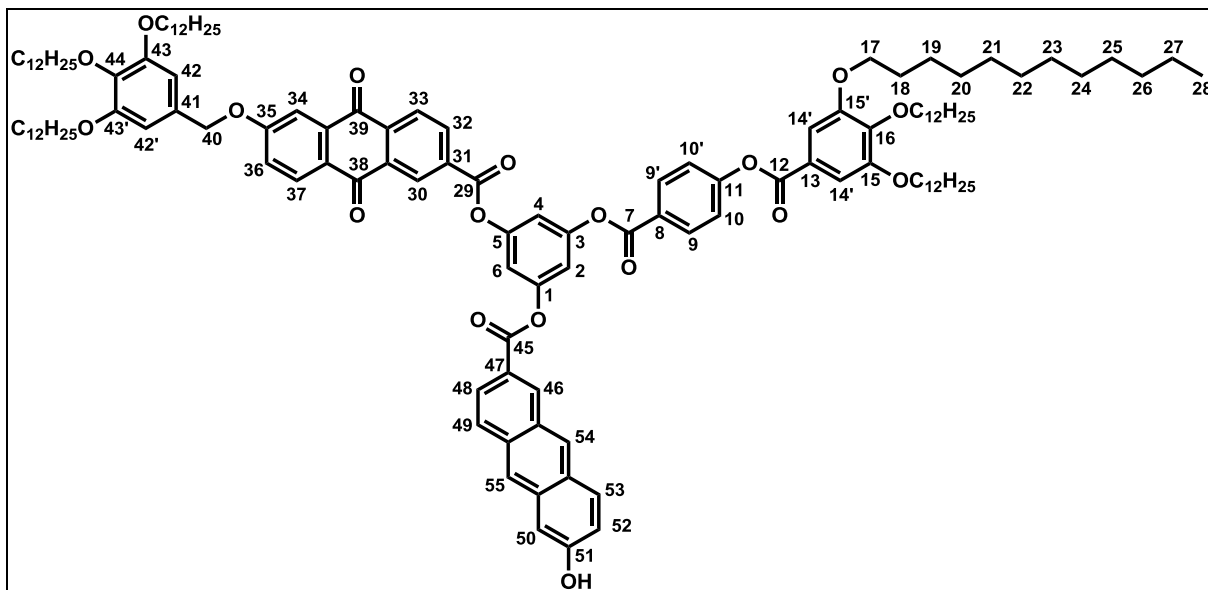
176 mg (97.7 μmol) der Vorstufe **70** werden mit 34.4 mg (97.6 μmol , 1 eq) 6-(*tert*-Butyldimethyl)silyloxyanthracen-2-carbonsäure, 22.2 mg (108 μmol , 1.1 eq) und 11.5 mg (39.1 μmol , 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in heißem Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 12 : 1 \rightarrow 5 : 2) gereinigt. Das Produkt wird leicht verunreinigt erhalten.

Ausbeute: 103 mg (< 48.1 μmol , < 49 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ [ppm] = 0.31 (m, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$, 6 H, H-56^{a,b}), 0.88 (m, CH_3 , 18 H, H-28), 1.05 (m, $\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9 H, H-57^{a-c}), 1.26-1.54 (m, CH_2 , 108 H), 1.70-1.96 (m, CH_2 , 12 H), 4.02 (m, OCH_2 , 12 H, H-17), 5.15 (s, $\text{CH}_2_{\text{Benzyl}}$, 2 H, H-40), 6.66 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-42, H-42'), 7.17 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H), 7.27-7.39 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 7 H), 7.42 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H,

H-14, H-14'), 7.84 (d, $^4J = 2.6$ Hz, CH_{arom.}, 1 H), 7.96-8.10 (m, CH_{arom.}, 3 H), 8.32 (m, CH_{arom.}, 4 H), 8.44 (d, $^3J = 8.2$ Hz, CH_{arom.}, 1 H), 8.56 (m, CH_{arom.}, 2 H), 8.96 (bs, CH_{arom.}, 1 H), 9.11 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H).

7.9.2.2 Synthese von 1-[6-Hydroxyanthracen-2-oyl]-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy)anthrachinon-2-oyl}benzen (**72**)



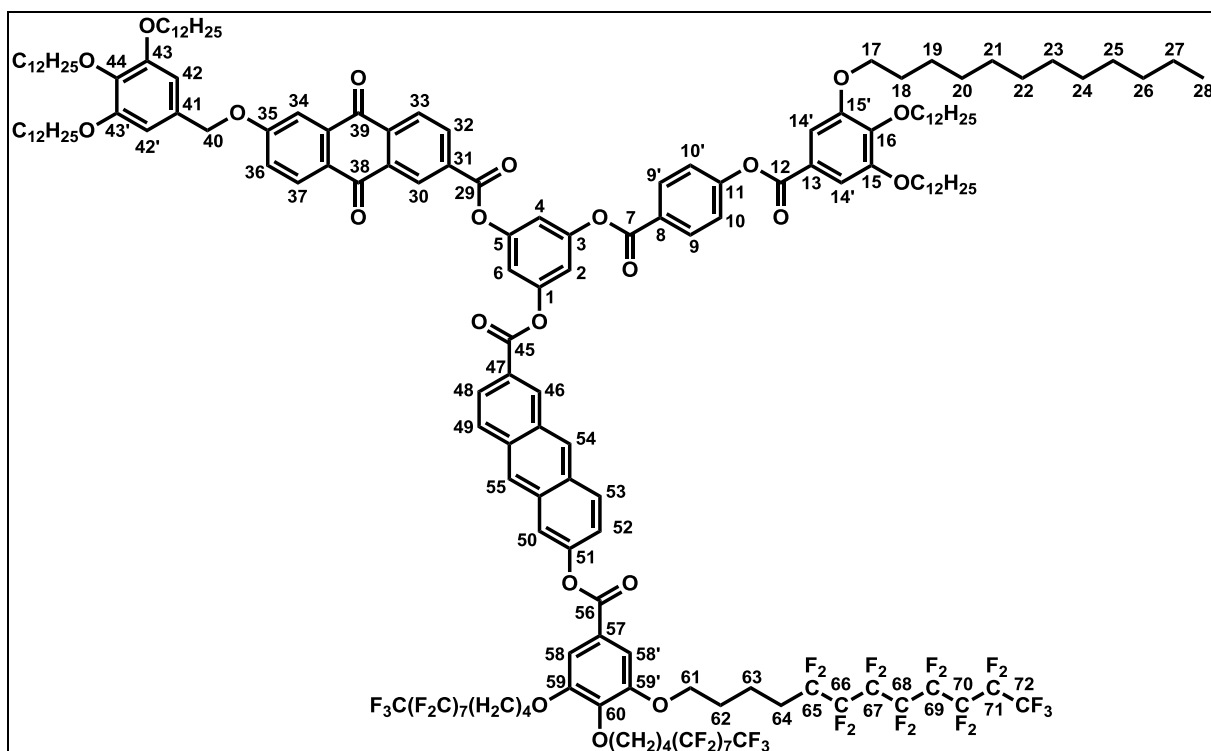
103 mg (angen. 48.1 μ mol) der silylgeschützten Vorstufe **71** werden in 20 mL THF gelöst und mit drei Tropfen Essigsäure versetzt. Eine Lösung von 15.2 mg (48.1 μ mol, min. 1 eq) TBAF in 10 mL THF wird zugetropft. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1). Nach Ende der Reaktion wird eine Lösung von 4.00 mg (74.8 μ mol, min. 1.5 eq) Ammoniumchlorid in 10 mL Wasser zugegeben und die wässrige Mischung viermal mit jeweils 50 mL Hexan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 88.9 mg (< 44.1 μ mol, < 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 250 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, CH₃, 18 H, H-28), 1.26-1.59 (m, CH₂, 108 H), 1.70-1.97 (m, CH₂, 12 H), 4.02 (m, OCH₂, H-17), 5.12 (s, CH_{2,Benzyl}, 2 H, H-40), 6.66 (s, CH_{arom.}, 2 H, H-42, H-42'), 7.18 (m, CH_{arom.}, 1 H), 7.20 (bs, OH, 1 H), 7.24-7.39 (m, CH_{arom.}, 7 H), 7.42 (s, CH_{arom.}, 2 H, H-14, H-14'), 7.79 (s, $^4J = 2.6$ Hz, CH_{arom.}, 1 H), 7.85-7.97 (m, CH_{arom.},

3 H), 8.11 (bs, CH_{arom.}, 1 H), 8.28 (m, CH_{arom.}, 3 H), 8.34 (m, CH_{arom.}, 3 H), 8.48 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, CH_{arom.}, 1 H), 8.77 (bs, CH_{arom.}, 1 H), 9.01 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H).

