

Synthese und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer
Phthalocyanin-Sternmesogene – Ein neues Design für
organische, flüssigkristalline Photovoltaikmaterialien



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Moritz Thomas Dechant

aus Schweinfurt

Würzburg 2021

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

.....

Meinen Eltern und Sabrina

Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlichst bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Matthias Lehmann für die Bereitstellung dieses spannenden und äußerst vielseitigen Themas, für die zahlreichen wertvollen und anregenden Diskussionen sowie die intensive und kompetente Betreuung. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass ich die Gelegenheit hatte, viele interessante Konferenzen im In- und Ausland zu besuchen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern sowie Angestellten des Instituts für Organische Chemie bedanken. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Michael Büchner und Juliane Adelman für die Einweisung an den Massenspektrometern sowie die Hilfestellungen zur Aufnahme und Auswertung der Massenspektren, sowie bei Alexander Schmiedel für die Durchführung der transienten Absorptionsmessungen und Herrn Prof. Dr. Lambert sowie Dr. Marco Holzapfel für die Auswertung dieser Spektren. Bedanken möchte ich mich auch bei der Abteilung der Elementaranalyse der Anorganischen Chemie für die entsprechenden Messungen, bei Ana-Maria Krause für die Aufnahme von zahlreichen DSC-Spektren, bei Dr. Matthias Grüne, Marvin Grüne und Patricia Altenberger für die Durchführung der Messungen am 600 MHz-NMR-Gerät sowie die hilfreichen Tipps zur Auswertung und Prozessierung. Danke auch an Michael Ramold, Markus Braun und Bernd Brunner für die Unterstützung bei Fragen in technischer Hinsicht sowie an die gesamte Institutsverwaltung.

Mein Dank richtet sich zudem an das gesamte Team der Chemikalienausgabe sowie an den Glasbläser Jonathan Landeck.

Ebenfalls danke ich Astrid Kudzus und Julius Albert für die Unterstützung bei den Beschichtungsexperimenten sowie der Fabrikation der Photovoltaikzellen, Matthias Stolte für die Auswertung der Photovoltaikmessungen sowie Herrn Prof. Dr. Würthner für die Möglichkeit, Fluoreszenzmessungen sowie die beschriebenen Experimente in seinem Arbeitskreis durchzuführen.

Vielen Dank auch an meine Praktikanten Nikolai Scheuring, Nicola Hensiek, Max Baumann, Lisa Gerbig, Anselm Herzog, Emely Freytag, Luis Werner und Hannah Kraft für die engagierte Mitarbeit bei diversen Projekten, sowie an meine Bachelorstudenten Katja Noll, Donimic Weh, Sophia Löffelsend und Max Baumann, deren interessante Arbeiten ich betreuen durfte. Vielen Dank auch an die ehemaligen Kollegen Sabine Roßteuscher, Stefan Maisch, Markus Hügel, Katrin Bahndorf, Benjamin Fröhlich und Philipp Maier.

Ein riesiges Dankeschön für die gemeinsame Zeit im Arbeitskreis geht an Martin Lambov, Nikolai Scheuring, Max Baumann, Lisa Gerbig, Katja Noll und Hannah Kraft mit vielen tollen Ausflügen, sowie gemeinsamen Weihnachtsmarkt-, Weinfest- und Biergartenbesuchen. Diese tolle Zeit werde ich nie vergessen, mit euch hat das Arbeiten im Labor nochmal mehr Spaß

gemacht. Ein extra Dankeschön geht an meine Benchnachbarin Hannah Kraft für zahlreiche fachliche und fachfremde Diskussionen und Gespräche, viele hilfreiche Tipps und die tolle und oft auch humorvolle Zeit im Labor. Vielen Dank an euch alle!

Vielen Dank an Wolfgang Dechant, Dr. Thomas Hartung, Hannah Kraft und Sabrina Dechant für das fleißige und sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der größte Dank gilt meinen Eltern Wolfgang und Doris und meiner Frau Sabrina. Danke für eure Unterstützung schon während des Studiums und insbesondere während der gesamten Doktorarbeit. Danke, dass ihr immer für mich da wart, ohne euch hätte ich das alles nicht geschafft! Danke Sabrina, dass du immer an mich geglaubt hast und mich aufgefangen hast, wenn es im Labor mal nicht so lief wie geplant. Danke, dass es euch gibt!!!

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden in den folgenden Publikationen bereits veröffentlicht bzw. sind in der Vorbereitung:

M. Dechant, M. Lehmann, G. Uzurano, A. Fujii, M. Ozaki, „The liquid crystal Click procedure for oligothiophene-tethered phthalocyanines – self-assembly, alignment and photocurrent“, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 5689-5698.

M. Lehmann, M. Dechant, D. Weh, E. Freytag, „Metal Phthalocyanine-Fullerene Dyads: Promising Lamellar Columnar Donor-Acceptor Liquid Crystal Phases“, *ChemPlusChem* **2020**, 85, 1934-1938.

M. Lehmann, M. Dechant, „Click procedure of phthalocyanine star-shaped mesogens - the effect of size and spacer length“, *Liquid Crystals* **2020**, 47, 1214-1222.

M. Lehmann, M. Dechant, L. Gerbig, M. Baumann, „Supramolecular click procedures in liquid crystals“, *Liquid Crystals* **2019**, 46, 1985-1994

M. Lehmann, M. Dechant, M. Lambov, T. Ghosh, „Free Space in Liquid Crystals-Molecular Design, Generation, and Usage“, *Accounts of Chemical Research* **2019**, 52, 1653-1664.

M. Lehmann, M. Dechant, M. Holzapfel, A. Schmiedel, C. Lambert, „Fullerene-Filled Liquid-Crystal Stars: A Supramolecular Click Mechanism for the Generation of Tailored Donor-Acceptor Assemblies“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3610-3615.

Deutsche Version: M. Lehmann, M. Dechant, M. Holzapfel, A. Schmiedel, C. Lambert, „Fulleren-gefüllte Flüssigkristall-Sterne: Ein supramolekularer Klick-Mechanismus zur Bildung von maßgeschneiderten Donor-Akzeptor-Strukturen“, *Angew. Chem.* **2019**, 131, 3649-3654.

Die Ergebnisse wurden bei den folgenden mündlichen Vorträgen vorgestellt:

„Using Free Space in Liquid Crystals for the Rational Design of Donor-Acceptor Liquid Crystal Assemblies“, 9th Workshop on Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO), Bad Honnef (Deutschland), August 2017.

„Organic Materials based on Liquid Crystals“, Université Libre de Bruxelles, Brüssel (Belgien), März 2018.

„Filled liquid crystals - A general concept for the formation of donor-acceptor materials“, 46th German Liquid Crystal Conference (GLCC), Paderborn (Deutschland), März 2019.

Ergebnispräsentationen in Form von Postervorträgen fanden wie folgt statt:

„Phthalocyanine Hybrid Star Mesogens - New Materials for potential photovoltaic applications“, 2nd Joint German British Liquid Crystal Conference (DFKG BLCS), Würzburg (Deutschland; Organisator), März 2017.

Posterpreis: „Phthalocyanine Hybrid Star Mesogens - New Materials for potential photovoltaic applications“, 14th European Conference on Liquid Crystals (ECLC), Moskau (Russland), Juni 2017.

Posterpreis: „Donor-Acceptor Phthalocyanine- Dyads: The Right Complex LC Nanostructures For Organic Photovoltaics?“, 45th German Liquid Crystal Conference (GLCC), Luxemburg (Luxemburg), April 2018.

Posterpreis: „Phthalocyanine Star-mesogens – A Possible Efficient Photovoltaic LC Material?“, 27th International Liquid Crystals Conference (ILCC), Kyoto (Japan), Juli 2018.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 11 |
| 2.1 Grundlagen der Flüssigkristalle | 11 |
| 2.2 Orientierung der kolumnaren Phase..... | 20 |
| 2.3 Freiraumfüllung in Flüssigkristallen | 22 |
| 2.4 Organische Photovoltaik und flüssigkristalline Phthalocyanin/Porphyrin-C ₆₀ - Dyaden für den Doppelkabelansatz..... | 33 |
| 2.4.1 Grundlagen der organischen Photovoltaik | 33 |
| 2.4.2 Flüssigkristalline Phthalocyanin/Porphyrin-C ₆₀ -Donor-Akzeptor- Dyaden..... | 37 |
| 2.5 Phthalocyanine | 41 |
| 2.6 C ₆₀ -Fullerene | 45 |
| 2.7 Oligo(phenylenethenylene) und Oligo(thiophene) | 48 |
| 3. Charakterisierungsmethoden von Flüssigkristallen | 55 |
| 3.1 Grundlagen der Polarisationsmikroskopie | 55 |
| 3.2 Differentialkalorimetrie..... | 59 |
| 3.3 Röntgenstreuung..... | 59 |
| 3.4 Dichtemessungen mit Hilfe der Auftriebsmethode..... | 65 |
| 3.5 Modellierung von Mesophasen..... | 66 |
| 4. Syntheseplanung | 69 |
| 4.1 Syntheseplanung der Stilbensterne..... | 69 |
| 4.2 Syntheseplanung der Thiophensterne..... | 76 |
| 5. Ergebnisse - Synthese | 83 |
| 5.1 Synthese der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten | 83 |
| 5.1.1 Synthese der Kopfgruppe 52 sowie des Kernvorläufers 51 | 83 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.1.2 | Synthese der Sternmesogene S1-S3 | 84 |
| 5.1.3 | Synthese der sterisch überfrachteten Moleküle S7 und S8 mit Oligo(ethylenoxy)ketten | 88 |
| 5.1.3.1 | Synthese der Fullerenspacer | 88 |
| 5.1.3.2 | Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls S7 mittels einer freien OH-Gruppe | 90 |
| 5.1.3.3 | Einführung einer alternativen Schutzgruppe in den funktionalisierten Verlängerungsbaustein | 94 |
| 5.1.3.4 | Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls S7 mittels Einführung einer Benzylschutzgruppe..... | 96 |
| 5.1.3.5 | Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls S8 mittels Einführung einer Silylschutzgruppe..... | 97 |
| 5.1.3.6 | Synthese der sterisch überfrachteten Moleküle S7 und S8 mittels Einführung einer THP-Schutzgruppe..... | 100 |
| 5.2 | Synthese der Stilbensterne mit aliphatischen Ketten | 110 |
| 5.2.1 | Synthese der Sternmesogene S4-S6 | 110 |
| 5.2.2 | Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls S9 | 114 |
| 5.3 | Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)armen | 118 |
| 5.3.1 | Synthese der Vorstufen 71 , 79 und 75 | 118 |
| 5.3.2 | Synthese der Arme als Edukte für die Phthalocyanine S10-S13 | 120 |
| 5.3.3 | Synthese der Sternmesogene S10-S13 | 125 |
| 5.3.4 | Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls S14 | 129 |
| 5.4 | Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen..... | 141 |
| 5.4.1 | Synthese der Arme als Edukte für die Phthalocyanine S15-S17 | 141 |
| 5.4.2 | Synthese der Sternmesogene S15-S17 | 143 |
| 5.4.3 | Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls S18 | 146 |
| 5.5 | Synthese der literaturbekannten Verbindungen O1 und I1 ^[332] | 151 |
| 5.6 | GPC-Analytik der Sternmesogene | 155 |
| 6. | Ergebnisse - Thermotrope und photophysikalische Eigenschaften | 157 |
| 6.1 | Untersuchungen der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten..... | 157 |
| 6.1.1 | Thermotrope Eigenschaften der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten ^[56, 280, 282] | 157 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1.2 | Photophysikalische Eigenschaften der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten ^[280, 282] | 185 |
| 6.2 | Untersuchungen der Stilbensterne mit C ₁₂ -Ketten..... | 189 |
| 6.2.1 | Thermotrope Eigenschaften der Stilbensterne mit C ₁₂ -Ketten | 189 |
| 6.2.2 | Photophysikalische Eigenschaften der Stilbensterne mit C ₁₂ -Ketten .. | 202 |
| 6.3 | Untersuchungen der Sterne mit Oligo(thiophen)armen | 206 |
| 6.3.1 | Thermotrope Eigenschaften der Oligo(thiophen)sterne ^[351] | 206 |
| 6.3.2 | Photophysikalische Eigenschaften der Oligo(thiophen)sterne ^[351] | 222 |
| 6.4 | Untersuchungen der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen..... | 227 |
| 6.4.1 | Thermotrope Eigenschaften der Oligo(thiophen)ethenylsterne | 227 |
| 6.4.2 | Photophysikalische Eigenschaften der Oligo(thiophen)ethenylsterne. | 240 |
| 6.5 | Thermotrope Eigenschaften der literaturbekannten Phthalocyanin-Fulleren-Donor-Akzeptor-Mesogene I1 und O1 ^[332, 335] | 241 |
| 7. | Ergebnisse - Materialwissenschaftliche Untersuchungen | 251 |
| 7.1 | Konstruktion von Photovoltaikzellen mit Mischungen von S2 und S7 als aktives Material | 251 |
| 7.2 | Orientierungsversuche zur homöotropen Orientierung..... | 254 |
| 7.3 | Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 ^[351] | 258 |
| 8. | Zusammenfassung und Ausblick | 265 |
| 9. | Summary and Outlook | 273 |
| 10. | Experimentalteil..... | 281 |
| 10.1 | Allgemeine Angaben und verwendete Geräte..... | 281 |
| 10.2 | Dichtebestimmung von S1 | 283 |
| 10.3 | Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung von I1 und O1 | 283 |
| 10.4 | Synthese der Kopfgruppen..... | 285 |
| 10.5 | Synthese der funktionalisierten Verlängerungseinheit | 293 |
| 10.6 | Synthese der Kernvorläufer..... | 295 |
| 10.7 | Synthese der Fulleren-Spacer..... | 299 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 10.8 | Synthese der sterisch überfrachteten Phthalocyanine S7 und S8 | 304 |
| 10.9 | Synthese der Stilbensterne mit C ₁₂ -Ketten S4-S6 | 325 |
| 10.10 | Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S9 | 333 |
| 10.11 | Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)armen S10-S13 | 341 |
| 10.12 | Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S14 | 354 |
| 10.13 | Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen S15-S17 | 363 |
| 10.14 | Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S18 | 373 |
| 10.15 | Synthese des Phthalocyanins I1 | 379 |
| 11. | Literaturverzeichnis | 383 |
| 12. | Anhang | 400 |
| 13. | Abbildungs- und Tabellenverzeichnis | 421 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------|---|
| aromat. | aromatisch |
| aq. | wässrig |
| AM | Luftmasse (<i>engl.</i> air mass) |
| BHJ | Bulk-Heteroübergangszelle (<i>engl.</i> bulk heterojunction cell) |
| Col | kolumnare Phase |
| Col _h | hexagonal kolumnare Phase |
| Col _r | rechtwinklige kolumnare Phase |
| CPI | komplementäre polytope Interaktion (<i>engl.</i> complementary polytopic interaction) |
| Cy | Cyclohexan |
| D-A | Donor-Akzeptor |
| DBPO | Dibenzoylperoxid |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | Dichlormethan |
| dest. | destilliert |
| DIC | <i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid |
| DMAE | <i>N,N</i> -Dimethylaminoethanol |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DNA | Desoxyribonukleinsäure (<i>engl.</i> desoxyribonucleic acid) |
| DPTS | 4- <i>N,N</i> -(Dimethylamino)pyridiniumtoluol-4-sulfonat |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.</i> differential scanning calorimetry) |
| EADS | evolutionsassoziierte Differenzspektren (<i>engl.</i> evolution associated difference spectra) |
| EtOAc | Ethylacetat |
| EDC | 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid |
| FF | Füllfaktor |
| GISAXS | Großwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (<i>engl.</i> grazing incidence wide angle X-ray scattering) |
| GPC | Gel-Permeations-Chromatographie |
| HOMO | höchstes besetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> highest occupied molecular orbital) |
| HOPG | Highly oriented pyrolytic graphite |
| IR | infrarot |
| ITO | Indiumzinnoxid (<i>engl.</i> indium tin oxide) |

| | |
|----------------|---|
| konz. | konzentriert |
| LC | Flüssigkristall (<i>engl.</i> liquid crystal) |
| LCD | Flüssigkristalldisplay (<i>engl.</i> liquid crystal display) |
| LED | Leuchtdiode (<i>engl.</i> light emitting diode) |
| LUMO | Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital) |
| MALDI | Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (<i>engl.</i> matrix-assisted laser desorption/ionization) |
| MAXS | Mittelwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> middle angle X-ray scattering) |
| MPP | maximaler Leistungspunkt (<i>engl.</i> maximum power point) |
| MS | Massenspektrometrie |
| NaOAc | Natriumacetat |
| N | nematisch |
| NBS | <i>N</i> -Bromsuccinimid |
| NMG | <i>N</i> -Methylglycin |
| NMR | Kernspinresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance) |
| <i>o</i> -DCB | <i>o</i> -Dichlorbenzol |
| OLED | organische Leuchtdiode (<i>engl.</i> organic light emitting diode) |
| olefin. | olefinisch |
| OPV | organische Photovoltaik |
| Pc | Phthalocyanin |
| PCBM | [6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester |
| PEDOT | Poly-3,4-ethylendioxythiophen |
| PG | Schutzgruppe (<i>engl.</i> protection group) |
| POM | Polarisationsmikroskop (<i>engl.</i> polarized optical microscope) |
| PPTS | Pyridiniumtoluol-4-sulfonat |
| PSS | Polystyrolsulfonat |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |
| R _f | Rückhaltefaktor |
| RT | Raumtemperatur |
| SAXS | Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> small angle X-ray scattering) |
| Sm | smektisch |
| TBAF | Tetrabutylammoniumfluorid |
| TBDMS | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl |
| TBDPS | <i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| THF | Tetrahydrofuran |
| THP | Tetrahydropyranyl |

| | |
|------|--|
| TIPS | Triisopropylsilyl |
| TsOH | <i>p</i> -Toluolsulfonsäure |
| TOF | Flugzeit-Messung (<i>engl.</i> time of flight) |
| UV | ultraviolett |
| VIS | sichtbar (<i>engl.</i> visible) |
| WAXS | Mittelwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> middle angle X-Ray scattering) |
| ZnPc | Zinkphthalocyanin |