7.9.2.3 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)-benzoyloxy]anthracen-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthrachinon-2-oyl}benzen (**S8**)



Weg A

88.9 mg (angen. 44.1 μ mol) der entschützten Vorstufe **72** werden mit 141 mg (88.2 mg, 2 eq) der semiperfluorierten Kopfgruppe **KG3**, 20.0 mg (96.9 μ mol, 2.2 eq) DCC und 6.50 mg (22.1 μ mol, 0.4 eq) DPTS in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan unter Zusatz von einigen Tropfen 1,1,2-Trichlortrifluorethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Chloroform : Ethylacetat : Methanol – 4 : 1 : 0.15). Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Hexan : Ethylacetat – 4 : 1) und anschließender Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Es werden zunächst 114 mg eines Feststoffs erhalten, welcher verunreinigt ist. Es schließen sich weitere säulenchromatographische Reinigungsversuche an, wobei die beste, jedoch nicht zufriedenstellende, Trennung mit dem Laufmittel Toluol : Ethylacetat – 200 : 1 \rightarrow 100 : 1 erzielt wird. Die am geringsten verunreinigten Fraktionen werden vereint (51.7 mg) und

werden mittels Gelpermeationschromatographie (Laufmittel Chloroform) weiter aufgearbeitet. Es kann weitgehend sauberes Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 21.1 mg (5.90 μmol , 13 %)

Weg B

30.0 mg (16.7 μmol) der Vorstufe **70** werden mit 30.0 mg (16.5 μmol , ca. 1 eq) des Anthracenarms **A6**, 6.30 mg (30.5 μmol , ca. 2 eq) DCC und 3.30 mg (11.2 μmol , ca. 0.7 eq) DPTS in 10 mL Dichlormethan gerührt. Die erste Reinigung erfolgt mittels zweier Säulenchromatographien (Laufmittel Dichlormethan : Ethylacetat – 100 : 3 und 100 : 1), abschließend durch Gelpermeationschromatographie (Laufmittel Chloroform).

Ausbeute: 47.2 mg (13.3 μmol , 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ [ppm] = 0.88 (4t, 18 H, CH_3 , H-28), 1.26–1.38 (m, 96 H, CH_2), 1.46–1.51 (m, 12 H, CH_2), 1.80–1.97 (m, 24 H, CH_2), 2.12–2.24 (m, 6 H, CH_2), 3.95–4.15 (6t, 6 H, OCH_2 , H-17, H-61), 5.16 (s, 2 H, CH_2 ,_{Benzyl}, H-40), 6.66 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-42, H-42'), 7.28, 7.31, 7.34 (3m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, H-2, H-4, H-6), 7.38 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10, H-10'), 7.39 (dd, $^3J_{\text{H-36,H-37}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H-36,H-34}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-36), 7.41 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-52), 7.42 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.50 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-58, H-58'), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-34,H-36}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34), 7.87 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-50), 8.10 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-49), 8.15 (2m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-48, H-53), 8.31 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9, H-9'), 8.33 (d, $^3J_{\text{H-37,H-36}} = 8.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-37), 8.45 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-33), 8.46 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-54), 8.57 (dd, $^3J_{\text{H-32,H-33}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-32,H-30}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-32), 8.68 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-55), 9.02 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-46), 9.12 (dd, $^4J_{\text{H-30,H-32}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-30,H-33}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-30).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-72), 17.1, 17.4 (2t, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, C-63), 22.69, 22.7, 26.06, 26.09, 26.11, 26.14, 28.73, 29.30, 29.37, 29.365, 29.370, 29.40, 29.43, 29.57, 29.62, 29.64, 29.65, 29.66, 29.67, 29.70, 29.71, 29.73, 29.74, 29.76, 30.35 (CH_2 , CF_2), 30.61, 30.63 (2t, CF_2CH_2 , C-52), 31.92, 31.94 (CH_2), 68.6 (OCH_2 ,_{meta}, C-61), 69.2 (OCH_2 ,_{meta}, C-17_{Anthrachinon}), 69.3 (OCH_2 ,_{meta}, C-17_{Benzoat}), 71.1 (CH_2 ,_{Benzyl}, C-40), 72.8 (OCH_2 ,_{para}, C-61), 73.5 (OCH_2 ,_{para}, C-17_{Anthrachinon}), 73.6 (OCH_2 ,_{para}, C-17_{Benzoat}), 106.29 (C_t , C-42, C-42'), 108.66, 108.68 (C_t , C-14, C-14', C-58, C-58'), 111.2 (C_t , C-34), 113.2, 113.3, 113.8 (C_t , C-2, C-4, C-6), 118.2 (C_t , C-50), 122.2 (C_t , C-36), 122.3 (C_t , C-10, C-10'), 122.5 (C_t , C-52), 123.2 (C_q , C-13), 124.3 (C_q , C-57), 124.5 (C_t , C-48), 125.8 (C_q), 126.1 (C_t , C-54), 126.5 (C_q), 127.1 (C_q), 127.7 (C_t , C-33), 128.7 (C_t , C-49), 129.2 (C_t , C-30), 129.4 (C_t , C-55), 130.2 (C_t , C-37), 130.2 (C_q), 130.27 (C_q , C-29), 130.31 (C_q), 130.4 (C_t , C-53), 132.0 (C_t , C-9, C-9'), 133.3 (C_q), 133.5 (C_q),

133.7 (C_t, C-46), 134.0 (C_q), 134.1 (C_q), 134.6 (C_t, C-32), 135.4 (C_q), 136.8 (C_q), 138.4 (C_q, C-44), 142.6 (C_q, C-60), 143.4 (C_q, C-16), 149.3 (C_q, C-51), 151.2, 151.7, 151.8 (C_q, C-1, C-3, C-5), 152.8 (C_q, C-59, C-59'), 153.0 (C_q, C-15, C-15'), 153.5 (C_q, C-46, C-46'), 155.6 (C_q, C-11), 163.0 (C_q, C=O, C-29), 163.7 (C_q, C=O, C-7), 163.8 (C_q, C=O, C-35), 164.4 (C_q, C=O, C-12), 164.5 (C_q, C=O, C-45), 164.8 (C_q, C=O, C-56), 181.0, 182.5 (C_q, C=O, C-38, C-39).

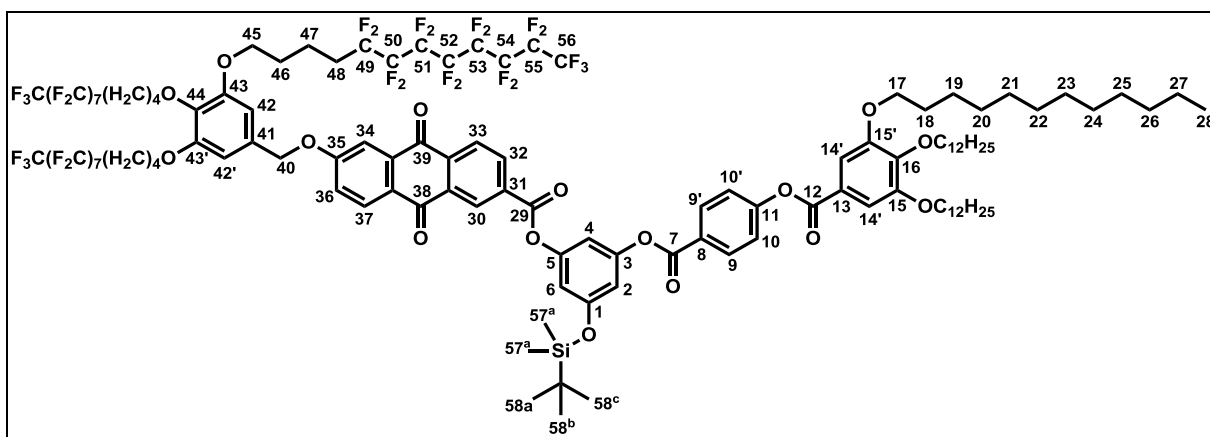
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 3612.4 (4, [M+Na]⁺), 3613.4 (12, [M+1+Na]⁺), 3614.4 (14, [M+2+Na]⁺), 3615.4 (7, [M+3+Na]⁺); 1045.1 (5), 1045.9 (6), 1046.0 (7), 1057.7 (6), 1575.4 (100), 1576.4 (43), 1577.4 (8), 1795.4 (14), 1796.4 (7) = Fragmente des Sterns.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (m, CH_{Valenz}), 2853 (w, CH_{Valenz}), 1737 (m, C=O_{Valenz}, Ester), 1676 (vw, C=O_{Valenz}, aromatische Ketone), 1592 (m, Ringschwingung Aromaten).

EA berechnet für C₁₇₂H₂₀₃F₅₁O₂₂: C 57.52 H 5.70 F 26.98 O 9.80, gefunden: C 58.55 H 5.81 / C 58.03 H 5.19.

7.9.3 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S9)

7.9.3.1 1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecyloxy)benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]benzoyloxy}-5-(tert-butyl-dimethyl)silyloxybenzen (73)



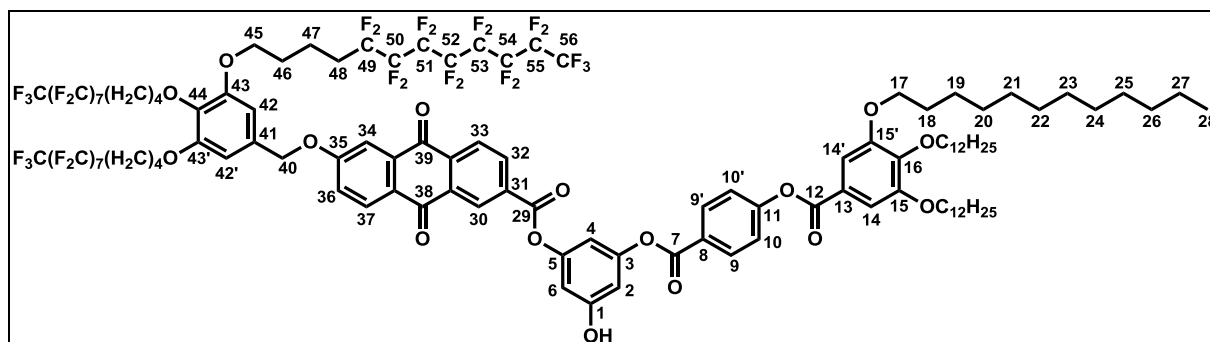
92.6 mg (91.0 μ mol) des Kernbausteins mit Benzoatarm **68** werden mit 190 mg (< 91.0 μ mol, < 1 eq) verunreinigtem semiperfluoriertem Anthrachinonarm, 21.0 mg (102 μ mol, 1.1 eq) DCC und 10.7 mg (36.3 μ mol, 0.4 eq) DPTS in einer Mischung von 30 mL Dichlormethan und ca. 5 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels

Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung eingengt und säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel Dichlormethan). Das Produkt enthält DCC, wird jedoch ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe umgesetzt.

Ausbeute: 190 mg (< 67.2 μmol , < 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.28 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 6 H, H-57^{a,b}), 0.88 (m, CH_3 , 9 H, H-28), 1.01 (m, $\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$, 9 H, H-58^{a-c}), 1.26-1.40 (m, CH_2 , 48 H), 1.45-1.53 (m, CH_2 , 6 H), 1.73-1.96 (m, CH_2 , 18 H), 2.08-2.24 (m, CH_2 , 6 H), 3.96-4.10 (m, OCH_2 , 12 H, H-17, H-45), 5.17 (s, CH_2 ,_{Benzyl}, 2 H, H-40), 6.69 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-42, H-42'), 6.72, 6.73, 6.89 (3m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.36 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10, H-10'), 7.39 (dd, $^3J_{\text{H-36,H-37}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-36,H-34}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-36), 7.41 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-34,H-36}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34), 8.27 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9, H-9'), 8.33 (d, $^3J_{\text{H-37,H-36}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-37), 8.43 (dd, $^3J_{\text{H-33,H-32}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-33,H-30}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-33), 8.54 (dd, $^3J_{\text{H-32,H-33}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-32,H-30}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-32), 9.09 (dd, $^4J_{\text{H-30,H-32}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-30,H-33}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-30).

7.9.3.2 5-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzyloxy]anthraquinon-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)-benzyloxy]benzyloxy}phenol (**74**)

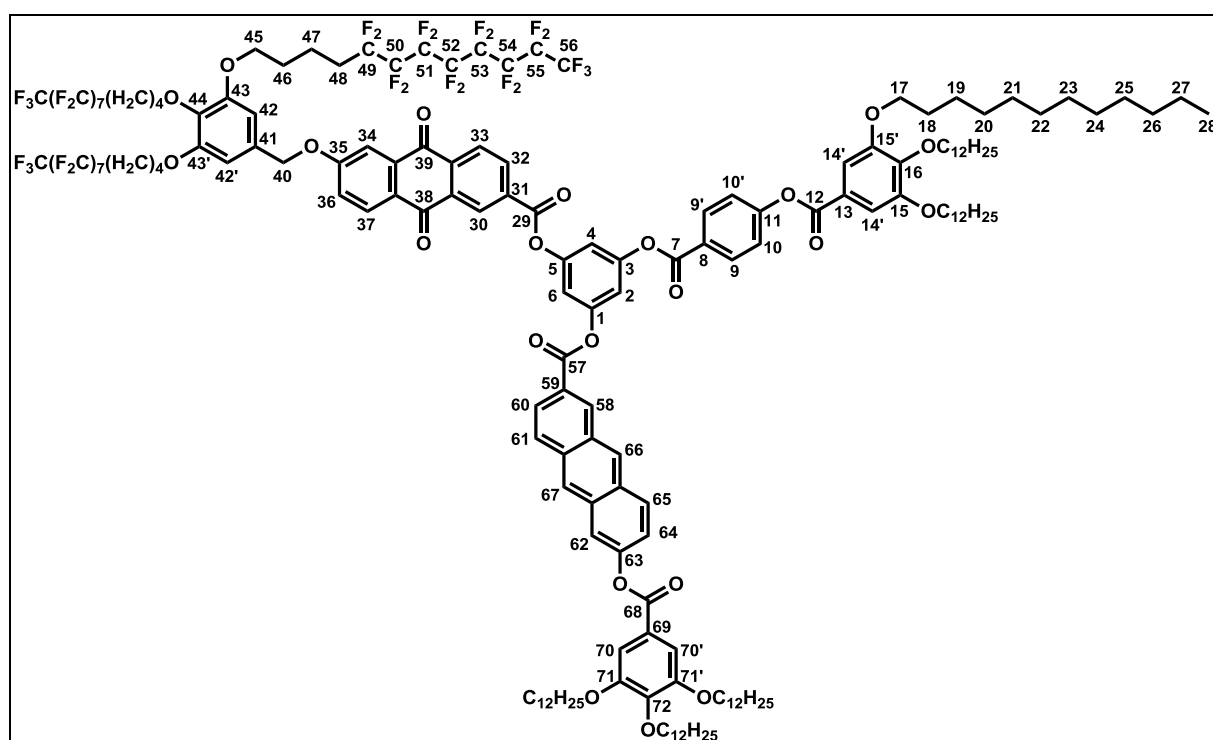


190 mg (< 67.2 μmol) der verunreinigten Vorstufe **73** werden in 20 mL THF gelöst und mit 6 Tropfen Essigsäure versetzt. Man tropft eine Lösung von 28.7 mg (91.0 μmol , 1 eq) TBAF in 3 mL THF zu. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach beendeter Reaktion wird gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben und die wässrige Mischung dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether : Dichlormethan – 1 : 1 \rightarrow 1 : 3 \rightarrow Dichlormethan : Ethylacetat – 9 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 120 mg (44.2 μmol , > 66 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, CH_3 , 9 H, H-28), 1.26-1.40 (m, CH_2 , 48 H), 1.45-1.53 (m, CH_2 , 6 H), 1.73-1.95 (m, CH_2 , 18 H), 2.08-2.24 (m, CH_2 , 6 H), 3.97-4.09 (m, OCH_2 , 12 H, H-17, H-45), 5.12 (s, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, 2 H, H-40), 5.91 (s, -OH, 1 H), 6.68 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-42, H-42'), 6.69, 6.72, 6.82 (3m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.35 (dd, $^3J_{\text{H-36,H-37}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-36,H-34}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-36), 7.36 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-10, H-10'), 7.41 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.78 (d, $^4J_{\text{H-34,H-36}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34), 8.26 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9, H-9'), 8.28 (d, $^3J_{\text{H-37,H-36}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-37), 8.39 (dd, $^3J_{\text{H-33,H-32}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{H-33,H-30}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-33), 8.50 (dd, $^3J_{\text{H-32,H-33}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-32,H-30}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-32), 9.03 (dd, $^4J_{\text{H-30,H-32}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-30,H-33}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-30).