NMR-Spektroskopie

| | |
|----------------|---|
| s | Singulett |
| d | Dublett |
| m | Multiplett |
| t | Triplett |
| q | Quartett |
| qui | Quintett |
| dd | Dublett von Dublett |
| ddt | Dublett von Dublett von Triplett |
| ppm | parts per million |
| δ | chemische Verschiebung |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| bs | breites Signal |
| C _p | primäres Kohlenstoffatom |
| C _s | sekundäres Kohlenstoffatom |
| C _t | tertiäres Kohlenstoffatom |
| C _q | quartäres Kohlenstoffatom |
| HSQC | heteronukleare Einzelquantenkohärenz (<i>engl.</i> heteronuclear single quantum coherence) |
| HMBC | <i>engl.</i> heteronuclear multiple bond correlation |
| COSY | <i>engl.</i> correlated spectroscopy |

IR-Spektroskopie

| | |
|---------------|-------------------------------|
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| b | breit (<i>engl.</i> broad) |
| m | mittel (<i>engl.</i> medium) |
| s | stark (<i>engl.</i> strong) |
| w | schwach (<i>engl.</i> weak) |

1. Einleitung und Zielsetzung

Ein Flüssigkristall zeichnet sich durch die einzigartige Kombination von Mobilität und molekularer Ordnung aus, wobei der flüssigkristalline Zustand die anisotropen Eigenschaften eines kristallinen Feststoffes und die Fluidität einer isotropen Flüssigkeit vereint.^[1-3]

Die Entdeckung der Flüssigkristalle lässt sich auf Untersuchungen des Cholesterylbenzoats (**1**) durch die Wissenschaftler Friedrich Reinitzer und Otto Lehmann im Jahre 1888 zurückführen (Abbildung 1). Nach der Überschreitung des Schmelzpunktes von 145 °C wurde eine trübe Flüssigkeit beobachtet, welche erst bei 179 °C isotrop wurde, wobei dieser zweite Übergang in die flüssige, isotrope Phase als Klärpunkt bezeichnet wird. Diese neu entdeckte Zwischenphase wies Doppelbrechung auf, was in der damaligen Zeit nur von hochgeordneten Kristallen bekannt war. Sie wurde von Lehmann nach weiteren Untersuchungen als „fließende Kristalle“ bezeichnet, wodurch der Begriff Flüssigkristall geprägt wurde.^[4, 5] Da in diesem Aggregatzustand die molekulare Ordnung zwischen der eines kristallinen Feststoffes auf der einen Seite und der einer isotropen Flüssigkeit auf der anderen Seite liegt, wird die flüssigkristalline Phase auch als Mesophase (vom altgriechischen, μέσος, „Mitte“)^[6] bezeichnet, wobei die entsprechenden Moleküle, die eine solche Phase ausbilden, als Mesogene tituliert werden.^[6, 7]

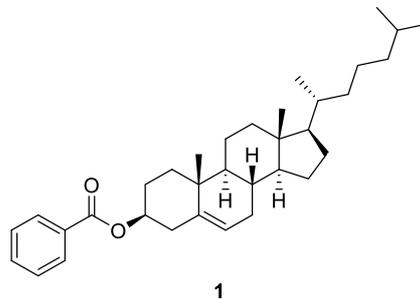


Abbildung 1: Struktur des Moleküls Cholesterylbenzoat (**1**).

Die Selbstorganisation der Mesogene auf supramolekularer Ebene beruht hierbei neben dem molekularen Design der Moleküle, der Wechselwirkung der Moleküle untereinander und der Raumfüllung auch auf Nanosegregation inkompatibler molekularer Bausteine.^[1, 8] Der flüssigkristalline Zustand spielt auch in der Natur, wie z.B. in biologischen Lipidmembranen,^[9] beim Spinnprozess^[10] oder in der DNA^[11, 12] eine wichtige Rolle. Deshalb wird verstärkt an dem Einsatz von lyotropen Flüssigkristallen für den medizinischen Bereich, beispielsweise in der Genteraphie^[13], der Wirkstofffindung und der gezielten Freisetzung von Wirkstoffen^[14, 15] geforscht.

Durch die Variation äußerer Stimuli, wie elektrische Felder, Licht oder Temperatur können die Eigenschaften von Flüssigkristallen gezielt kontrolliert werden, was sie für materialwissenschaftliche Anwendungen interessant macht.^[16]

Im Jahr 1907 wurden erstmals systematische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Daniel Vorländer aufgestellt, wobei dieser herausfand, dass die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen durch einen möglichst linearen Aufbau der Moleküle begünstigt wird.^[3] Diese stäbchenförmigen, auch als calamitische Mesogene bezeichneten Strukturen bestehen typischerweise aus einem rigiden, polaren Kern, an welchem eine flexible, unpolare Kette gebunden ist. Diese Mesogene werden heute in erster Linie in modernen Flüssigkristalldisplays (LCDs) eingesetzt, welche beispielsweise Anwendung in Fernsehern, Smartphonedisplays und Taschenrechnern finden.^[17-19]

Erst 1977 zeigten Chandrasekhar *et al.* anhand von Untersuchungen an Hexa-*n*-alkanoaten des Hexahydroxybenzols, dass stabile flüssigkristalline Phasen auch von scheibenförmigen Molekülen ausgebildet werden können.^[3, 20] Kurz darauf wiesen auch die französischen Forschergruppen von Dubois^[21] und Levelut^[22] Mesophasen ausgehend von scheibenförmigen Mesogenen nach.^[23] Diese diskförmigen Moleküle, auch diskotische Mesogene genannt, bilden hierbei typischerweise kolumnare Mesophasen aus, welche aus einzelnen Säulen, den sogenannten Kolumnen, der selbstorganisierten, übereinandergestapelten Moleküle bestehen. Die einzelnen Kolumnen können hierbei als ein molekularer Draht angesehen werden, durch welchen ein effizienter, eindimensionaler Ladungstransport von Löchern oder Elektronen möglich ist,^[24] wobei die elektronische Leitfähigkeit entlang der Kolumne um mehrere Größenordnungen größer ist als senkrecht zu den Kolumnen. Aufgrund dieser einzigartigen Eigenschaft bieten sich diskotische Mesogene für den Einsatz in der organischen Elektronik, wie z.B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren,^[25] Sensoren,^[26] oder auch in der organischen Photovoltaik an.^[24, 27]

Gerade Letzteres ist für die Energiewende von entscheidender Bedeutung. Fossile Rohstoffe wie z.B. Öl und Gas stehen nur begrenzt zur Verfügung, wobei die Verbrennung solcher Brennstoffe maßgeblich zur Produktion von Treibhausgasen und somit zum Fortschreiten des Klimawandels beiträgt.^[28] Neben dem Ausbau der Wasserkraft und der Windenergie, welche jedoch abhängig von den geographischen Gegebenheiten sind, ist die Photovoltaiktechnik, also die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom, von immenser Bedeutung. Die Energiemenge, die in Form von Sonnenlicht in einer Stunde auf die Erde trifft, ist dabei um ein Vielfaches größer als die, die die Menschheit in einem Jahr verbraucht. Die Deckung des weltweiten Energiebedarfs wäre daher schon durch die effiziente Umwandlung eines Bruchteils davon in elektrischen Strom möglich.^[29, 30]

Beim Großteil der heute kommerziell eingesetzten Photovoltaikzellen handelt es sich um anorganische Zellen, in welchen anorganische Halbleiter, in erster Linie Si, aber auch GaAs oder CdSe wegen ihrer hohen Ladungsträgermobilitäten und Stabilität eingesetzt werden. Aufgrund der hochpreisigen Ausgangsstoffe sowie der energieintensiven und komplexen Produktion solcher anorganischer Photovoltaikzellen wurde der Erforschung und

Weiterentwicklung organischer Photovoltaikzellen (OPV-Zellen) in den letzten Jahren signifikante Beachtung geschenkt.^[30-32]

Neben den geringeren Herstellungskosten^[33] zählen in erster Linie die Flexibilität, die geringere Toxizität, das niedrigere Gewicht^[34] und vor allem die einfache Prozessierbarkeit^[33] z. B. durch Abscheiden aus Lösung,^[35] Aufdampfen^[30] oder in einem Druckvorgang mittels Rolle-zu-Rolle Verfahren^[36] zu den Vorteilen solcher Zellen. Der Wirkungsgrad konnte mittlerweile auf 17.3 %^[37] in einer komplex aufgebauten Tandem-Zelle gesteigert werden, ist jedoch, auch aufgrund der verminderten Langzeitstabilität, noch nicht konkurrenzfähig im Vergleich zu den anorganischen siliziumbasierten Photovoltaikzellen, welche momentan einen Wirkungsgrad von ca. 24 % erreichen. Abbildung 2 gibt hierbei einen Überblick über den aktuellen Stand der Effizienzen der unterschiedlichen Photovoltaikzellen, wobei die orangefarbenen Kreise die Entwicklung der normalen organischen Zellen zeigen. Hierbei wird deutlich, dass die Effizienzen weit unter denen der anderen Zellen liegen, was sich teilweise auch damit erklären lässt, dass die Erforschung dieser erst viel später begonnen hat.

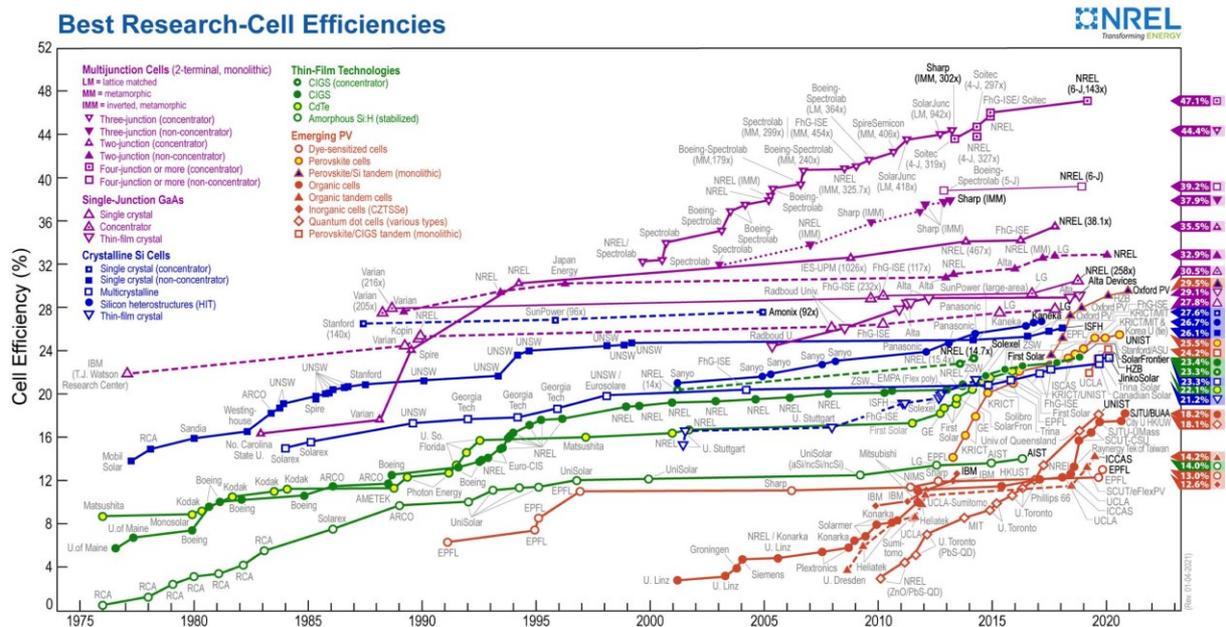


Abbildung 2: Übersicht über die Effizienzen von Photovoltaikzellen. Bild der Literatur^[38]. Dieser Plot wurde mit freundlicher Genehmigung des „National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO“ zur Verfügung gestellt („This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO“).

Prinzipiell bestehen organische Photovoltaikzellen aus einer aktiven Schicht, die aus zwei Halbleitern, dem Donor- und dem Akzeptormaterial aufgebaut ist. Nach Absorption eines Photons wird ein Exziton, also ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, gebildet. Dieses diffundiert nun zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, wo die Ladungstrennung und anschließend der Ladungstransport der Elektronen und Löcher durch das entsprechende aktive Material zur Anode bzw. Kathode stattfindet. Da die Exzitonendiffusionslänge L_d im Bereich von weniger als 20 nm liegt,^[39] sollte die Größe der jeweiligen Domänen idealerweise auf 20 nm begrenzt

sein, sodass möglichst alle Exzitonen die Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen können.^[27, 31] Aufgrund der kurzen Lebensdauer eines Exzitons muss die Ladungsseparation an der Grenzfläche möglichst schnell stattfinden. Da hier die Gefahr der Ladungsrekombination besteht, muss vor allem auch der anschließende Ladungstransport zu den Elektroden effizient ablaufen, welcher von der Ladungsträgermobilität und somit entscheidend von der Orientierung des Materials abhängig ist. Um einen theoretischen Zerfall des Exzitons zu vermeiden, ist die Vergrößerung der Donor-Akzeptor-Grenzfläche, ein kurzer Weg zu dieser und somit die Kontrolle der Morphologie des aktiven organischen Materials von entscheidender Bedeutung für die Optimierung und Erhöhung der Effizienz von organischen Photovoltaikzellen.^[40-42]

Da kolumnare Flüssigkristalle eine Selbstorganisation zeigen und Ordnung und Mobilität auf einem molekularen, supramolekularen und makroskopischen Level vereinen, bieten sie sich als vielversprechende Kandidaten für einen Einsatz in der OPV an.^[43] Hierfür ist eine homöotrope Orientierung der kolumnaren Phase nötig, welche durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase erreicht werden kann. Die Kolumnen stehen hierbei im rechten Winkel zu Anode und Kathode.^[43]

Es konnten bereits für organische Materialien vergleichsweise hohe Ladungsträgermobilitäten von $8.84 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Lochmobilität) bzw. von $3.59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Elektronenmobilität) von Mesogenen in der homöotrop orientierten kolumnaren Phase nachgewiesen werden.^[44] Außerdem können durch Selbstorganisation mittels thermischen Temperns in der fluiden LC-Phase („liquid crystal“-Phase; Flüssigkristall-Phase) Defekte korrigiert werden, wobei sich dieser Selbstheilungseffekt letztendlich positiv auf die Langzeitstabilität der OPV-Zellen auswirken könnte.^[30]

Neben den konventionellen Mesogenen, wie den Diskoten und den Kalamiten, spielten die nicht-konventionellen Mesogene^[45], welche sich entweder durch das Fehlen der Formanisotropie oder der hohen Polarisierbarkeit auszeichnen, in den letzten Jahrzehnten eine immer größere Rolle.^[46] In diesem Zusammenhang ist neben bananenförmigen, dendritischen, federballförmigen oder macrocyclischen Mesogenen die Gruppe der Sternmesogene zu nennen, welche vor allem im Hinblick auf die organische Elektronik interessant ist. Hochgeordnete kolumnare, kovalent gebundene Donor-Akzeptor-Strukturen wurden bereits in der Vergangenheit beschrieben,^[47] wobei solche Strukturen aufgrund der Nanosegregation der entsprechenden Bausteine einen effizienten ambipolaren Ladungstransport zeigen.^[48]