7.9.3.3 Synthese von 1-{6-[3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyl-oxy)-benzyloxy]anthrachinon-2-oyl}-3-{4-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]}-benzoyloxy-5-{6-[3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyloxy]anthracen-2-oyl}benzen (S9)



120 mg (44.2 μmol) der entschützten Vorstufe **74** werden mit 39.6 mg (44.2 μmol , 1 eq) Anthracenarm **A4**, 13.7 mg (66.4 μmol , 1.5 eq) DCC und 5.20 mg (17.7 μmol , 0.4 eq) DPTS in 30 mL Dichlormethan umgesetzt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan). Nach ca. zwei Wochen ist kein Fortschritt der Reaktion mehr zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether \rightarrow

Petrolether : Dichlormethan : Ethylacetat – 100 : 100 : 1 → 100 : 100 : 5). Im Anschluss erfolgt eine gelpermeationschromatographische Reinigung sowie Gefriertrocknung. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 120 mg (33.4 μ mol, 76 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 0.88 (m, CH_3 , 18 H, H-28), 1.27-1.41 (m, CH_2 , 92 H), 1.46-1.55 (m, CH_2 , 12 H), 1.74-1.96 (m, CH_2 , 24 H), 2.08-2.27 (m, CH_2 , 6 H), 3.96-4.11 (m, CH_2 , 18 H), 5.17 (s, $\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, 2 H, H-40), 6.69 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-42), 7.29, 7.31, 7.34 (3m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.37-7.43 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 4 H, H-10, H-10', H-36, H-64), 7.42 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-14, H-14'), 7.48 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-70, H-70'), 7.85 (d, $^4J_{\text{H-34,H-36}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-34), 7.87 (d, $^4J_{\text{H-62,H-64}} = 1.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-62), 8.31 (AA'BB', $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 2 H, H-9, H-9'), 8.34 (d, $^3J_{\text{H-37,H-36}} = 8.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-37), 8.44 (d, $^3J_{\text{H-33,H-32}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-33), 8.46 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-66), 8.57 (dd, $^3J_{\text{H-32,H-33}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-32,H-30}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-32), 8.67 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-67), 9.02 (bs, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-58), 9.11 (dd, $^4J_{\text{H-30,H-32}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-30,H-33}} = 0.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, 1 H, H-30).

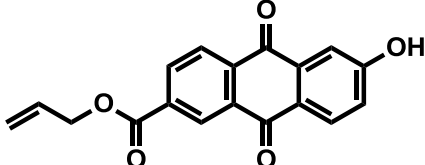
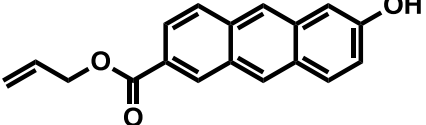
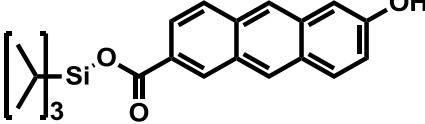
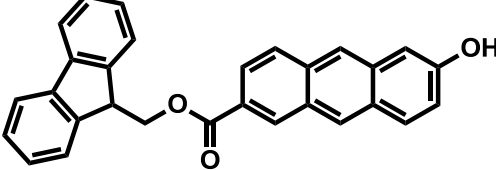
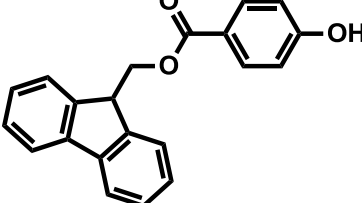
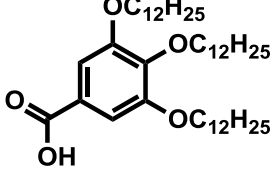
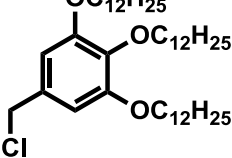
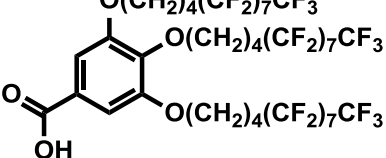
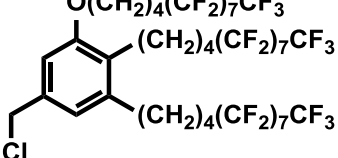
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm] = 14.1 (CH_3 , C-28), 17.2, 17.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, C-47), 22.68, 22.69, 26.06, 26.09, 26.10, 28.8, 29.30, 29.32, 29.36, 29.39, 29.57, 29.58, 29.64, 29.66, 29.70, 29.74, 29.75, 30.37, 30.42 (CH_2), 30.65 (t, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$, C-48), 31.91, 31.94 (CH_2), 68.5 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-45), 69.3 ($\text{OCH}_{2,\text{meta}}$, C-17), 70.9 ($\text{CH}_{2,\text{Benzyl}}$, C-40), 72.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-45), 73.6 ($\text{OCH}_{2,\text{para}}$, C-17), 106.3 (C_t , C-42, C-42'), 108.7 (C_t , C-14, C-14', C-70, C-70'), 111.1 (C_t , C-34), 113.1, 113.3, 113.8 (C_t , C-2, C-4, C-6), 118.2 (C_t , C-62), 122.2 (C_t , C-36), 122.3 (C_t , C-10, C-10'), 122.7 (C_t , C-64), 123.2 (C_q), 123.7 (C_q), 124.4 (C_t , C-60), 125.7 (C_q), 126.1 (C_t , C-66), 126.5 (C_q), 127.3 (C_t , C-33), 127.7 (C_q), 128.7 (C_t , C-65), 129.2 (C_t , C-30), 129.3 (C_t , C-67), 130.1 (C_q), 130.2 (C_t , C-17), 130.28 (C_q), 130.32 (C_t , C-61), 131.1 (C_q), 132.0 (C_t , C-9, C-9'), 133.2 (C_q), 133.6 (C_q), 133.7 (C_t , C-58), 133.9 (C_q), 134.1 (C_q), 134.7 (C_t , C-32), 135.4 (C_q), 136.7 (C_q), 137.9 (C_q , C-44), 143.3 (C_q , C-72), 143.4 (C_q , C-16), 149.5 (C_q , C-63), 151.2, 151.7, 151.8 (C_q , C-1, C-3, C-5), 153.1 (C_q , C-14, C-14', C-70, C-70'), 153.2 (C_q , C-42, C-42'), 155.6 (C_q , C-11), 163.0 (C_q , C=O, C-29), 163.6, 163.7 (C_q , C=O, C-7, C-35), 164.4, 164.5 (C_q , C=O, C-12, C-57), 165.1 (C_q , C=O, C-68), 180.9, 182.5 (C_q , C=O, C-38, C-39).

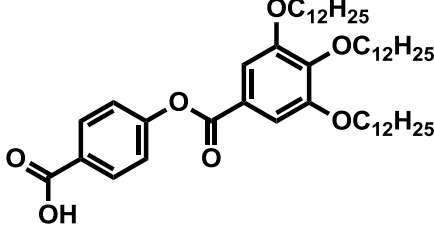
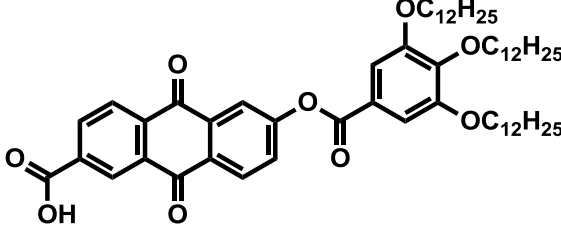
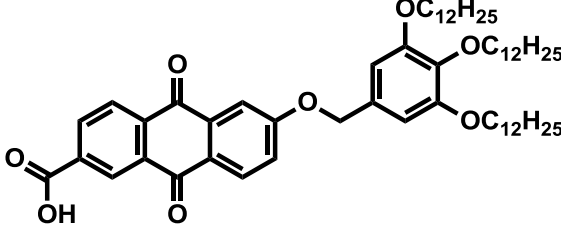
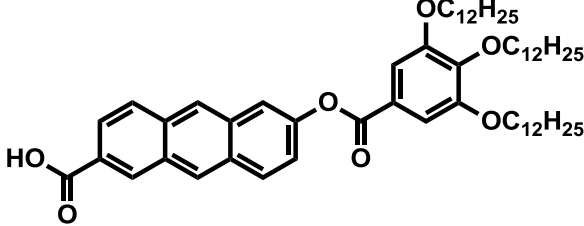
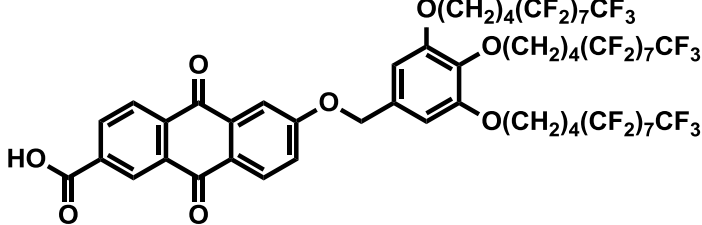
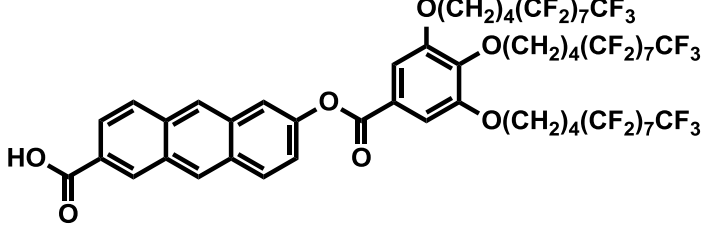
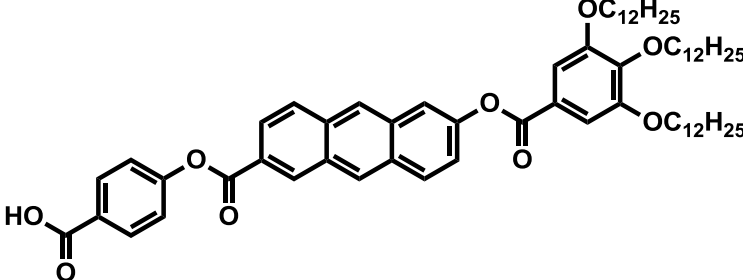
MS (MALDI, DCTB) m/z (%) = 3612.4 (39, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 3613.4 (94, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 3614.3 (100, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 3615.4 (70, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 3616.4 (32, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$); 1044.2 (34), 1044.9 (43), 1045.8 (53), 1047.6 (29) = Fragment des Sterns.

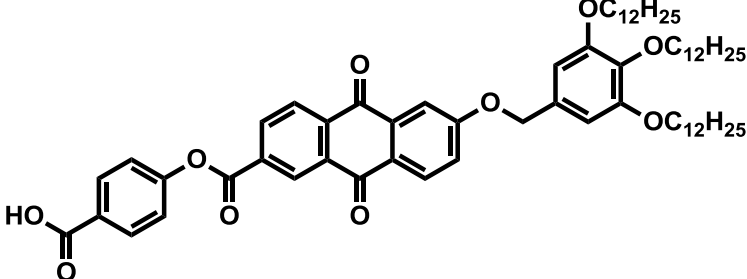
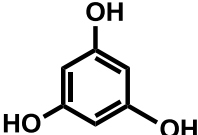
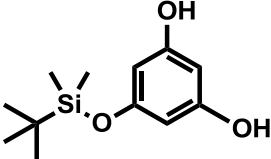
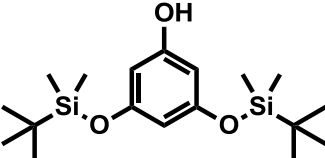
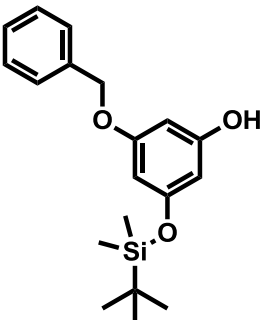
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923, 2852 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 1737 (m, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 1676 (m, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, aromatische Ketone), 1593 (s, Ringschwingung Aromaten).

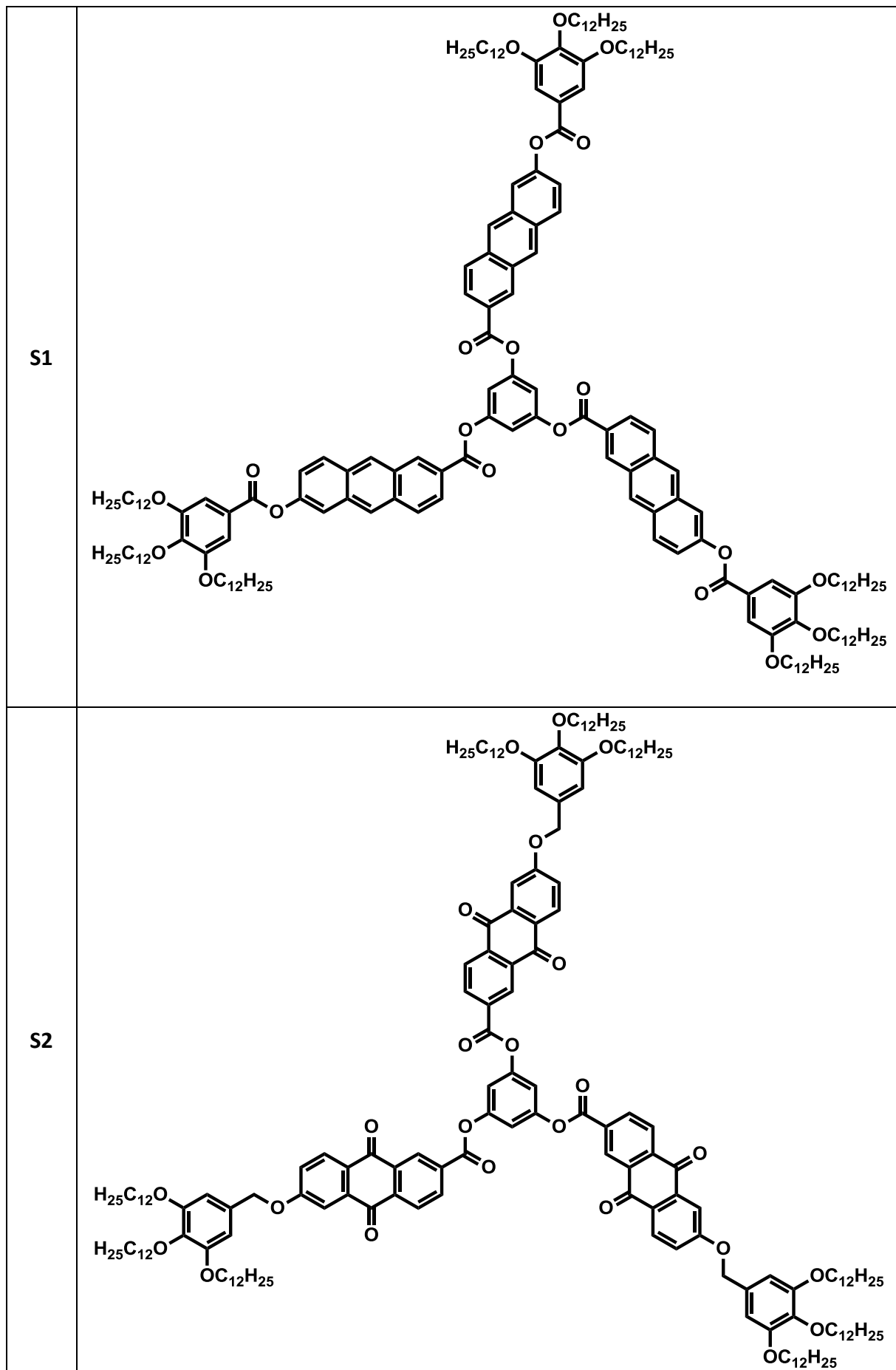
EA berechnet für $\text{C}_{172}\text{H}_{203}\text{F}_{51}\text{O}_{22}$: C 57.52 H 5.70 F 26.98 O 9.80, gefunden: C 58.76 H 6.02 / C 58.22 H 5.30.