Sternmesogene besitzen einen zentralen Kern, an welchen typischerweise lange Molekülarme verknüpft und die peripheren Bausteine mit lateralen Ketten dekoriert sind. Zwischen diesen Armen wird intrinsischer Freiraum generiert. Diese Klasse der Sternmesogene kann dabei in flexible, semi-flexible und formtreue Mesogene unterteilt werden.^[49] Bei den flexiblen und semi-flexiblen Mesogenen kann der Freiraum durch Faltung der Arme oder durch Rotation um

eine Einfachbindung gefüllt werden, wohingegen bei den formtreuen Sternmesogenen der starre Aufbau der Arme erhalten bleibt^[46, 49, 50] und der intrinsische Freiraum durch kovalentes oder supramolekulares Einbringen von Gastmolekülen gezielt genutzt wird, woraus neue Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften resultieren können.^[51, 52]

In der Literatur^[53] wurden bereits formtreue Sternmesogene mit kovalent gebundenen Fulleren-Akzeptoren synthetisiert. Diese können als sogenannte Formamphiphile definiert werden, bei denen die Nanosegregation zusätzlich auf der unterschiedlichen Morphologie, d. h. der räumlichen Gestalt der Bausteine beruht. Sternförmige Formamphiphile wie **2a** stellen überdies den passenden Raum zur Verfügung, der diese Segregation erleichtert. Folglich segregieren Donor- und Akzeptorstapel in der kolumnaren Phase in einer Tripelhelix (Abbildung 3).^[53]

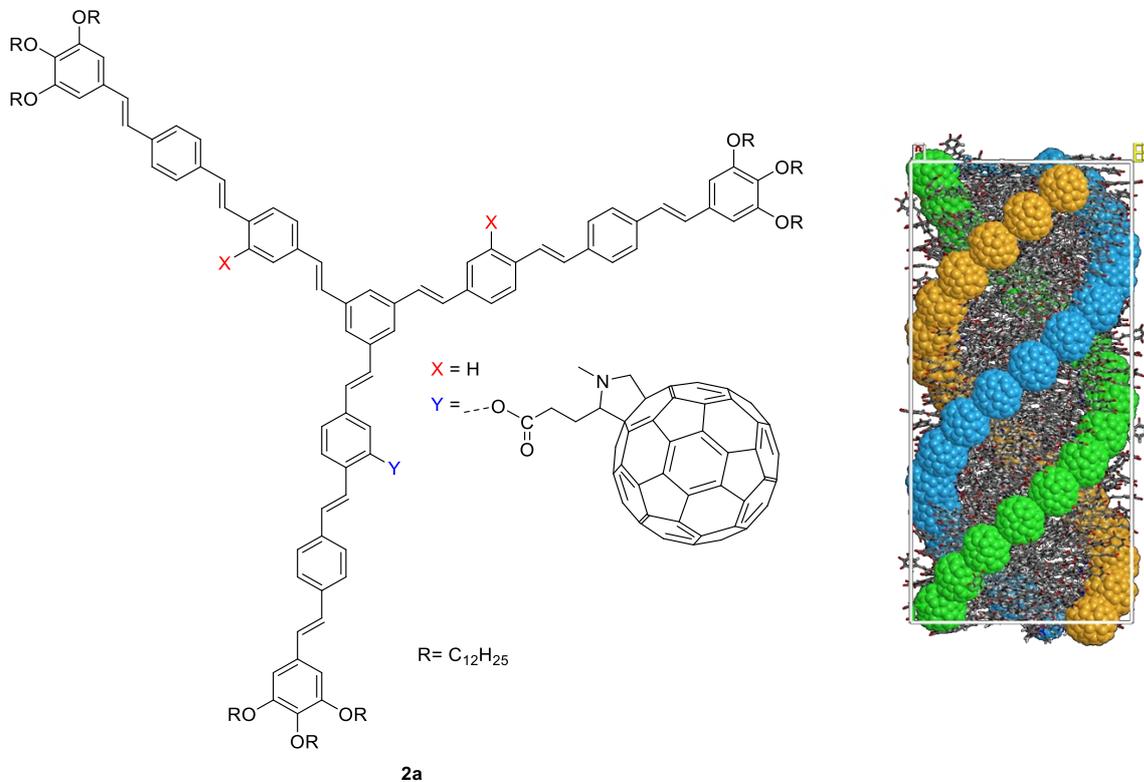


Abbildung 3: Dreiarmiges Sternmesogen und dessen Selbstorganisation in einer Dreifachhelix in der kolumnaren Phase. In Anlehnung an die Literatur^[53].

Für die Weiterentwicklung von organischen Photovoltaikzellen stellen solche hochgeordneten flüssigkristallinen Donor-Akzeptor-Systeme einen interessanten Ansatz dar. Gelingt es, neben dem Fulleren-Akzeptor und den formtreuen konjugierten Armen als Lichtsammelsystem, auch gute Donoren zu integrieren, so könnte dies alle Funktionen für ein gutes Photovoltaikmaterial in einem LC-Molekül vereinen. Dies müsste nachfolgend lediglich die ideale Orientierung zwischen den Elektroden einnehmen.

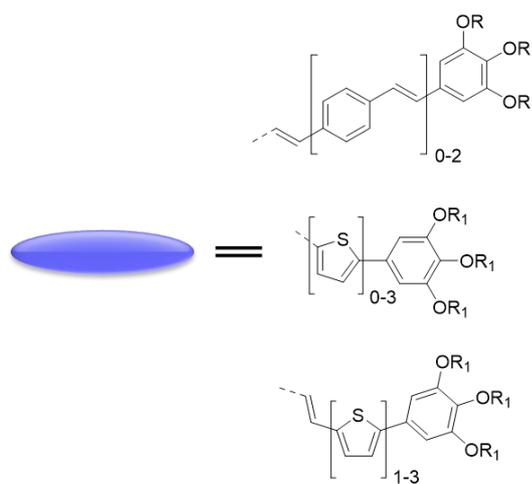
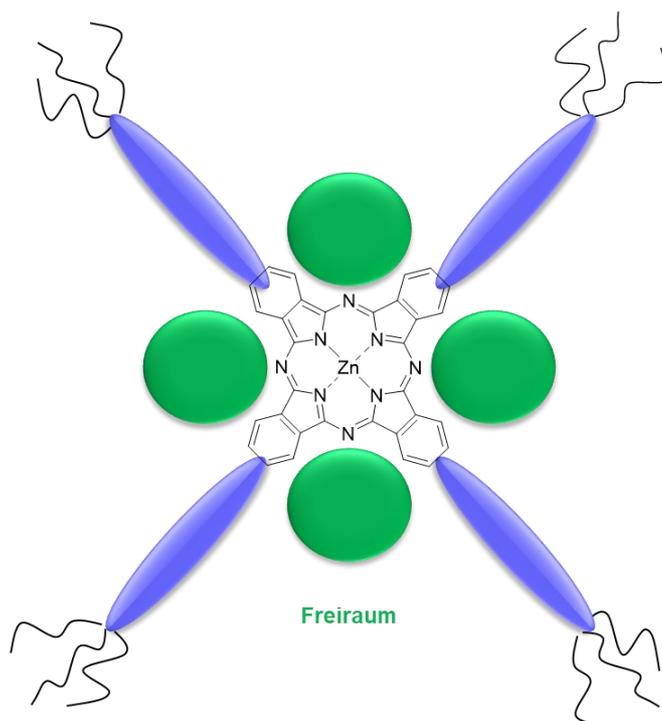
Im Gegensatz zum Stern **2a**^[53] werden in dieser Arbeit daher vierarmige Sternmesogene, ausgehend von Phthalocyaninchromophoren als Donoren und Kernbausteinen synthetisiert

(Abbildung 4). Ihr flaches, großes, aromatisches π -System stellt in der Regel einen effizienten Orbitalüberlapp mit benachbarten Molekülen sicher, was zu einer effizienteren π -Stapelung innerhalb der Kolumne führen sollte. Aufgrund ihrer exzellenten Eigenschaften wurden sie bereits erfolgreich als Donoren in Donor-Akzeptor-Systemen integriert.^[54] Sie gelten als thermisch stabil und absorbieren stark im roten und infraroten Bereich, was diese in den Fokus für einen Einsatz in der organischen Photovoltaik rückte.^[55] Als Arme werden zunächst Oligo(phenylenvinyl)-Donoren angebracht, wodurch es zur Ausbildung eines effektiven Antennensystems kommen soll. Es konnte bereits gezeigt werden, dass solche Systeme in kolumnaren LC-Phasen über einen breiten Temperaturbereich dicht packen.^[56]

Des Weiteren sollen Sternmesogene synthetisiert werden, bei denen die lichtsensitiven Oligo(phenylenvinylene) durch die photochemisch stabileren Oligo(thiophene) substituiert werden, welche aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften bereits vielfach in der organischen Elektronik implementiert wurden.^[57-61] Diese sind entweder direkt oder über eine *E*-Doppelbindung als Abstandhalter an den Phthalocyanin-Kern gebunden. Zur Verhinderung der Kristallisation und Erhöhung der Löslichkeit der Moleküle werden in der Peripherie Ketten eingeführt. Neben den typischen aliphatischen Ketten sollen auch Oligo(ethylenoxy)ketten eingesetzt werden. Letztere werden aufgrund der Präferenz für gefaltete Konformationen^[62] zu einer Absenkung der Klärtemperatur führen,^[50, 63, 64] wodurch die Ausbildung einer homöotropen Orientierung erleichtert werden sollte. Außerdem wurde gezeigt, dass der Einsatz dieser lateralen Ketten zu einer Erhöhung der bei organischen Verbindungen typischerweise relativ kleinen Dielektrizitätskonstante führt, was für eine leichtere Ladungstrennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche essentiell ist.^[39]

Das Prinzip der Raumfüllung von formtreuen Sternmesogenen mit Akzeptoren wird in dieser Arbeit vertieft und das molekulare Design im Hinblick auf einen Einsatz in der organischen Photovoltaik optimiert. Somit soll letztendlich zum einen eine bessere Kontrolle der Morphologie der aktiven Schicht in der kolumnaren Mesophase erreicht werden und zum anderen hochgeordnete nanosegregierte und homöotrop orientierte Donor- und Akzeptorkolumnen einen effizienten, ambipolaren Ladungstransport sicherstellen. Eine schematische Übersicht über die Grundstruktur der Zielmoleküle, die intrinsischen Freiraum zur Verfügung stellen, ist in Abbildung 4 A dargestellt, wobei unter intrinsischem Freiraum der intramolekulare Freiraum definiert wird, der beispielsweise durch das formtreue molekulare Grundgerüst der Arme bereitgestellt wird.^[65]

A



$R = C_{12}H_{25}$ bzw. $(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_3$

$R_1 = C_{12}H_{25}$

B

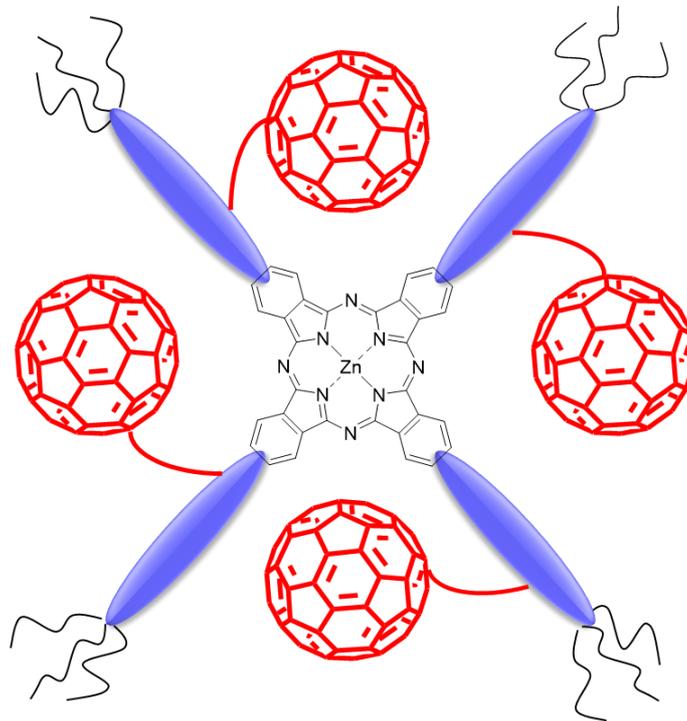


Abbildung 4: Übersicht über das allgemeine Design der Zielmoleküle mit intrinsischem Freiraum (A) und der sterisch überfrachteten Moleküle (B).

Als Akzeptoren werden Fullerene kovalent via flexible Abstandshalter an alle vier Arme gebunden, woraus die sterisch überfrachteten Zielmoleküle resultieren (Abbildung 4 B). Anschließend werden zur Füllung des intrinsischen Freiraums der reinen Sternmoleküle Mischungen mit den entsprechenden fullerensubstituierten Derivaten hergestellt. Fulleren-Stilben-Dyaden wurden bereits hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht, wobei langlebige ladungstrennte Zustände nachgewiesen werden konnten.^[66] Durch Variation der Anzahl an Wiederholungseinheiten (Abbildung 4) in den Armen kann dabei die Größe der Kavität gezielt gesteuert werden, welche entscheidend für die mögliche Einlagerung des Fullerenes ist. Durch unterschiedliche Längen des Fullerenpacers sollten überdies unterschiedliche Donor-Akzeptor-Abstände realisiert werden.

Durch dieses zielgerichtete Design und die intrinsische Freiraumfüllung mit Hilfe der Fullerene soll in Anlehnung an die Literatur^[53] eine Kolumne dicht π - π gestapelter Phthalocyanine entstehen, welche von einer Fullerenhelix durch Nanosegregation und Raumfüllung umgeben ist. In der flüssigkristallinen Phase soll somit ein effizienter ambipolarer Ladungstransport sichergestellt werden, wobei nach erfolgter Ladungstrennung die Elektronen entlang der Fullerenhelix und die Löcher entlang der Phthalocyaninkolumne transportiert werden sollen. Zum besseren Verständnis der Füllung des intrinsischen Freiraums und der erhöhten Kontrolle der Selbstorganisation in der kolumnaren Phase ist dabei die Untersuchung der Struktur-

Eigenschafts-Beziehungen der reinen Mesogene mit unterschiedlichen Armlängen sowie der Mischungen von wesentlichem Interesse in dieser Arbeit.

Neben diesen nicht-konventionellen Mesogenen sollen zum Vergleich ebenfalls die literaturbekannten Systeme **I1** und **O1** synthetisiert und untersucht werden (Abbildung 5).^[67, 68]

Für diese Materialien wurde eine helikale Struktur publiziert, sie sollte also strukturell dem Sternmesogen **2a** ähneln. Im Gegensatz zu **2a** und den sterisch überfrachteten Molekülen (Abbildung 4 B), ist das einzelne Fulleren bei **I1** und **O1** in der Peripherie angebracht. Dieses ist zudem nicht über einen flexiblen Spacer, sondern an einen rigiden Aromaten gebunden, wodurch die Position dieses Bausteins fixiert ist. Diese Mesogene sind hierbei eher als klassische Diskoten zu betrachten, da ihnen die langen Arme bzw. der Freiraum dazwischen fehlt, wodurch in diesen Fällen eigentlich eine völlig andere Selbstorganisation zu erwarten ist.

Von Ohta *et al.* (**O1**) sowie Imahori *et al.* (**I1**) wurde für diese Mesogene aber die Ausbildung von helikal kolumnaren Phasen postuliert, wobei in keinem Fall ein geometrieoptimiertes Modell auf Basis der Röntgendaten aufgestellt wurde. Trotz der interessanten Eigenschaften, wie des effizienten ambipolaren Ladungstransports^[68] sowie der spontanen homöotropen Orientierung der Mesogene^[67], wurde auch noch keine Photovoltaikzelle mit diesen Substanzen angefertigt. Für eine bessere Interpretation der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Mesogenen mit und ohne Freiraum sowie des Einflusses der Position der Fullerene innerhalb des Moleküls auf die Selbstorganisation ist eine exakte Aufklärung der Struktur dieser Mesogene ebenfalls von großer Bedeutung.