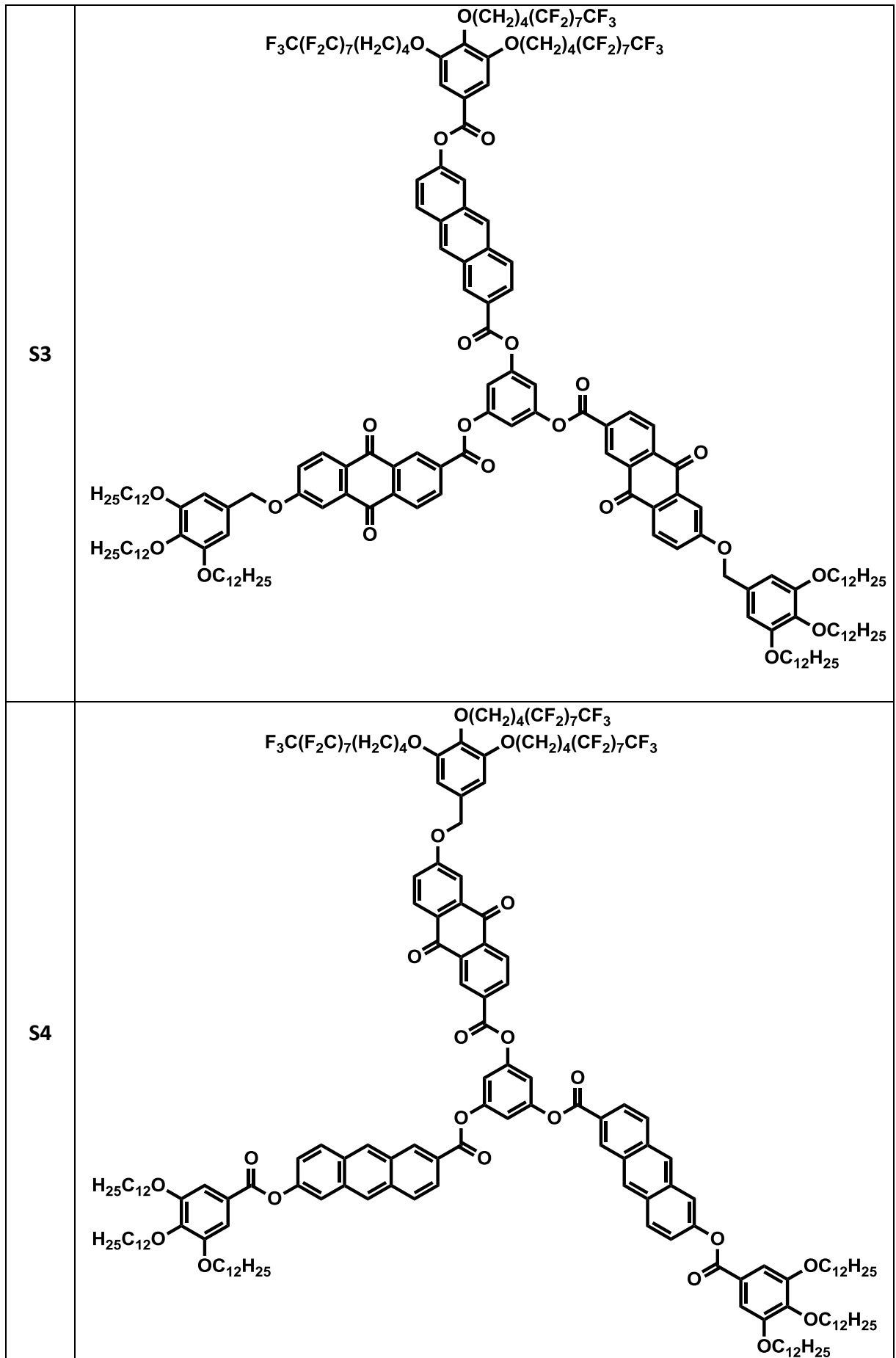
8 Strukturübersicht

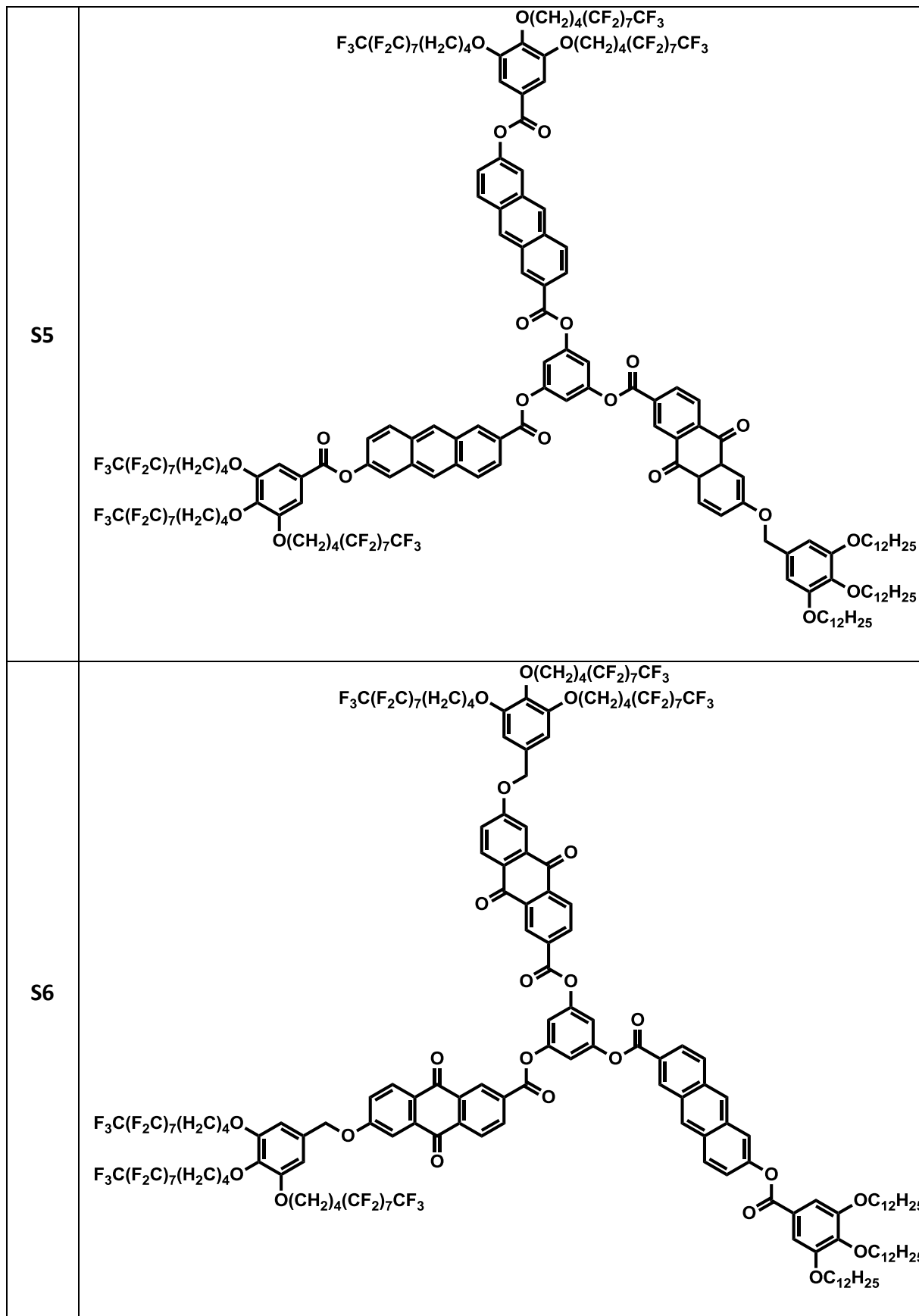
Nr.	Strukturformel
W1	
W2	
W3	
W4	
W5	
KG1	
KG2	
KG3	
KG4	