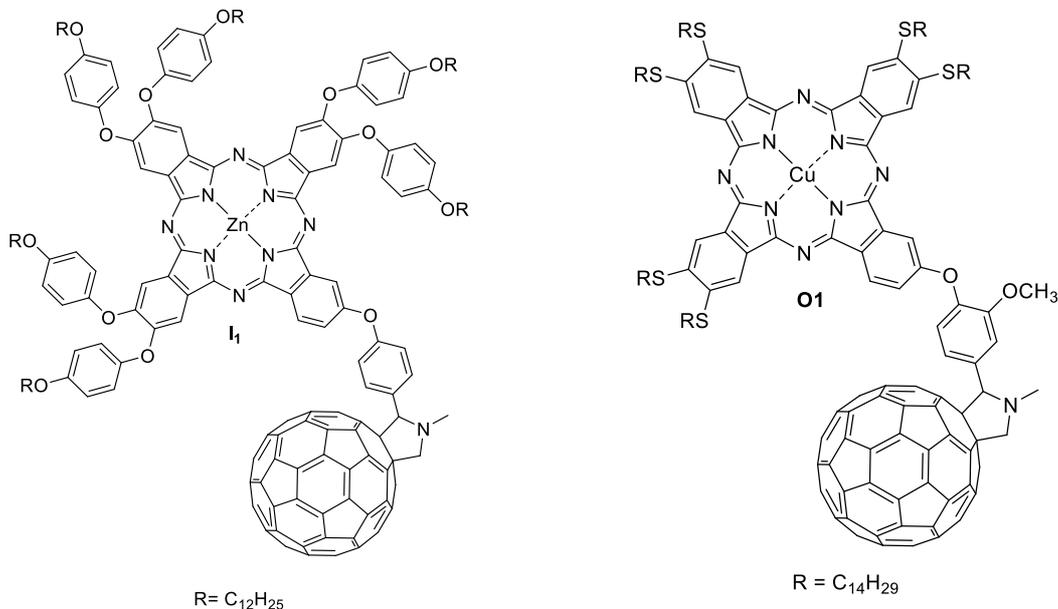


Abbildung 5: Übersicht über die Zielverbindungen **I1** und **O1**.

Die thermotropen Eigenschaften und die Struktur aller Materialien werden mittels Polarisationsmikroskopie (POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgenstreuung (XRS) untersucht. Zum Verständnis der Selbstorganisation werden Modelle

auf Basis der experimentellen Daten mit Hilfe des Programms *Materials Studio* erstellt und die 2D Faserdiffraktogramme mit dem Programm *Clearer* simuliert. Alle Materialien werden des Weiteren bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften in Lösung und an dünnen Filmen untersucht und schließlich soll ihre Orientierbarkeit in LC-Zellen studiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Flüssigkristalle

In einem Flüssigkristall liegt die molekulare Ordnung zwischen der eines Kristalls mit einer vollkommenen dreidimensionalen Orientierungs- und Positionsfernordnung auf der einen Seite und dem vollständigen Fehlen von Fernordnung in isotropen Flüssigkeiten auf der anderen Seite, weshalb der flüssigkristalline Zustand auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird.^[7]

Charakteristisch hierfür ist das Vorhandensein einer Orientierungsfernordnung bei gleichzeitig teilweise oder vollständig fehlender Positionsfernordnung, wobei die exakten Positionen der Moleküle nicht genau bestimmt werden können.^[3, 69] Im flüssigkristallinen Zustand sind dabei die Eigenschaften einer Flüssigkeit, wie z. B. Tropfenbildung und Fluidität mit denen eines kristallinen Festkörpers, welcher Anisotropie aufweist, vereint.^[7]

Flüssigkristalline Phasen können hierbei in thermotrope und lyotrope Mesophasen unterteilt werden. Thermotrope Mesophasen werden lösemittelfrei durch Abkühlen einer isotropen Flüssigkeit, Erhitzen eines Feststoffes oder durch Abkühlen von einer thermodynamisch stabilen Mesophase erhalten, wohingegen lyotrope Phasen in bestimmten Druck-, Temperatur-, und Konzentrationsbereichen in geeigneten Lösemitteln von amphiphilen Mesogenen ausgebildet werden. Ein wesentliches Merkmal lyotroper Mesophasen ist hierbei, dass diese aus Mizellen oder Molekülaggregaten aufgebaut sind, welche auf Wechselwirkungen des Lösemittels mit den entsprechenden amphiphilen Mesogenen basieren. Mesogene, die sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen ausbilden können, werden als amphitrop bezeichnet.^[7, 70]

Thermotrope Phasen können in monotrope und enantiotrope Phasen unterteilt werden. Enantiotrope Mesophasen werden dabei sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen der Mesogene gebildet, monotrope Phasen hingegen sind metastabil und können aufgrund der thermodynamischen Instabilität nur beim Abkühlen erhalten werden.^[7, 70]

Die Ausbildung thermotroper Mesophasen beruht vor allem auf der Selbstorganisation der Moleküle auf Nanoebene mittels Nanosegregation sowie der Freiraumfüllung in der flüssigkristallinen Phase, d. h. der Optimierung der Wechselwirkungen der Mesogene.^[8] Die Selbstorganisation der Mesogene wird hierbei in der Regel durch die Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkungen von anisometrischen Moleküle gesteuert, wobei vor allem sterische Abstoßung und Dispersionswechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.^[23]

Des Weiteren ist die Struktur der Mesogene von Relevanz, da dies die Nanosegregation inkompatibler Molekülsegmente, wie z.B. den flexiblen, aliphatischen Ketten und dem rigiden, aromatischen Kern, in flüssigkristallinen Phasen steuern kann.^[71] Die zuerst entdeckten stäbchenförmigen (kalamitischen) Mesogene werden typischerweise als lineare Zylinder

dargestellt. Die Hauptachse des Zylinders, die in der Regel parallel zu einer gemeinsamen Vorzugsorientierung, dem sogenannten Direktor \hat{n} , ausgerichtet ist, ist definiert als die lange Achse der Moleküle. Diskotische Mesogene sind scheibenförmig. Die Grundstruktur ist üblicherweise ein aromatischer, flacher, rigider Kern, an welchen sechs bis acht flexible aliphatische Ketten in der Peripherie angebracht sind. In diesem Fall befindet sich die Hauptachse, die der Vorzugsorientierung entlang des Direktors \hat{n} entspricht, orthogonal zu den scheibenförmigen Mesogenen, entspricht also der kurzen Achse der Mesogene (Abbildung 6 A, B).^[23]

Zusätzlich existieren zum Beispiel auch nicht-konventionelle Mesogene, die gebogene, sanidische bzw. brettförmige, phasmidische und polykatenare Strukturen besitzen und sich in kolumnaren Phasen anordnen (Abbildung 6 C, D).^[7, 72]

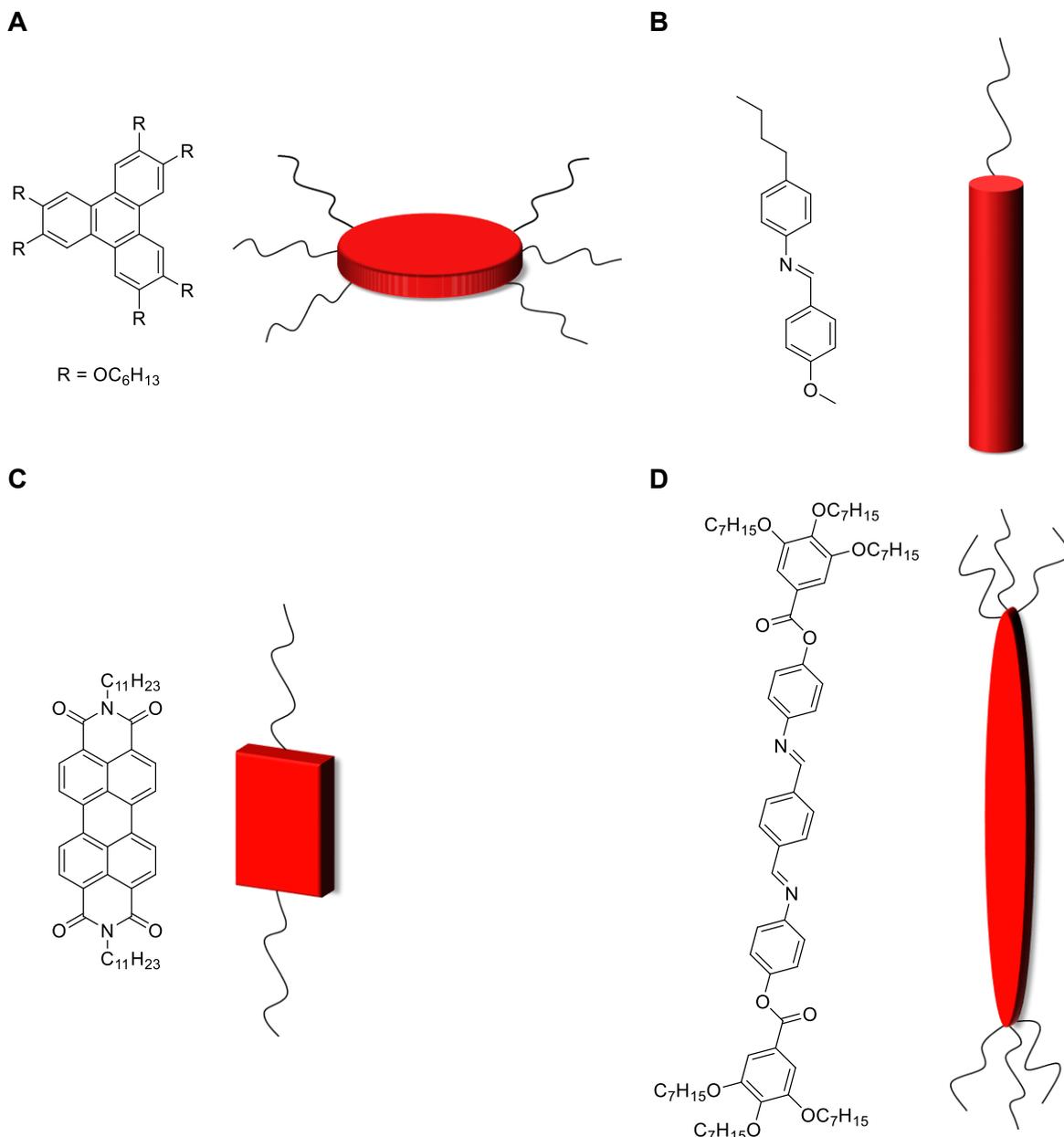


Abbildung 6: Schematische Darstellung mit Beispielen von einem diskotischen (A), calamitischen (B), sanidischen (C) und polykatenaren (D) Mesogen.^[7]

Die einfachste flüssigkristalline Phase, in der ausschließlich Orientierungsfernordnung, aber keine Positionsfernordnung herrscht, ist die nematische (N) Phase (Abbildung 7 A). Hierbei richten sich die calamitischen Mesogene mit ihrer Hauptachse parallel entlang einer gemeinsamen Vorzugsorientierung, dem sogenannten Direktor \hat{n} , aus.^[3, 71] Tritt zusätzlich noch eine langreichweitige oder quasi langreichweitige Periodizität der bevorzugten Positionen in eine Dimension auf, so bilden sich Schichten und die sogenannten smektischen Phasen (Sm).^[23] In der smektischen A-Phase (SmA) sind die Moleküle im rechten Winkel zu den einzelnen Schichten orientiert, wohingegen diese in smektischen C-Phasen (SmC) gegenüber der Schicht geneigt sind. (Abbildung 7 C, D).^[73]

Organisieren diskotische Mesogene in einer diskotisch nematischen Phase (N_d), so richten sich die einzelnen Moleküle mit ihrer kurzen Achse entlang des Direktors \hat{n} aus (Abbildung 7 B).^[74]

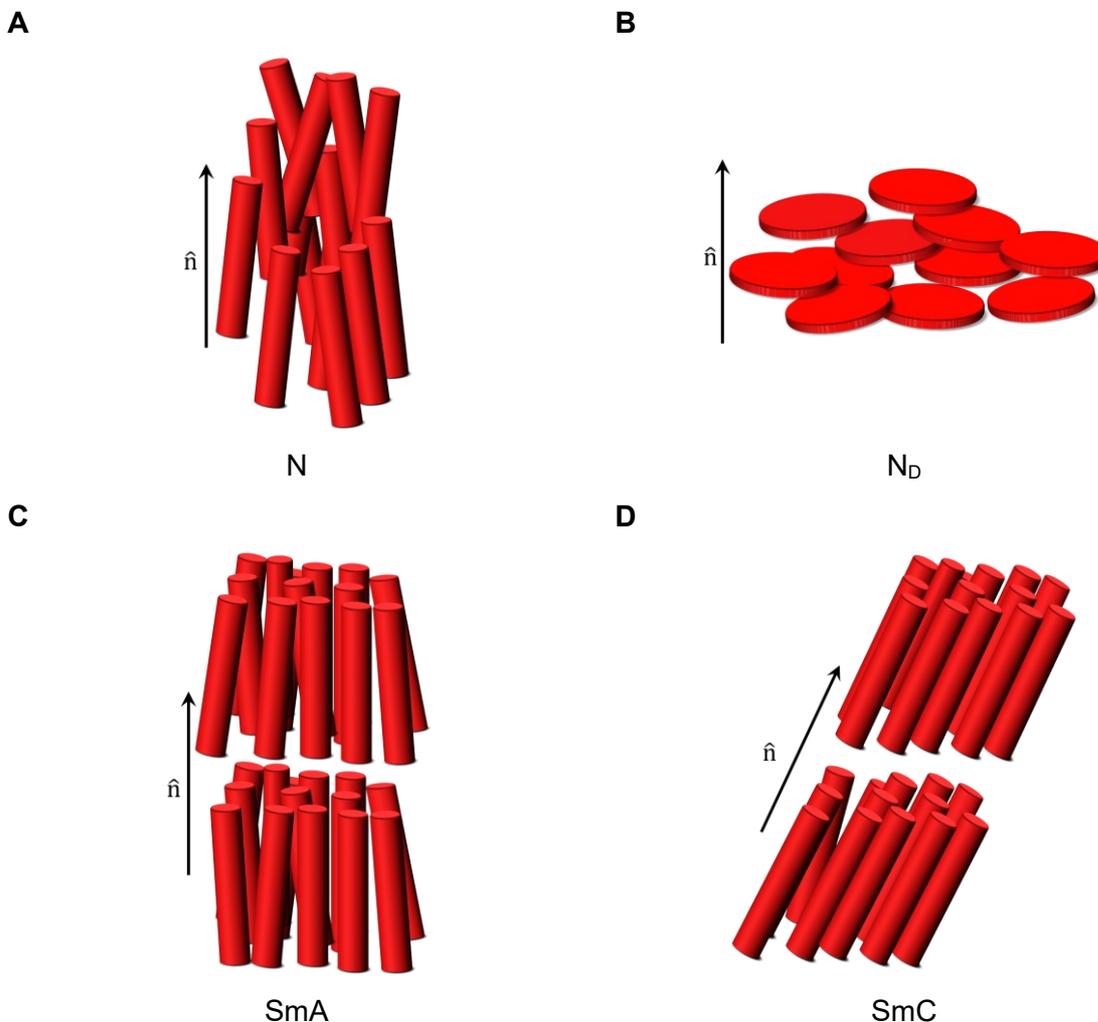


Abbildung 7: Schematische Darstellung der nematischen (A), diskotisch nematischen (B), smektischen A (C) und smektischen C (D) Phase. In Anlehnung an die Literatur^[6, 75].

Die häufigste Mesophase diskotischer Mesogene ist jedoch die kolumnare Phase, welche aus einzelnen, eindimensionalen Stapeln der scheibenförmigen Moleküle besteht. Die Mesogene

organisieren dabei aufgrund der π - π -Wechselwirkungen zwischen den flachen aromatischen Kernen und sterischen Wechselwirkungen in einzelnen Kolumnen. Innerhalb der Kolumne herrscht nur eine kurzreichweitige Positionsordnung, jedoch keine echte eindimensionale Translationsordnung, weshalb sie als eindimensionale Flüssigkeiten entlang der Kolumne beschrieben werden können. Die kolumnare Stapelung führt dabei zur Nanosegregation der lateralen Ketten und den rigiden Kernbausteinen, wobei die hohe Entropie der Ketten die Ausbildung eines dreidimensionalen Kristalls verhindert.^[23, 74]

Je nach intrakolumnarer Ordnung können die Kolumnen in verschiedene Gruppen eingeteilt werden (Abbildung 8). Bei geordneten Kolumnen (Col_o) herrscht bei gleichzeitiger Unordnung der Ketten ein äquidistanter Abstand zwischen den Kernen entlang der Kolumne, wohingegen die Moleküle in ungeordneten Kolumnen (Col_d) ungleichmäßig verteilt sind.^[75] Liegt eine dreidimensionale Positionsfernordnung zwischen Mesogenen unterschiedlicher Kolumnen vor, wobei die Mesogene zwar feste Positionen besetzen, jedoch weiterhin um die Kolumnenachse rotieren können, so handelt es sich um plastische kolumnare Phasen (Col_p),^[69] sind die Kerne gegenüber der Kolumnenachse verkippt, so spricht man von geneigten Kolumnen. Des Weiteren kann durch intramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken oder durch Einführen von Chiralität bzw. sterisch anspruchsvollen Substituenten die Ausbildung von helikalen Kolumnen (Col_{hel}) induziert werden.^[23, 74-76]

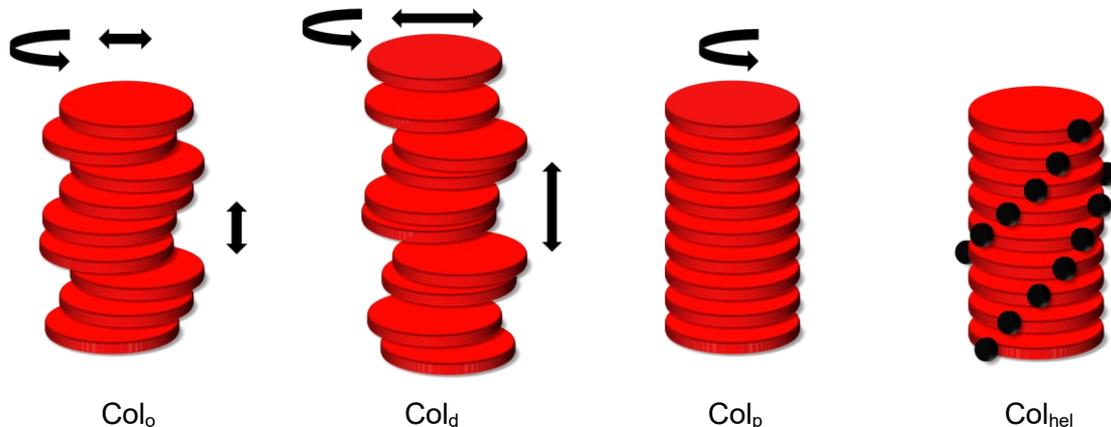


Abbildung 8: Schematische Darstellung der intrakolumnaren Ordnung von ungeordneten (Col_d), geordneten (Col_o), plastischen (Col_p) und helikalen Kolumnen (Col_{hel}). In Anlehnung an die Literatur^[75].

Ordnen sich die Kolumnen nun parallel in einem zweidimensionalen Gitter an, so spricht man von kolumnaren Phasen, wobei die Kolumnen entlang des Direktors \hat{n} ausgerichtet sind. Kolumnare Phasen können dabei als zweidimensionale Kristalle entlang der zweidimensionalen Gittervektoren betrachtet werden, wobei zwischen hexagonalen (Col_h), rechtwinkligen (Col_r), quadratischen (Col_{squ}) und schiefwinkligen (Col_{ob}) Phasen unterschieden wird. Diese können weiterhin in Bezug auf ihre zweidimensionalen Punktgruppen klassifiziert werden (Abbildung 10).^[23, 69] Des Weiteren existieren auch Mesophasen, die eine Periodizität in alle drei Dimensionen aufweisen. Diese besitzen meist eine kubische Symmetrie.^[3] In der

hexagonal kolumnaren Phase sind die Kolumnen symmetrisch in einem hexagonalen Gitter angeordnet, wobei jede Kolumne äquidistant von sechs weiteren Kolumnen umgeben ist. Dieser Abstand entspricht dem a -Parameter.^[6] Ein kreisförmiger Kolumnenquerschnitt ist für hexagonale kolumnare Phasen charakteristisch, wobei die Kolumnen aufgrund der orthogonalen Anordnung der Mesogene zur Kolumnenrichtung nicht geneigt sind (Abbildung 9).^[69] Im Gegensatz dazu sind die Mesogene in der rechtwinkligen kolumnaren Phase (Col_r) in Bezug auf die Säulenachse verkippt, weshalb sich ein elliptischer Kolumnenquerschnitt ergibt. Aufgrund der unterschiedlichen Packung der Ketten im Bereich von 4.5 Å und dem π - π -Abstand findet eine Verkipfung der Mesogene zur Optimierung der Wechselwirkungen statt. Für eine Korrelation des Neigungswinkels entlang der Kolumne sowie zwischen benachbarten Kolumnen werden für diese Anordnung im Vergleich mit der Col_h -Phase stärkere Kern-Kern-Wechselwirkungen benötigt. Durch Verlängerung der peripheren Ketten kann oftmals ein Übergang von der Col_r in die Col_h Phase beobachtet werden. Schiefwinklige Phasen (Col_{ob}), die ebenfalls einen elliptischen Querschnitt besitzen, werden aufgrund der benötigten, noch stärkeren Kern-Kern-Wechselwirkungen zwischen den geneigten Mesogenen eher selten beobachtet.^[23, 74] Eine Aufsicht auf unterschiedliche kolumnaren Phasen ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Col_h -Phase mit $a = b$ (links) und einer Col_r -Phase mit $a \neq b$ (rechts). Die Neigung der Mesogene, die in der rechtwinkligen kolumnaren Phase anhand von einer Kolumne dargestellt ist, bezieht sich dabei auf alle Kolumnen.

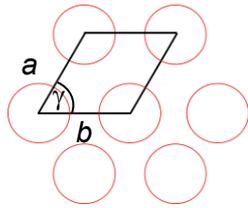
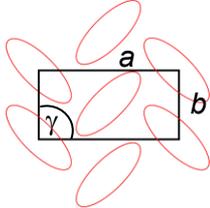
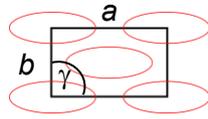
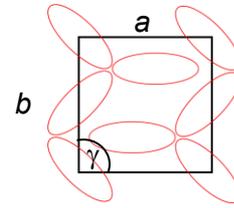
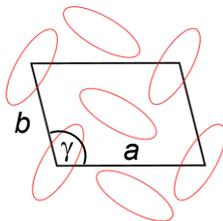

 (a) hexagonal $p6mm$

 (b) rechtwinklig $p2gg$

 (c) rechtwinklig $c2mm$

 (d) rechtwinklig $p2mg$

 (e) oblique $p1$

Abbildung 10: Aufsicht auf die wichtigsten zweidimensionalen Gitter in (a) hexagonalen ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$) (b)-(d) rechtwinkligen ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$) und (e) obliquen ($a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$) kolumnaren Phasen mit Angabe der kristallographischen Gruppen.^[3, 23, 69] In Anlehnung an die Literatur^[23].

Aufgrund der geordneten kolumnaren Struktur bietet sich der Einsatz dieser Mesogene in der organischen Elektronik, insbesondere in organischen Feld-Effekt-Transistoren oder der organischen Photovoltaik an, wobei der Ladungstransport nahezu ausschließlich entlang der Kolumnen möglich ist, da die peripheren Ketten eine isolierende Wirkung zeigen. Von den Forschergruppen um Arikainen und Boden wurde bei Untersuchungen von Triphenylenen in der kolumnaren Phase eine um den Faktor 1000 höhere elektronische Leitfähigkeit parallel der Kolumnen als senkrecht dazu nachgewiesen, weshalb kolumnare Flüssigkristalle auch als eindimensionale organische Halbleiter betrachtet werden können. Der Ladungstransfer kann dabei generell als ein Hüpfprozess zwischen übereinandergestapelten Mesogenen in der kolumnaren Phase beschrieben werden, wobei die Rate k dieses Ladungstransfers in erster Annäherung mit Hilfe der Marcus-Theorie^[77, 78] abgeschätzt werden kann und dabei von unterschiedlichen Faktoren abhängt (Gleichung 1).^[74]

$$k = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} e^{-\left(\frac{\lambda + \Delta G^0}{4\lambda k_B T}\right)^2} \quad (1)$$

ΔG^0 entspricht dabei dem Unterschied der freien Enthalpie der beteiligten Moleküle, k_B ist die Boltzmann-Konstante, t das Transferintegral, T gibt die Temperatur an und λ die

Reorganisationsenergie. Da es sich in der kolumnaren Phase um identische Moleküle handelt, vereinfacht sich die Gleichung 1 zu Gleichung 2 wie folgt:

$$k = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} e^{\left(-\frac{(\lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)} \quad (2)$$

Die Transferrate in der kolumnaren Phase hängt somit nur vom Transferintegral t und der Reorganisationsenergie λ ab, wobei eine Energiebarriere von $\lambda/4$ durch thermische Aktivierung überwunden werden muss. Für eine hohe Rate des Energietransfers ist somit ein großes Transferintegral bei möglichst kleiner Reorganisationsenergie nötig. Das Transferintegral t kann dabei durch einen effizienteren Orbitalkontakt zweier Moleküle, sowie einen verringerten intrakolumnaren Abstand erhöht werden. Es hat sich gezeigt, dass eine möglichst geringe Reorganisationsenergie durch den Einsatz von Mesogenen mit großen, steifen Kernbausteinen realisiert werden kann.^[74] Untersuchungen an unsubstituierten Phthalocyaninen ergaben im Vergleich mit Triphenylenen (0.10 eV) oder Hexabenzocoronenen (0.10 eV) eine extrem geringe Reorganisationsenergie von 0.045 eV für positive Ladungen.^[79, 80] Zwar weisen Alkoxy-substituierte Phthalocyanine eine deutlich höhere Reorganisationsenergie von 0.11 eV auf, jedoch unterscheiden sich die in dieser Arbeit eingesetzten Oligo(phenylvinylene) und Oligo(thiophene) deutlich von den dort eingesetzten Substituenten.^[79]

Neben den klassischen Mesogenklassen existieren außerdem auch nicht-konventionelle Mesogene, die aufgrund ihrer unkonventionellen Formen nicht in die klassischen Kategorien eingeteilt werden. Die wohl bedeutendste Untergruppierung sind dabei die sogenannten Sternmesogene.^[49]

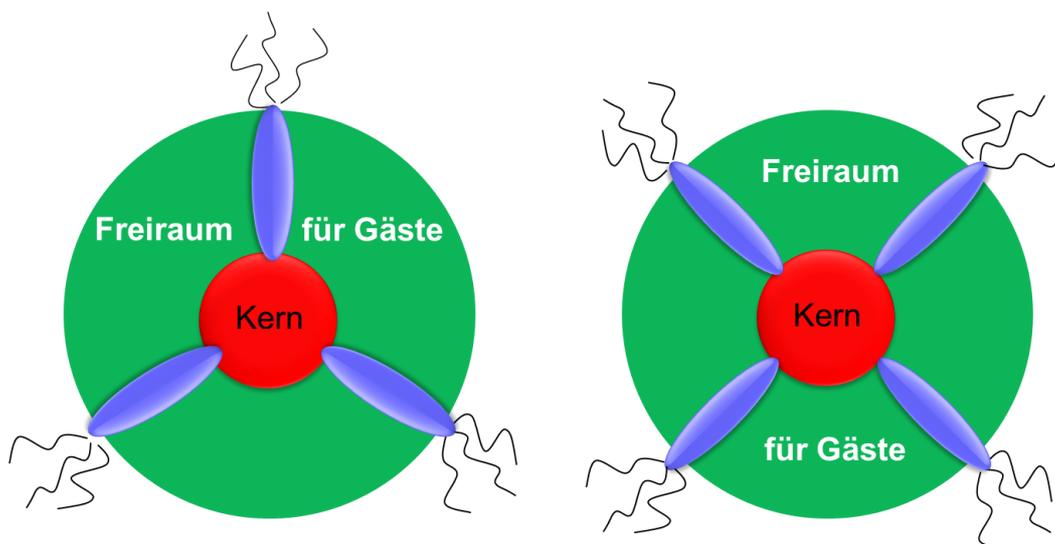
Definitionsgemäß sind diese dadurch gekennzeichnet, dass mehr als zwei mesogene oder promesogene Arme um einen multifunktionellen Kern radial, also sternförmig, angeordnet sind. Handelt es sich um identische Arme, so spricht man von symmetrischen Sternmesogenen, bei unterschiedlichen Armen von nicht-symmetrischen. Im idealen Fall zeigen die Arme in die Ecken der entsprechenden Vielecke bzw. Polyeder, sodass sich für zweidimensionale Moleküle Drei-, Vier-, Fünf-, oder Sechsecke ergeben. Da diese Moleküle Freiraum zwischen den Armen und nicht die klassische Formanisotropie^[81] von Kalamiten oder Diskoten besitzen, werden sie als nicht-konventionelle Mesogene bezeichnet. Die wichtigste Klasse in diesem Zusammenhang sind die drei- und vierarmigen Sternmesogene, wobei die dreiarmligen auch als „Hekates“ (nach der griechischen Göttin der drei Wege Hekate, griechisch „Ἑκάτη“) bezeichnet werden. Entsprechend ihres molekularen Aufbaus werden diese Sternmesogene in drei Gruppen, die flexiblen, die semiflexiblen und die formtreuen Mesogene eingeteilt. Bei den flexiblen Sternmesogenen sind die mesogenen Arme mittels

flexibler Spacer an den Kern gebunden, wobei der Freiraum hier durch einfache Faltung der Arme gefüllt werden kann. Bei den semiflexiblen Sternen sind die Arme über Ester- oder Amideinheiten an den Kern geknüpft, wobei diese eine eingeschränkte konformative Freiheit durch die Rotation um die Einfachbindung der Carboxygruppe besitzen, womit der Freiraum zwischen den Armen gefüllt werden kann.^[46, 49, 50]

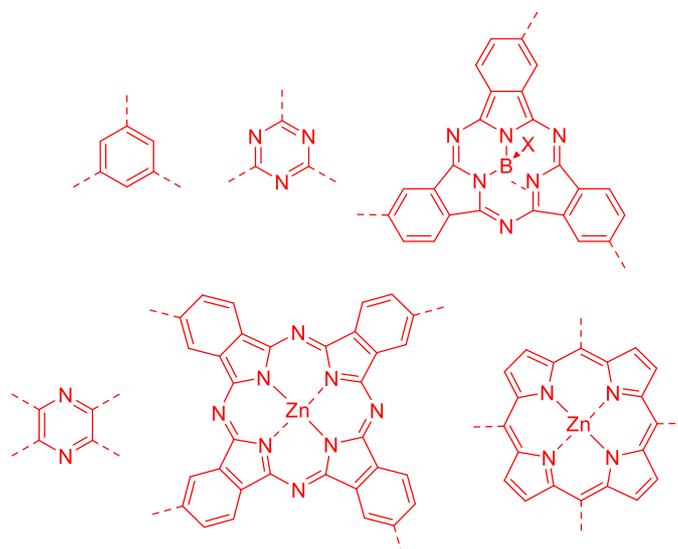
Bei der dritten Gruppe hingegen, den formtreuen Mesogenen, bleibt der lineare Aufbau der Arme, die beispielsweise aus Oligo(phenylenvinyl)- oder Oligo(thiophen)einheiten aufgebaut sind, erhalten.^[46] Die Selbstorganisation erfolgt dabei meist in kolumnaren Mesophasen. Der intrinsische Freiraum zwischen den Armen, welcher mit steigender Armlänge zunimmt, kann mit Gästen, zum Beispiel durch Zumischen^[81] oder kovalente Anbindung gefüllt und somit gezielt nutzbar gemacht werden.^[50]

Abbildung 11 zeigt dabei den schematischen Aufbau drei- und vierarmiger Sternmesogene, sowie mögliche Kern- und Armbausteine.

A



B



C

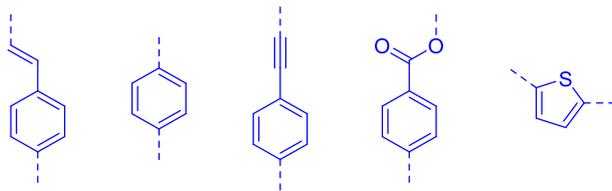


Abbildung 11: Allgemeiner schematischer Aufbau drei- und vierarmiger Sternmesogene (A) sowie Beispiele für den Kernbaustein (B, rot) und die Wiederholungseinheiten (C, blau).^[50]

2.2 Orientierung der kolumnaren Phase

Die Orientierung flüssigkristalliner kolumnarer Mesophasen ist für die Anwendung in der organischen Elektronik von entscheidender Bedeutung.^[6] Da der Ladungstransport, insbesondere der Löcher, eindimensional entlang der Kolumnenrichtung stattfindet, ist die Kontrolle der Selbstorganisation in der kolumnaren Mesophase Voraussetzung für die Konstruktion effizienter Materialien mit schnellem Transport der Ladungen zu den Elektroden.^[25] Hierbei wird zwischen einer planaren (homogenen) Anordnung, bei der die Kolumnen parallel zum Substrat ausgerichtet sind, sowie einer homöotropen Anordnung mit einer senkrechten Orientierung der Kolumnen zur Oberfläche unterschieden (Abbildung 12). Für die Konstruktion von Feld-Effekt-Transistoren ist zum Beispiel eine planare Orientierung, bei der alle Kolumnen parallel zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 12 B), nötig, wohingegen große homöotrop orientierte Domänen Voraussetzung für den Einsatz in organischen Photovoltaikzellen sind (Abbildung 12 C).^[82-84]

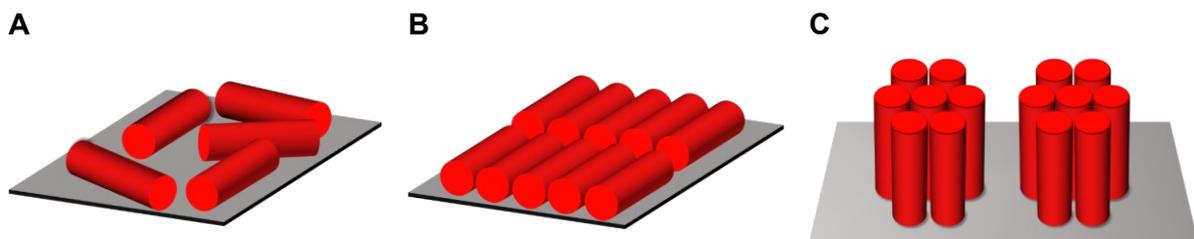


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer planaren (A), einer homogen planaren (B), und einer homöotropen Orientierung der Col_h-Phase (C). In Anlehnung an die Literatur^[6].