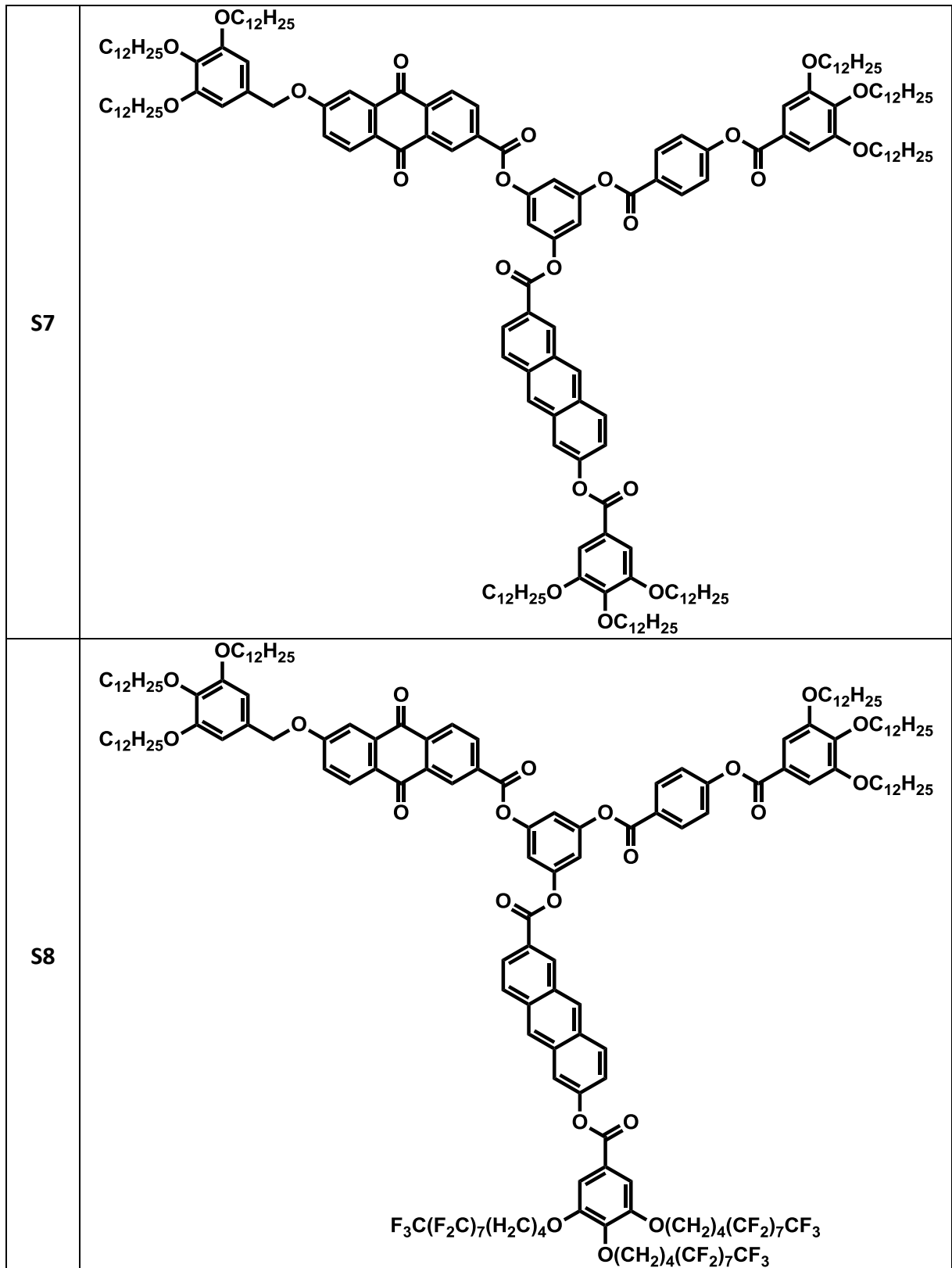
A1	
A2	
A3	
A4	
A5	
A6	
A7	

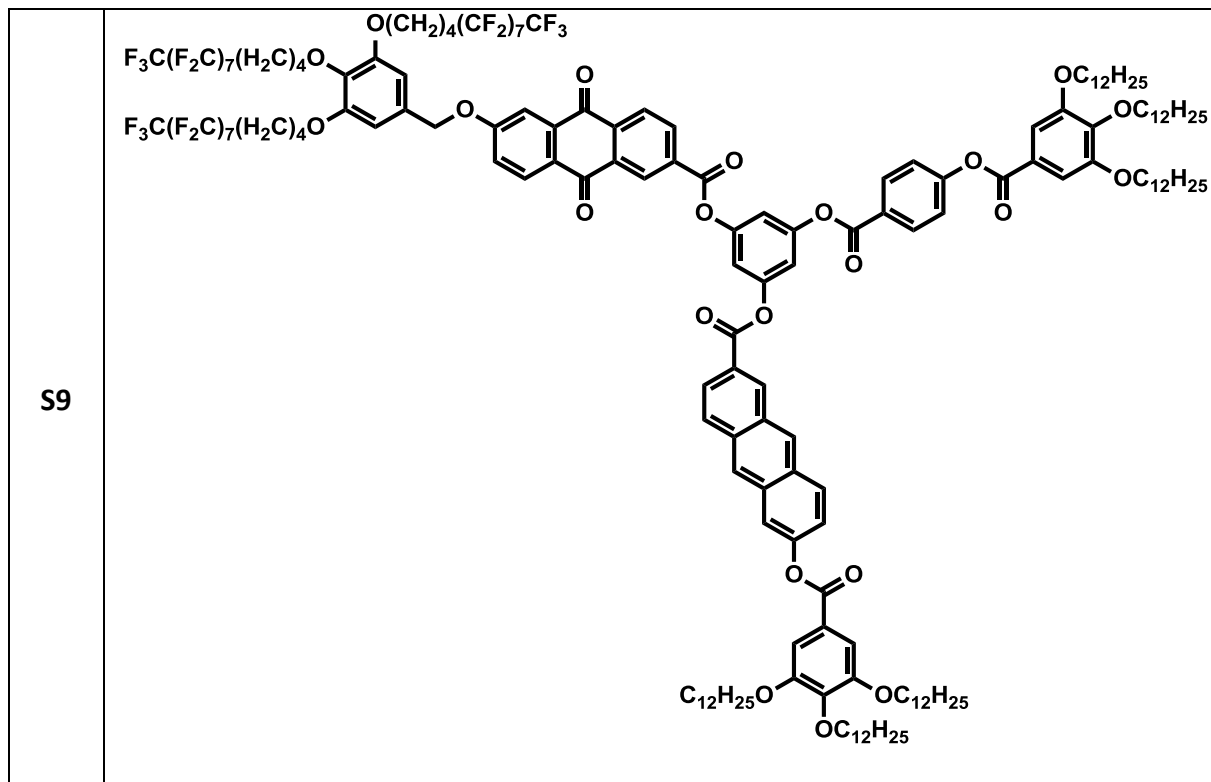
A8	 <p>Chemical structure of A8: A central naphthoquinone core with a pentaerythritol-derived ether linkage to a 2,4,6-tri-tert-butylphenyl group and a p-tert-butylbenzoate group.</p>
K1	 <p>Chemical structure of K1: 2,4,6-trihydroxyphenol.</p>
K2	 <p>Chemical structure of K2: 2,4,6-trihydroxyphenol with a tert-butylsilyloxy group at the 3-position.</p>
K3	 <p>Chemical structure of K3: 2,4,6-trihydroxyphenol with tert-butylsilyloxy groups at the 3 and 5 positions.</p>
K4	 <p>Chemical structure of K4: 2,4,6-trihydroxyphenol with a benzylsilyloxy group at the 3-position and a tert-butylsilyloxy group at the 5-position.</p>











9 Literatur

- [1] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
- [2] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- [3] A. M. Levelut, *J. Physique Lett.* **1979**, *40*, 81-84.
- [4] C. Destrade, M. Mondon, C., J. Malthete, *J. Phys. Colloqu.* **1979**, *40*, 17-21.
- [5] J. Tant, Y. H. Geerts, M. Lehmann, V. De Cupere, G. Zucchi, B. W. Laursen, T. Bjornholm, V. Lemaur, V. Marcq, A. Burquel, E. Hennebicq, F. Gardebien, P. Viville, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. Cornil, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3449-3449.
- [6] a A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, S. Setayesh, W. M. Hardeman, C. A. Martin, D. M. de Leeuw, J. J. P. Valetton, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, A. R. Popa-Merticaru, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2336-2345; b V. De Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, Y. H. Geerts, *Langmuir* **2006**, *22*, 7798-7806.
- [7] a A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Mullen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1682-1683; b W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Mullen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684-+.
- [8] H. Monobe, K. Awazu, Y. Shimizu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1495-1499.
- [9] a S. Zimmermann, J. H. Wendorff, C. Weder, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2218-2223; b A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Mullen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495-499; c O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Solling, A. M. van de Craats, N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2252-2258.
- [10] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902-1929.
- [11] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566-584.
- [12] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- [13] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- [14] M. Jahr, Dissertation, TU Chemnitz (Chemnitz), **2010**.
- [15] A. Marrocchi, F. Silvestri, M. Seri, A. Facchetti, A. Taticchi, T. J. Marks, *Chem. Comm.* **2009**, 1380-1382.
- [16] a M. Mamada, J.-i. Nishida, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Comm.* **2009**, 2177-2179; b A. E. Murschell, W. H. Kan, V. Thangadurai, T. C. Sutherland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4626-4634.
- [17] a M. Baron, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845-895; b C. Tschierske, Pelzl, G., Diele, S., Müller, M., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340-6368.
- [18] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **2003**.
- [19] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485-1508.
- [20] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polymer Science, Ser. C* **2001**, *43*, 1-45.
- [21] C. Tschierske, *Chem Soc Rev* **2007**, *36*, 1930-1970.
- [22] C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2001**, *97*, 191-267.
- [23] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26-40.
- [24] M. Lehmann, M. Jahr, B. Donnio, R. Graf, S. Gemming, I. Popov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3562-3576.
- [25] R. D. Kamien, J. V. Selinger, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, R1-R22.