Im Gegensatz zu den Kalamiten, bei denen die Orientierung auf Substraten bereits intensiv untersucht und optimiert wurde,^[85, 86] stellt die Ausrichtung von Diskoten noch eine Herausforderung dar. Dies lässt sich eventuell auf die stärkeren Wechselwirkungen in der kolumnaren Phase zurückführen, was letztendlich in einer höheren Viskosität und auch in höheren Übergangstemperaturen der Mesophase resultiert, wodurch eine Selbstorganisation durch induzierte magnetische oder elektrische Felder nur in einigen wenigen Fällen bekannt ist.^[87, 88]

Planare Orientierungen werden dabei bevorzugt an einer Substrat-Luft-Grenzfläche gebildet, wobei die Ausrichtung der Kolumnen zufällig verteilt ist.^[89, 90] In der Literatur konnten homogene planare Orientierungen durch Methoden wie z.B. das Zone-Casting-Verfahren^[91, 92], Solution-Shearing^[93, 94], Bar-Coating oder Langmuir-Blodgett-Abscheidung^[95-97] erfolgreich realisiert werden. Um die Orientierung bei der Langmuir-Blodgett-Abscheidung zu optimieren, wurden die Substrate beispielsweise mit Ankergruppen funktionalisiert.^[98] Durch Abscheiden aus Lösung auf Substraten mit vororientierten Poly(tetrafluorethylen)-Einheiten konnte ebenfalls eine planare Orientierung der Kolumnen induziert werden.^[99, 100]

Homöotrope Orientierungen werden typischerweise durch spontane Selbstorganisation beim Abkühlen aus der isotropen Phase zwischen zwei Substraten realisiert, wobei dieser Vorgang unabhängig von der Schichtdicke und der Größe des diskotischen Kerns ist.^[89] Durch langsames Abkühlen kann dabei die Ausbildung einer homöotropen Orientierung auf makroskopischer Ebene induziert werden, wobei die ersten Moleküle auf der Oberfläche als Keimbildungsstellen für das Kolumnenwachstum dienen.^[83, 89, 90]

Da beim Bau einer organischen Photovoltaikzelle in der Regel zunächst das organische Material auf der Anode aufgebracht und erst im letzten Schritt die Kathode aufgedampft wird, ist die Ausbildung einer homöotropen Orientierung auf einem einzelnen „offenen“ Substrat ebenfalls von großem Interesse. Die Orientierung kann dabei durch einen thermischen Prozess induziert werden, wobei ebenfalls ein Aufheizen in die isotrope Phase erforderlich ist. Die erfolgreiche Ausbildung einer homöotropen Orientierung ist hierbei jedoch abhängig von der Schichtdicke und der Abkühlrate. Auch wenn sich dabei die planare Orientierung in offenen Filmen als die thermodynamisch stabilere herausstellt, kann die homöotrope (face-on) Orientierung kinetisch stabilisiert werden.^[90, 101-106] Diese Orientierung kann jedoch bis zur Abscheidung eines zweiten Substrates erhalten bleiben, wodurch die thermodynamisch metastabile Orientierung thermodynamisch stabil wird.^[43]

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz einer sogenannten Opferschicht, wodurch am Beispiel von alkoxy-substituierten Phthalocyaninen eine homöotrope Orientierung induziert werden konnte. Hierbei wurde die aktive Schicht auf ein Substrat aufgeschleudert, woraufhin kolumnare Bruchstücke mit willkürlicher Orientierung erhalten wurden. Anschließend wurde die polymere Opferschicht ebenfalls durch Aufschleudern platziert. Durch Heizen in die isotrope Phase und langsames Abkühlen konnte eine homöotrope Orientierung induziert werden. Durch Abwaschen der Opferschicht im letzten Schritt wurde eine homöotrope Orientierung der Kolumnen auf einem offenen Substrat mit Luft als Grenzfläche erhalten, wobei erneutes Tempern wieder zu einer Reformation der ursprünglichen willkürlich planaren Orientierung führte.^[107]

Zudem wurde am Beispiel eines diskotischen Perylens gezeigt, dass eine homöotrope Orientierung ebenfalls durch Tempern in der flüssigkristallinen Phase ohne einen vorherigen Übergang in die isotrope Phase zwischen einem Glassubstrat und einer Silberschicht induziert werden konnte, wobei die Geschwindigkeit sowohl von der Schichtdicke als auch von der Temperatur abhängig ist. Dieser Prozess, bei dem sich die homöotrope Phase nach Abkühlen als thermodynamisch stabil herausstellte, ist vor allem für Mesogene mit sehr hohen Klärtemperaturen von großem Interesse.^[43, 108] Dieser Prozess konnte dabei auch in anderen Aufbauten wie z.B. der typischen Elektrodenstruktur organischer Zellen reproduziert werden, wobei nach Ausbildung der homöotropen Orientierung eine deutlich höhere Ladungsträgermobilität identifiziert werden konnte.^[25, 109]

Die erfolgreiche homöotrope Orientierung der hexagonalen Phase kann mittels Polarisationsmikroskopie, insbesondere Konoskopie, und GISAXS Messungen bestätigt werden.^[106, 107]

2.3 Freiraumfüllung in Flüssigkristallen

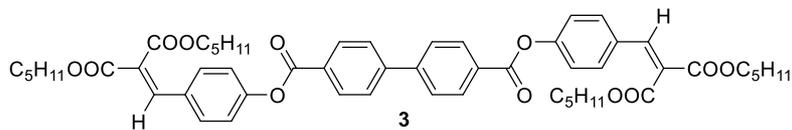
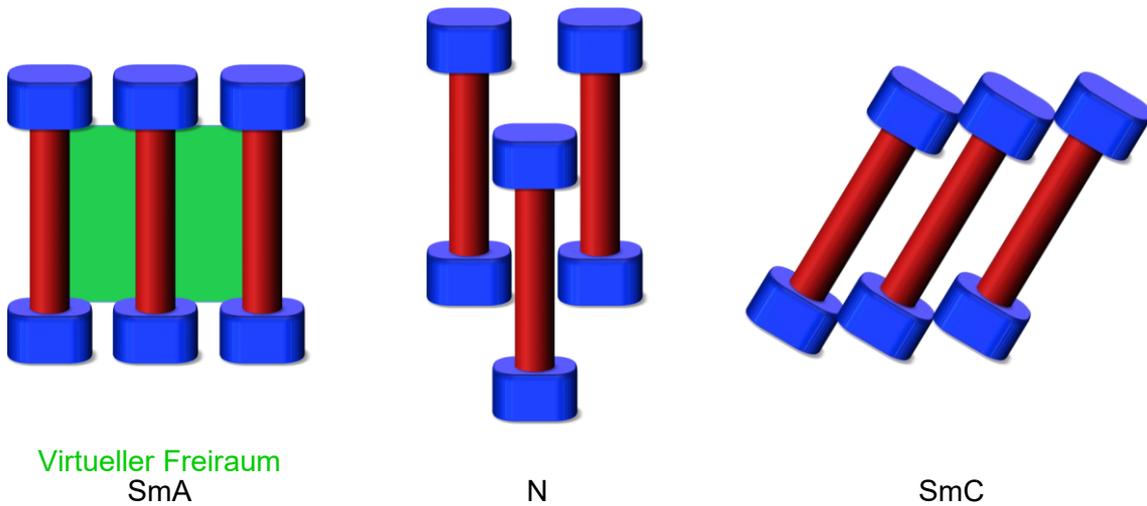
Die Generierung und gezielte Füllung von Freiraum ist ein attraktiver Weg, um die Eigenschaften der Wirtssysteme steuern zu können und somit beispielsweise für die Anwendung in der Wirkstofffreisetzung, Gasspeicherung oder auch in der Katalyse von großem Interesse. Da jedoch Freiraum, vor allem in hochgeordneten kristallinen Materialien eher ungünstig ist, funktioniert die Eliminierung der Gäste aus diesem oftmals nur unvollständig, wobei die Freisetzung letztendlich auch zum Zusammenbruch der Kavität führen kann.^[65]

Neben der Nanosegregation zählt vor allem die optimale Packung und damit die Freiraumfüllung zu einer der wichtigsten Triebkräfte der Ausbildung von Mesophasen sowohl von konventionellen als auch von nicht-konventionellen Flüssigkristallen. Auch in hochmobilen Flüssigkristallen ist Freiraum, wenn er als das Nichtvorhandensein von Materie in einem bestimmten Volumen definiert wird, nahezu unmöglich. Jedoch kann ein Flüssigkristall durch Bereitstellung von intrinsischem oder virtuellem Freiraum Gäste aufnehmen. Unter intrinsischem Freiraum versteht man dabei den intramolekularen Freiraum, der auf der Struktur des Moleküls basiert. Bei den semiflexiblen Sternmesogenen kann dieser durch Faltung der Arme kompensiert werden, wogegen bei den formtreuen Sternen der intrinsische Freiraum erhalten bleibt und nur im gesamten Molekülensemble, wie in der kolumnaren Phase kompensiert werden kann.^[65]

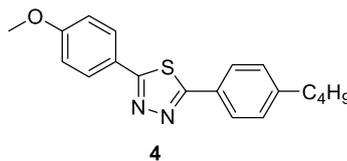
Der virtuelle Freiraum hingegen wird durch den intermolekularen Freiraum in kondensierten Phasen definiert, der durch ineffiziente Packung der Moleküle entsteht, beispielsweise wenn molekulare Bausteine unterschiedliche desproportionierte Packungsabstände besitzen und damit bei paralleler Anordnung Freiräume entstehen. Dies tritt beispielsweise bei der Gastaufnahme von Mesogenen mit unterschiedlich großen molekularen Bausteinen, wie z. B. flexiblen Ketten und Aromaten, auf. Zur Vermeidung von Freiraum werden als Resultat seltener hochsymmetrische Mesophasen, wie Col_h -Phasen bei Diskoten oder SmA-Phasen bei Kalamiten ausgebildet, sondern meist Mesophasen mit einer geringeren Ordnung, wie z.B. der nematischen Phase oder hochgeordnete Phasen mit jedoch geringer Symmetrie, wie der SmC-Phase.^[65]

Diele und Pelzl konnten den Effekt der virtuellen Freiraumfüllung durch Beimischen von Gästen bereits 1988 am Beispiel des Schwalbenschwanzmesogens **3** zeigen.^[110] Die Reinverbindung **3** bildet aufgrund der unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Molekülbausteine keine SmA Phase, da es hierbei zur Entstehung von ungünstigem Freiraum

zwischen den Molekülen kommen würde, welcher durch die Ausbildung einer SmC-Phase kompensiert werden kann. Durch Beimischen des kleinen stäbchenförmigen Moleküls **4**, welches als Reinverbindung ausschließlich eine nematische Mesophase bildet, kann der virtuelle Freiraum gefüllt werden und es kommt zur Bildung einer hochsymmetrischen SmA-Phase, die über einen breiten Temperaturbereich stabil bleibt (Abbildung 13). Zahlreiche weitere Wirt-Gast-Systeme, bei denen nur die Raumbfüllung, nicht aber Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eine Rolle spielen, wurden anschließend von Pelzl untersucht.^[65, 111]



Cr 95 °C SmC 151 °C I



Cr 96 °C N 196 °C I

3 : 4 = 1 : 3

Cr 44 °C SmA 186 °C I

Abbildung 13: Beispiel für die Induktion einer SmA-Phase durch Zumischen eines Gastes, wobei die aromatischen Bausteine in rot und die aliphatischen Ketten in blau visualisiert sind. In Anlehnung an die Literatur^[65].

Für das zielgerichtete Design von intrinsischem Freiraum eignen sich hingegen die weniger flexiblen, formtreuen Mesogene, wie z. B. Sternmesogene, Makrozyklen, oder auch tubuläre, kronenradförmige oder schüsselförmige Strukturen. Bei der Assemblierung im Flüssigkristall muss dabei die Molekül- bzw. Aggregatmobilität bei gleichzeitiger Nanosegregation der Bausteine gewährleistet sein. Falls sich bei der Bewegung der Bausteine die Komponenten mischen würden, so würde es sich um eine isotrope Phase handeln.^[65]

Eines der wohl bekanntesten Beispiele der Raumfüllung wurde von Boden und Bushby veröffentlicht (Abbildung 14).^[112] Hierbei stellt das große Molekül **5** bzw. **6** Freiraum bereit, welcher durch Zumischen des Triphenylens **7** gefüllt werden kann. Dadurch entstehen Kolumnen, in denen der Wirt und der Gast abwechselnd übereinander stapeln. Die reinen Wirtsmoleküle zeigen dabei kein flüssigkristallines Verhalten, wohingegen die 1 : 1-Mischungen von **5** bzw. **6** mit **7** eine Col_h-Phase über einen breiten Temperaturbereich bilden. Die Stabilisierung und Raumfüllung wird hier als komplementäre polytope Interaktion (CPI) bezeichnet. In diesem Beispiel trägt jedoch ausschließlich die 1 : 1-Mischung zu einer Stabilisierung bei, liegt ein Überschuss einer Komponenten vor, so kommt es zur Phasenseparation.^[113]

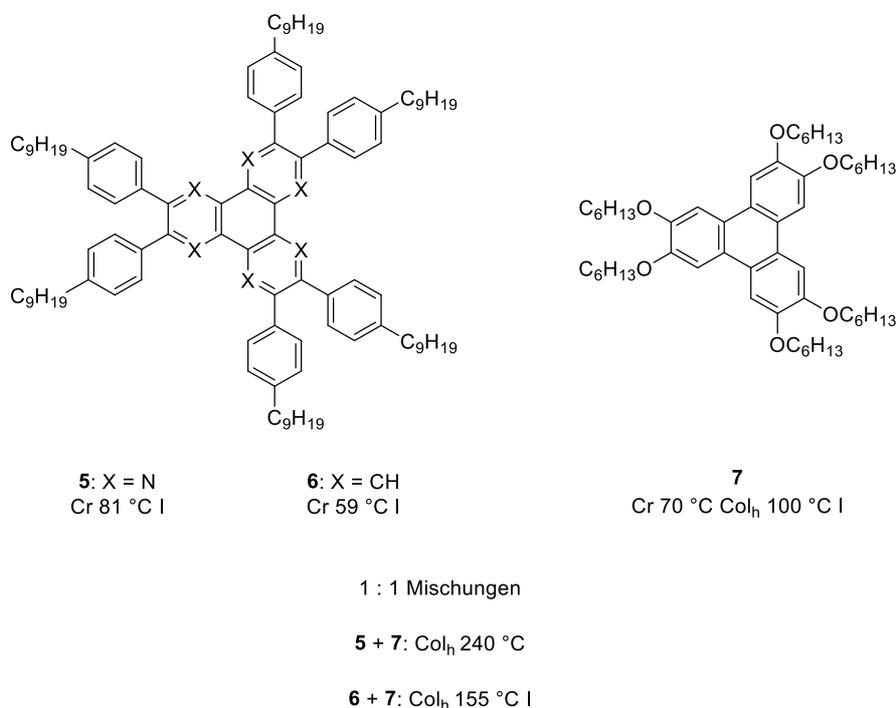
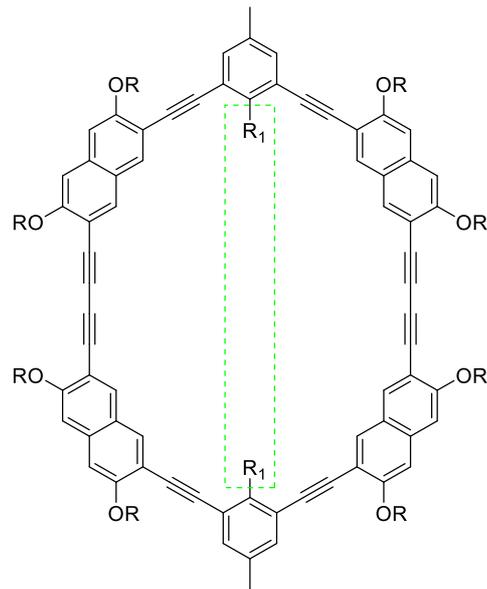


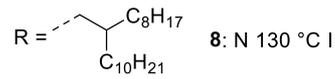
Abbildung 14: Beispiele für komplementäre polytope Interaktionen.

Eine Vielzahl an Makrozyklen wurde von den Gruppen um Höger und Moore veröffentlicht (Abbildung 15).^[65, 114-116] Die Serie der Makrozyklen **8-11** zeigt, dass kleine Veränderungen des Freiraums in diesem Fall schon einen großen Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften haben können, da nur die Verbindungen **8** und **9** nematische bzw. kolumnare Phasen bilden. Im Fall von **9** wird dabei eine kolumnare Phase ausgebildet, in der die Kettenlänge ideal die Kavität füllt. Ohne Kette organisiert das Molekül **8** in einer nematischen Phase, in der der Freiraum durch die Aliphaten benachbarter Moleküle gefüllt werden kann. Die Moleküle **10** und **11** hingegen sind sterisch überfrachtet und eine Selbstorganisation in einer flüssigkristallinen Phase findet nicht statt.^[65, 116] Der intrinsische Freiraum des Mesogens **12** führt laut Höger zur Bildung leerer Nanokanäle in der helikalen-kolumnaren weichkristallinen Phase, wohingegen die kolumnare Phase des Mesogens **13** zur Bildung tubulärer ionischer

Kanäle und zur Einlagerung von bis zu 12 mol% Silbertriflats im Hohlraum der Kolumne genutzt werden kann. [65, 114, 115]

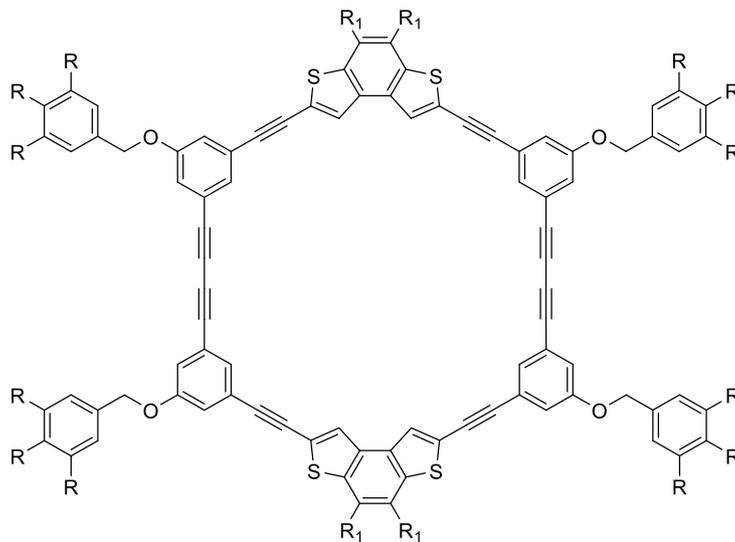
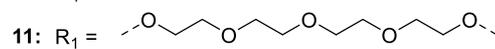
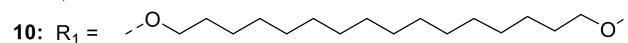
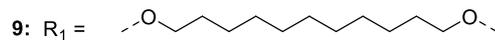


nutzbarer Freiraum

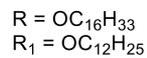


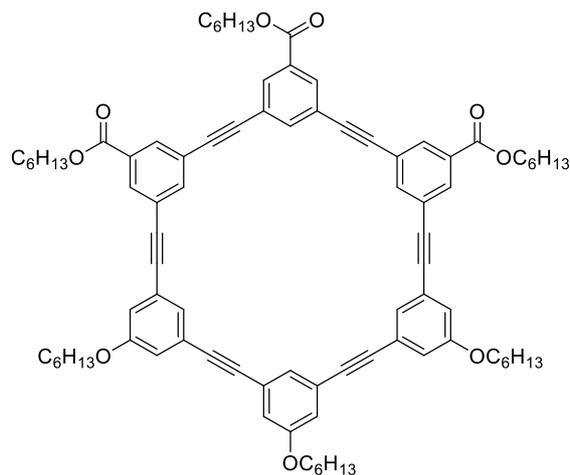
9: Col, 143 °C I

8: R₁ = H



12: Cr 22 °C Col_h (weicher Kristall) 109 °C Col, 151 °C I

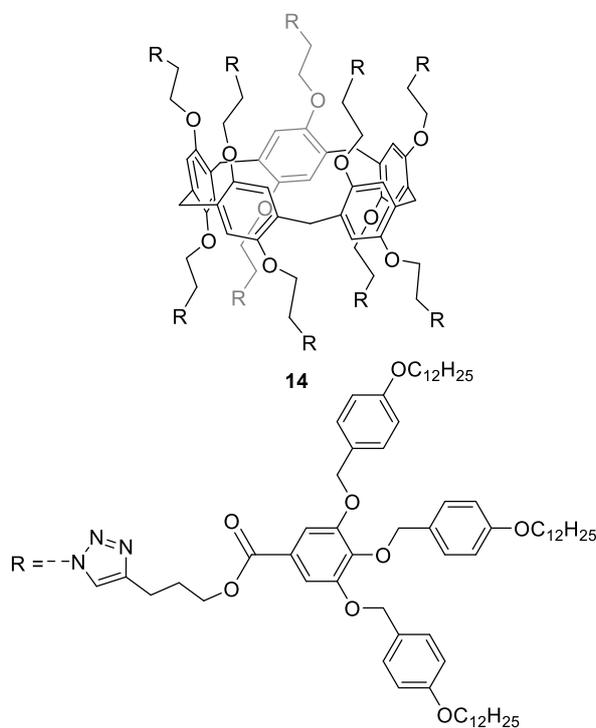




13: Col_{ob} 144 °C N 200 °C I

Abbildung 15: Beispiele für Makrozyklen mit intrinsischem Freiraum.

Das tubuläre Pillar[5]aren **14**, welches eine Erweiterung der Makrozyklen in die dritte Dimension darstellt, wurde von Nierengarten *et al.* vorgestellt (Abbildung 16).^[65, 117] In der flüssigkristallinen Phase kann dieses einen Dicyanohexan-Gast unter Bildung eines Pseudorotaxans aufnehmen.



14: Col_h 128 °C I

Abbildung 16: Beispiel für ein Pillar[5]aren mit Freiraum.

Hochgeordnete flüssigkristalline Strukturen werden von dem schüsselförmigen Cycloveratrylen **15** ausgebildet.^[118] Als Reinverbindung organisiert es dabei in kolumnaren Strukturen, die aus Kopf-Schwanz gestapelten Mesogenen zur Freiraumkompensation

bestehen. Diese Art der Stapelung ist typisch für solche schüsselförmigen Strukturen.^[119, 120] In einer 2 : 1-Mischung mit einem Fulleren kann der intrinsische Freiraum ideal gefüllt werden, woraufhin eine kubische Phase der entstehenden mizellenartigen Verbindung **16** ausgebildet wird (Abbildung 17).^[65, 118]

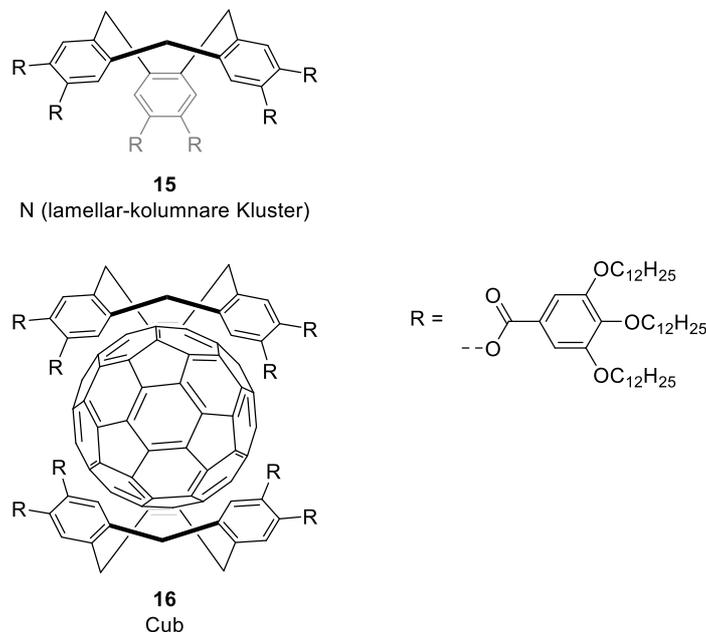
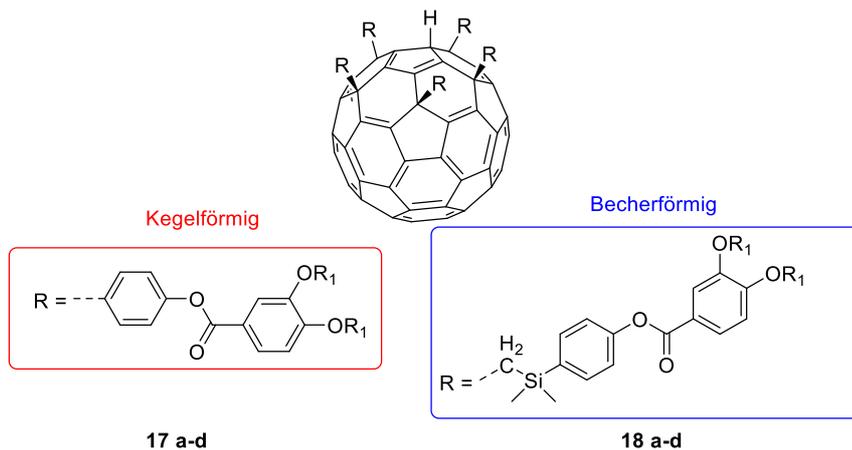


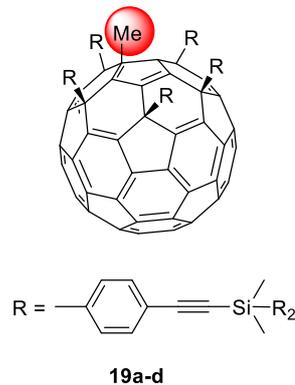
Abbildung 17: Beispiel für ein schüsselförmiges Cyclohexatrien **15** und den gebildeten Komplex mit Fulleren **16**.

Kato *et al.* veröffentlichten zudem die hochinteressanten federballartigen Mesogene **17a-d** sowie **18a-d**, die durch fünffache Substitution am Fulleren synthetisiert werden konnten (Abbildung 18).^[65, 121, 122] Den Kopf dieses Mesogens bildet dabei das Fulleren, wobei die weitere konische Struktur durch die aromatischen Einheiten aufgebaut ist. Die entstehenden „Nano-Federbälle“ organisieren durch Kopf-Schwanz-Stapelung des Fulleren mit der nächsthöheren kegelförmig angeordneten Aromateneinheit in einer kolumnaren supramolekularen Struktur, wobei kolumnare Phasen über breite Temperaturbereiche ausgebildet werden.^[121] Durch Einführen einer -CH₂-Si(Me)₂-Gruppe zwischen dem Fulleren und den Substituenten konnte eine eher becherförmige Struktur generiert werden, was eine Aufnahme des stapelnden Fulleren in die Kavität erleichtern soll.^[122]

Nakamura und Matsuo zeigten anhand der Mesogene **19a-d**, dass durch Einführen einer sterisch anspruchsvollen Methylgruppe die Kopf-Schwanz-Stapelung in diesen Systemen verhindert werden kann. Die Nanosegregation der Ketten und der Fullerene führt letztlich zu lamellaren Strukturen.^[65, 123]



$$R_1 = C_nH_{2n+1}; n = 12, 14, 16, 18$$



$$R' = C_nH_{2n+1}; n = 8, 10, 12, 14$$

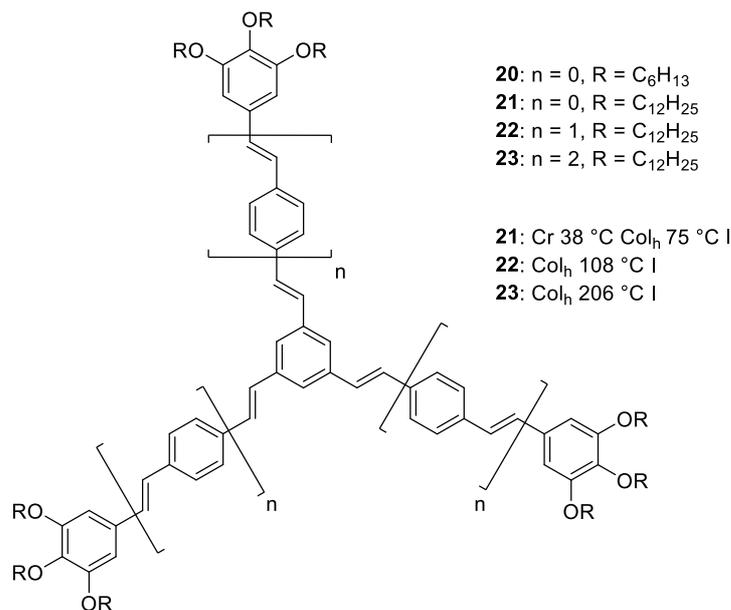
Abbildung 18: Beispiele für Federballmesogene von Kato *et al.* (**17a-d**, **18a-d**) sowie von Nakamura und Matsuo (**19a-d**). In Anlehnung an die Literatur^[65].

Dreiarmlige Sternmesogene mit stilbenoider Grundstruktur besitzen eine relativ rigide Morphologie, weshalb eine Freiraumfüllung im Gegensatz zu den flexiblen und semiflexiblen Sternmesogenen nicht durch Faltung der Arme bzw. Rotation um eine Einfachbindungen wie bei den Oligobenzozaten möglich ist.^[50]

Zunächst wiesen H. Meier *et al.* bei der Untersuchung der nahezu diskotischen Mesogene **20** und **21** die Möglichkeit der Einlagerung von kleinen Gastmolekülen im Kristall nach.^[124] Interessanterweise bilden jedoch auch die größeren Derivate **22** und **23** trotz des mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten steigenden intrinsischen Freiraums zwischen den Armen Col_h-Phasen über breite Temperaturbereiche aus (Abbildung 19).^[53, 65, 125]

Detaillierte Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse und Modelling an Mesogen **23** zeigten, dass die Mesogene dabei zur Freiraumkompensation in einer helikalen Anordnung durch lateralen Versatz vom Zentrum der Kolumne aus dicht packen. Dabei wird das Molekül auch durch Torsion verzerrt, sodass die Valenzenergie etwas zunimmt. In der Summe überwiegt jedoch der Energiegewinn durch attraktive nicht-kovalente Wechselwirkungen. Durch Inkorporation eines sterisch anspruchsvollen Fullergastes mittels kovalenter Anbindung über einen Spacer in Mesogen **2a** konnte eine solche konformationelle Verzerrung vermieden werden. Es wurde von Lehmann *et al.* gezeigt, dass durch Trimerenbildung des

Formamphiphils **2a** der intrinsische Freiraum zwischen den Armen durch die Fullerene effizient gefüllt werden kann. Dadurch wird die Bildung einer Dreifachhelix der Fullerene in der kolumnaren Phase unterstützt. Zudem trug diese hochgeordnete Struktur zu einer Stabilisierung der Mesophase um mehr als 75 °C bei. Interessanterweise konnte nahezu das gleiche Ergebnis durch eine 2 : 1 Mischung von **23** und dem mit drei Fullerenen sterisch überfrachteten, nicht-mesogenen Molekül **24** generiert werden, was darauf hindeutet, dass die Nanosegregation und die Freiraumfüllung in diesem Prozess als Triebkraft fungieren.^[53, 65] Schließlich wurde auch der Einfluss der Spacerlänge auf die thermotropen Eigenschaften untersucht. In den Mesogenen **2b** und **2c** wurde die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Spacers sukzessive gesteigert, was aufgrund von entropischen Effekten zu einer signifikanten Verringerung der Klärtemperatur auf 205 °C bei **2c** führte. Zusätzlich ergab sich durch den längeren Spacer in **2c** neben der intramolekularen Nanosegregation zur Tripelhelix auch die Möglichkeit der interkolumnaren Nanosegregation der Fullerene, was in diesem Fall zu einem dreidimensionalen verwobenen Netzwerk als Konsequenz der Konkurrenz von Nanosegregation und Freiraumfüllung führte.^[65, 126]