- [26] J. H. Moore, N. D. Spencer, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Fundamentals, Vol. 1*, Institute of Physics Publishing, Bristol, **2001**.
- [27] M. Jahr, Diplomarbeit, TU Chemnitz (Chemnitz), **2005**.
- [28] M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3638-3651.
- [29] a A. N. Cammidge, R. J. Bushby, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, in *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 693-748; b J. Billard, J. C. Dubois, C. Vaucher, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *66*, 115-122.
- [30] S. Norvez, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, P. Herson, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2552-2561.
- [31] a Y. C. Lin, R. G. Weiss, *Macromolecules* **1987**, *20*, 414-417; b Y.-C. Lin, R. G. Weiss, *Liqu. Cryst.* **1989**, *4*, 367-384.
- [32] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1622.
- [33] a N. Khan, Z. Bashir, D. M. Price, *J. Appl. Polymer Sci.* **1995**, *58*, 1509-1516; b M. R. Hibbs, M. Vargas, J. Holtzclaw, W. Rich, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7543-7551.
- [34] M. J. Goulding, M. Thompson, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, Patent WO 2005/005572 A1, **2005**.
- [35] M. Catellani, S. Luzzati, N. O. Lupsac, R. Mendichi, R. Consonni, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 2-6.
- [36] S. Gloza, Diplomarbeit, TU Chemnitz (Chemnitz), **2009**.
- [37] O. Leeder, H.-J. Blankenburg, *Polarisationsmikroskopie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1989**.
- [38] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **2003**.
- [39] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, 4. überarbeitete Auflage*, B. G. Teubner Verlag, **2005**.
- [40] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15258-15268.
- [41] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, *23*, 65-70.
- [42] W. Guo, J. Li, N. Fan, W. Wu, P. Zhou, C. Xia, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 145-152.
- [43] M. Lehmann, R. I. Gearba, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374-376.
- [44] a M. Lehmann, M. Jahr, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, M. Muller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4414-4418; b M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2995-3003.
- [45] T. R. Kelly, N. D. Parekh, E. N. Trachtenberg, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5009-5013.
- [46] H. Ihmels, *Eur. J. of Org. Chem.* **1999**, 1595-1600.
- [47] a A. I. Meyers, D. L. Temple, Haidukew.D, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2787-2793; b H. W. Gschwend, A. Hamdan, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2008-2009.
- [48] D. J. Marquardt, F. A. McCormick, *Tet. Lett.* **1994**, *35*, 1131-1134.
- [49] H. Fonge, L. X. Jin, H. J. Wang, Y. C. Ni, G. Bormans, A. Verbruggen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 4001-4005.
- [50] J. F. W. Mcomie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289-&.
- [51] J. P. Desvergne, N. Lahrahar, M. Gotta, Z. York, H. Bouas-Laurent, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2873-2880.
- [52] L. Benoit, W. Kantlehner, R. Kress, J. Mezger, J. Sommer, E. V. Stoyanov, Patent DE102007032451 A1, **2009**.

- [53] M. Node, K. Nishide, M. Sai, K. Fuji, E. Fujita, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1991-1993.
- [54] G. I. Feutrill, R. N. Mirrington, *Tet. Lett.* **1970**, *16*, 1327-1328.
- [55] M. Node, K. Nishide, M. Sai, K. Ichikawa, K. Fuji, E. Fujita, *Chem. Lett.* **1979**, 97-98.
- [56] P. R. Brooks, M. C. Wirtz, M. G. Vetelino, D. M. Rescek, G. F. Woodworth, B. P. Morgan, J. W. Coe, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9719-9721.
- [57] T. P. Povlock, *Tet. Lett.* **1967**, *42*, 4131-4133.
- [58] J. Pataki, P. Diraddo, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 840-844.
- [59] C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1474-1498.
- [60] H. Kunz, B. Dombo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 711-713.
- [61] a H. Waldmann, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1712-1725; b H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 71-72.
- [62] E. R. Zubarev, J. Xu, J. D. Gibson, A. Sayyad, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1367-1370.
- [63] H. Kessler, R. Siegmeier, *Tet. Lett.* **1983**, *24*, 281-282.
- [64] F. Albericio, E. Nicolas, J. Rizo, M. Ruizgayo, E. Pedroso, E. Giralt, *Synthesis* **1990**, 119-122.
- [65] Y. Ishibashi, K. Miyata, M. Kitamura, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4201-4204.
- [66] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, in *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**, pp. 369-453.
- [67] M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 54-60.
- [68] a H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 20 ed., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**; b V. Percec, C. H. Ahn, W. D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Moller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yeardeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8619-8631.
- [69] a L. J. Alvey, R. Meier, T. Soos, P. Bernatis, J. A. Gladysz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1975-1983; b G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 646-660.
- [70] H. Kunz, H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 618-622.
- [71] H. X. Zhang, F. Guibe, G. Balavoine, *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 623-626.
- [72] B. Blankemeyermenge, R. Frank, *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 5871-5874.
- [73] M. Ueki, M. Amemiya, *Tet. Lett.* **1987**, *28*, 6617-6620.
- [74] a E. Deme, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3769-3769; b W. D. Curtis, J. F. Stoddart, G. H. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 785-788; c H. Kawamoto, F. Nakatsubo, K. Murakami, *Syn. Commun.* **1996**, *26*, 531-534; d M. Lehmann, M. Jahr, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 721-723.
- [75] M. Odonnell, *Nature* **1968**, *218*, 460-&.
- [76] Macdonal.Am, G. G. Turton, *Microchem. J.* **1968**, *13*, 1-&.
- [77] a M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**; b T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Frechet, *Liqu. Cryst.* **1993**, *14*, 1311-1317.
- [78] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179-4180.
- [79] T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533-8534.
- [80] C. H. Tan, L. H. Su, R. Lu, P. H. Xue, C. Y. Bao, X. L. Liu, Y. Y. Zhao, *J. Mol. Liq.* **2006**, *124*, 32-36.
- [81] a R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558-569; b L. Sun, L. J. Kepley, R. M. Crooks, *Langmuir* **1992**, *8*, 2101-2103.

- [82] a M. Kasha, *Rad. Res.* **1963**, *20*, 55-&; b M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [83] F. Wurthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Moller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [84] P. W. Atkins, *Quanten - Begriffe und Konzepte für Chemiker*, 2. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**.
- [85] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [86] T. Förster, *Ann. Physik.* **1948**, *437*, 55-75.
- [87] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, 2. Ed. ed., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [88] a M. Sugino, Y. Araki, K. Hatanaka, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4986-4992; b T. Seko, K. Ogura, Y. Kawakami, H. Sugino, H. Toyotama, J. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 438-444; c S. Yamane, Y. Sagara, T. Kato, *Chem. Comm.* **2009**, 3597-3599.
- [89] a S. Zapozoczny, M. Rymarzyk-Machal, A. Stradomska, P. Petelenz, M. Nowakowska, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10088-10094; b K. Kamioka, S. E. Webber, Y. Morishima, *Macromolecules* **1988**, *21*, 972-978; c Y. Morishima, Y. Itoh, T. Hashimoto, S. I. Nozakura, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1982**, *20*, 2007-2017.
- [90] H. Sato, T. Yasuniwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 368-372.
- [91] Giovanel.Kh, J. Dehler, Hohlneic.G, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 864-&.
- [92] Y. Ishida, Y. Kai, S. Y. Kato, A. Misawa, S. Amano, Y. Matsuoka, K. Saigo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8241-8245.
- [93] *International Tables for Crystallography*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [94] E. Bartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1349-1354.
- [95] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [96] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 164-175.
- [97] M. I. Farberov, G. S. Mironov, G. N. Timoshenko, I. V. Budnye, Patent SU430631 (A1), **1976**.
- [98] a R. B. Woodward, *Org. Synth.* **1945**, *25*, 55; b K.-D. Gundermann, G. Klockenbring, C. Röker, H. Bringmeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1873-1888.
- [99] G. f. C. I. i. Basel, Patent CH203948 (A), **1939**.
- [100] E. Hoehn, *Helv. Chim. Acta* **1925**, *8*, 275-280.
- [101] P. J. M. Stals, J. F. Haveman, R. Martin-Rapun, C. F. C. Fitie, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124-130.
- [102] T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1857-1867.
- [103] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. of Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [104] A. I. Meyers, R. Gabel, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1372-1379.
- [105] C. A. Boulet, G. A. Poulton, *Heterocycles* **1989**, *28*, 405-410.
- [106] H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, D. Otto, M. Waidelich, M. Towler, R. White, M. Albrecht, A. Schnurpfeil, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3929-3938.
- [107] A. W. Oxford, G. E. Gymer, Patent DE2138864 (A1), **1972**.
- [108] E. R. Zubarev, J. Xu, J. D. Gibson, A. Sayyad, *Org Lett* **2006**, *8*, 1367-1370.
- [109] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. R. Shaterian, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *166*, 71-81.
- [110] G. Malik, A. Natangelo, J. Charris, L. Pouysegu, S. Manfredini, D. Cavagnat, T. Buffeteau, D. Deffieux, S. Quideau, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9063-9074.

-
- [111] a M. Ohtawa, H. Yamazaki, S. Ohte, D. Matsuda, T. Ohshiro, L. L. Rudel, S. Omura, H. Tomoda, T. Nagamitsu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1285-1287; b T. Hiroshi, N. Tohru, O. Satoshi, Patent US2011184173 (A1), **2011**.
- [112] P. Heinz, K. Hindelang, A. Golosova, C. M. Papadakis, B. Rieger, *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3591-3603.
- [113] S. R. Wilson, V. Cayetano, M. Yurchenko, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4041-4047.
- [114] M. Bolsinger, H. A. Schneider, *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 117-124.