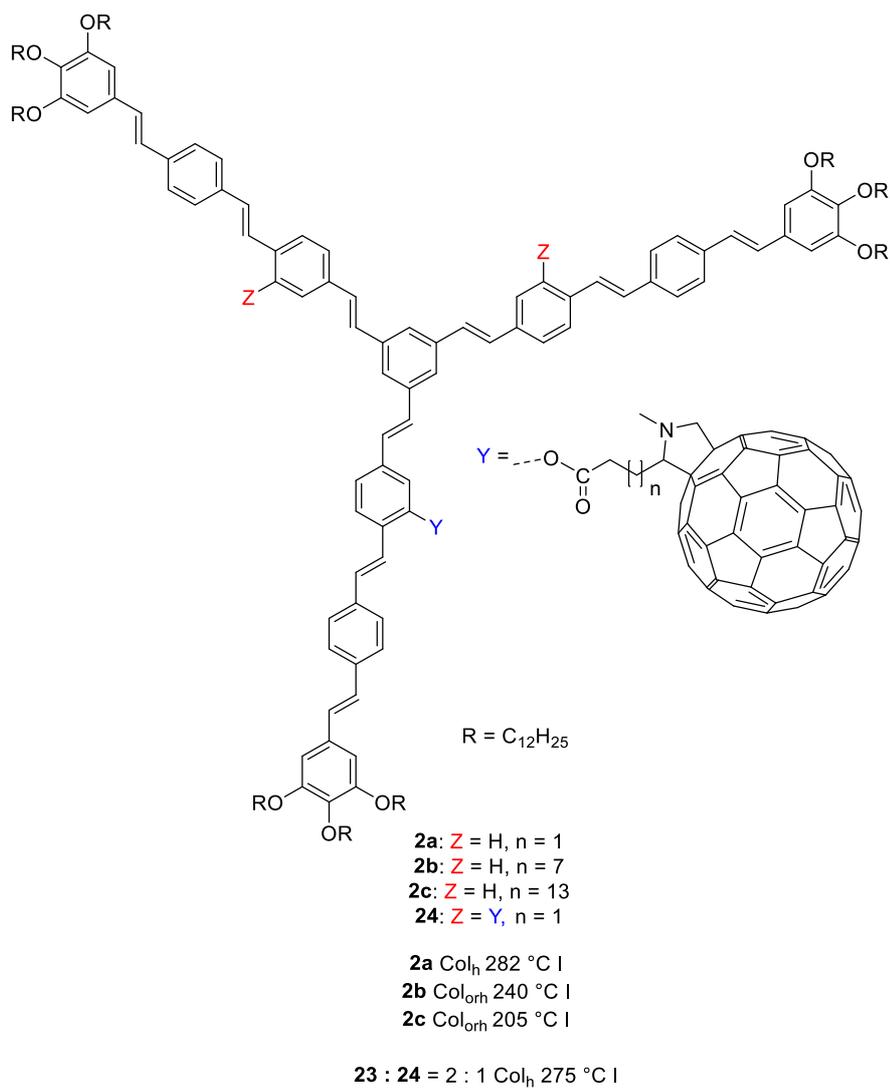
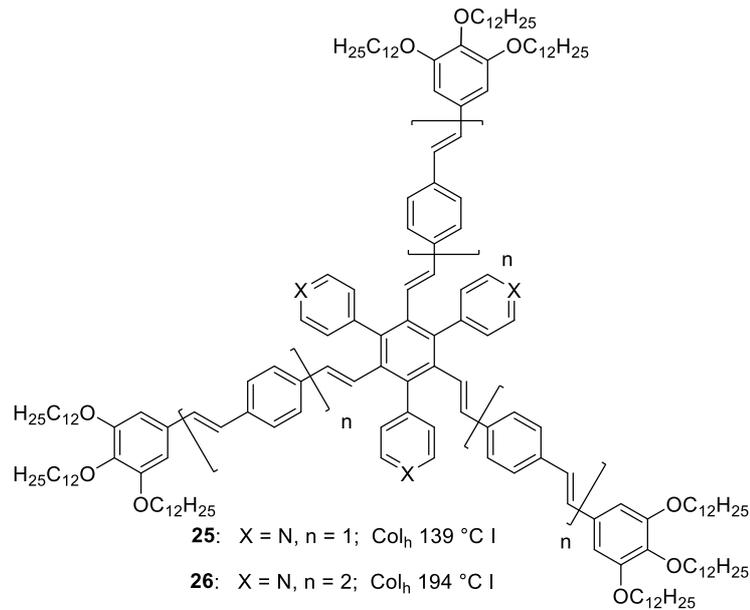
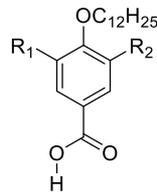


Abbildung 19: Übersicht über die dreiarmligen Sternmesogene **2** und **20-24**.

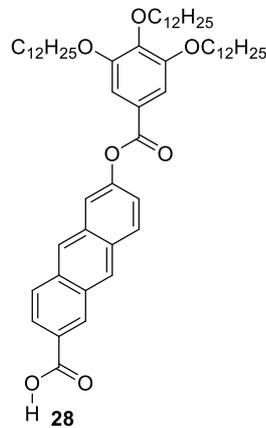
Neben den Dreiarmssternmesogenen wurden auch alternierend hexasubstituierte Benzole als Sternmesogene untersucht (Abbildung 20).^[51, 52, 65, 81]



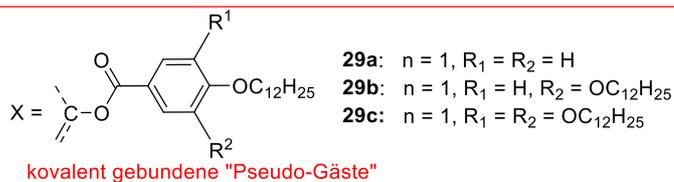
supramolekular gebundene Gäste



- 27a:** R₁ = R₂ = H
27b: R₁ = H, R₂ = OC₁₂H₂₅
27c: R₁ = R₂ = OC₁₂H₂₅



- 25 : 27a** = 1 : 1; Col_h 144 °C I
25 : 27a = 1 : 3; Col_h 136 °C I
26 : 28 = 1 : 1; Col_h 203 °C I
26 : 28 = 1 : 3; Col_h 187 °C I



- 29a:** Col_h 251 °C I
29b: Col_h 253 °C I
29c: Col_r 196 °C I

Abbildung 20: Übersicht über hexasubstituierte Sternmesogene **25**, **26**, **29a-c** sowie supramolekular gebundene Gäste. In Anlehnung an die Literatur^[65].

Der intrinsische Freiraum wird in den hexagonalen Phasen der reinen Verbindungen **25** und **26** durch Ausbildung von propellerförmigen Dimeren, die wiederum in einer Doppelhelix stapeln, kompensiert. Dabei wird direkt der intrinsische Freiraum von zwei Kavitäten gefüllt, wobei die anderen Kavitäten durch die aliphatischen Ketten gefüllt werden können.^[52] Die Gastmoleküle können hier supramolekular über Wasserstoffbrückenbindungen an die Pyridinringe gebunden werden. Beispielsweise zeigte sich bei der Mischung des Wirtmesogens **25** mit dem Gast **27a**, sowie beim Mesogen **26** in Mischung mit dem Gast **28**, dass die Stabilität der kolumnaren Mesophase ihr Maximum bei einem Verhältnis zwischen

1 : 1 und 1 : 2 besitzt. In diesem Konzentrationsbereich des Gastes findet noch eine helikale Selbstorganisation statt, wodurch der restliche intrinsische Freiraum gefüllt werden kann. In der 1 : 3-Mischung sind dagegen alle Kavitäten mit Gästen gefüllt. Die so gebildeten Supermesogene bilden keine helikale Struktur mehr aus, sondern stapeln eher konventionell, wie Diskoten.^[52]

Bei der näheren Untersuchung der 1 : 3-Mischung der Verbindungen **26** mit **28** zeigte sich zudem, dass bei Raumtemperatur sehr langsam eine weichkristalline Phase entsteht. In dieser Phase sind die Anthracene hochgeordnet und separiert vom restlichen stilbenoiden Grundgerüst. Es bildet sich also eine doppelte Nanosegregation von konjugierten stilbenoiden Bausteinen und Anthracenen, sowie der aliphatischen Ketten aus.^[81]

Zum besseren Vergleich wurde der intrinsische Freiraum ebenfalls durch kovalent gebundene Gäste, welche über Esterbindungen verknüpft waren, gefüllt. Diese Mesogene zeigen um bis zu 100 °C höhere Klärpunkte als solche, bei denen die Gäste supramolekular eingeführt wurden,^[51] da bei höheren Temperaturen die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt bzw. gebrochen werden können, was zu einem Verlust der supramolekular gebundenen Gästen führen kann.^[65]

2.4 Organische Photovoltaik und flüssigkristalline Phthalocyanin/Porphyrin-C₆₀-Dyaden für den Doppelkabelansatz

2.4.1 Grundlagen der organischen Photovoltaik

In den letzten Jahrzehnten wurde der Erforschung und Entwicklung organischer Photovoltaikzellen zur Deckung des weltweiten Energiebedarfs enorme Beachtung geschenkt. Zwar ist die Effizienz solcher Zellen noch nicht konkurrenzfähig im Vergleich mit den weit verbreiteten anorganischen Zellen, jedoch besitzen sie aufgrund der kostengünstigen Herstellung, der Flexibilität, der leichten Bauweise sowie der einfachen Prozessierbarkeit ein enormes Potential.^[30, 34]

Prinzipiell bestehen moderne organische Photovoltaikzellen aus zwei organischen Halbleitern, welche je nach ihrer Elektronenaffinität als Elektronendonator und Elektronenakzeptor bezeichnet werden. Diese werden als aktive Schicht in einem dünnen Film zwischen einer Anode und einer Kathode prozessiert, wobei die Anode dem Minuspol und die Kathode dem Pluspol entspricht. Als Anodenmaterial wird dabei meist ITO verwendet, welches zum einen die nötige Transparenz aufweist und zum anderen aufgrund der hohen Austrittsarbeit (-4.7 eV) ideal für die Injektion der Löcher geeignet ist.^[127] Oftmals wird zwischen der aktiven Schicht und der transparenten Anode eine zusätzliche elektronenblockierende Schutzschicht eingesetzt, wobei meist PEDOT:PSS verwendet wird. Diese verhindert eine Diffusion der Elemente der Anode in die aktive Schicht, was eine Degradation der Photovoltaikzelle aufgrund der Bildung von Ladungsträgerfallen zur Folge hätte. Des Weiteren unterstützt sie den effizienten Lochtransport zur Anode und ist vor allem bei einer BHJ von essenzieller Bedeutung. Da hierbei sowohl Donor- als auch Akzeptormaterial die Anode berühren, können theoretisch sowohl Elektronen als auch Löcher zur Anode wandern, was ebenfalls eine Verschlechterung der Effizienz zur Folge hätte.^[42] Als Kathoden werden Materialien mit niedriger Austrittsarbeit für eine effiziente Elektroneninjektion gesucht, wobei normalerweise Metalle wie Ag, Cu oder Al (-4.2 eV) eingesetzt werden. Zusätzlich hierzu kann zwischen der Kathode und der aktiven Schicht beispielsweise LiF eingebracht werden, welches eine Diffusion des Kathodenmaterials in die aktive Schicht verhindert und als elektronenleitende, lochblockierende Schicht wirkt.^[40, 42, 127]

Nach Absorption eines Photons kommt es zur Bildung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares, eines sogenannten Exzitons, im Donormaterial der aktiven Schicht (Abbildung 21 a). Dieses diffundiert zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, wo eine Ladungsdissoziation stattfindet. Ein Elektron des Donormaterials wird dabei in das LUMO des Akzeptors übertragen (Abbildung 21 b). Anschließend werden die Elektronen zur Kathode und die Löcher im Donormaterial über Hüpfprozesse zur Anode transportiert (Abbildung 21 c). Dadurch fließt Strom, sobald der elektrische Kreis geschlossen wird.^[128, 129]

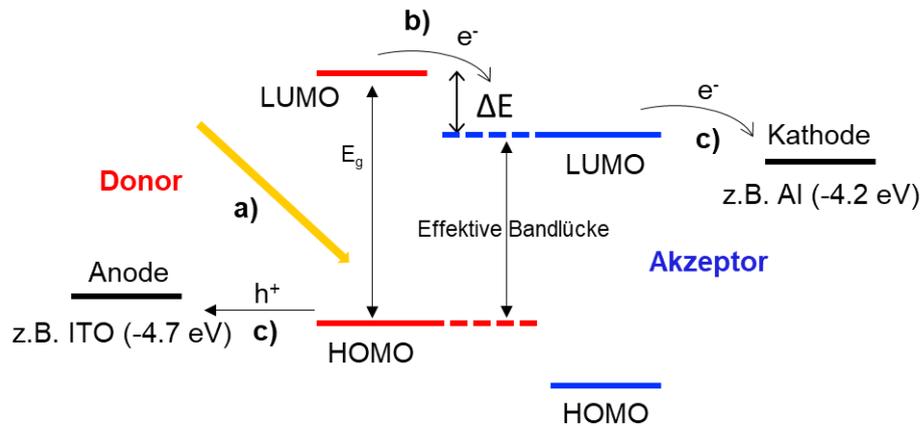


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer organischen Photovoltaikzelle mit Erläuterung der einzelnen Prozesse: (a) Bildung eines Exzitons durch Lichtanregung, (b) Ladungsdissoziation und Übertrag eines Elektrons des Donors auf den Akzeptor, (c) Transport der Elektronen und Löcher zu den Elektroden. ΔE gibt den Energieunterschied der LUMOs des Donors und des Akzeptors an, E_g entspricht der Bandlücke des Donors. In Anlehnung an die Literatur^[130].

Die wichtigsten Kenngrößen zur Klassifizierung der Leistung von Photovoltaikzellen sind die Leerlaufspannung V_{oc} , der Kurzschlussstrom I_{sc} , der Füll-Faktor FF sowie die Effizienz der Zelle η , die dem Verhältnis der erzeugten maximalen Ausgangsleistung zur eingestrahlten Lichtenergie entspricht. I_{sc} ist dabei der maximal gemessene Strom unter Belichtung bei kurzgeschlossenen Elektroden, während V_{oc} der Potentialdifferenz unter Belichtung entspricht, ohne dass Strom fließt.^[42, 128, 131]

Abbildung 22 stellt dabei die typischen Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle mit Kennzeichnung der relevanten Größen unter Belichtung (rot) und im Dunkeln (schwarz) dar.^[132] Anhand der Schnittpunkte der Hellkennlinie mit den entsprechenden Achsen lässt sich direkt der Kurzschlussstrom I_{sc} sowie die Leerlaufspannung V_{oc} ablesen.^[42, 127]

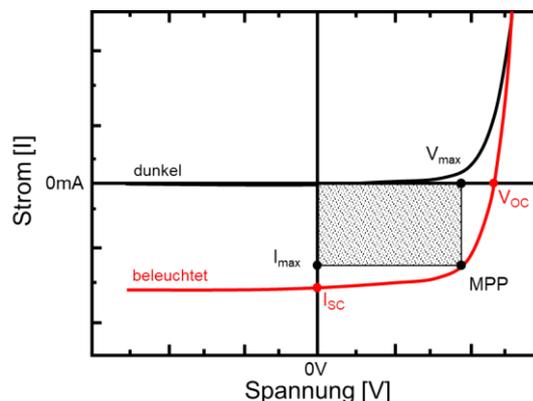


Abbildung 22: Darstellung einer Dunkel- und einer Hellkennlinie einer organischen Photovoltaikzelle mit Kennzeichnung der relevanten Kenngrößen. In Anlehnung an die Literatur^[130].

Der Füll-Faktor entspricht dabei dem Verhältnis der maximalen Ausgangsleistung der Zelle ($I_{max} \cdot V_{max}$) zur theoretischen maximalen Ausgangsleistung ($I_{sc} \cdot V_{oc}$). Der Füll-Faktor ist somit

ein Maß dafür, wie gut sich das schwarze Rechteck der Hellkennlinie annähert (Gleichung 3). Der Punkt, an dem die rechte untere Ecke des schwarzen Rechtecks die Hellkennlinie berührt, wird auch maximaler Leistungspunkt (MPP, Maximum Power Point) genannt, die zugehörige Spannung mit V_{max} und die Stromdichte mit I_{max} bezeichnet.^[127, 131]

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (3)$$

Bei effizienten organischen Zellen liegt der Füll-Faktor über 0.5, bei anorganischen Si-Zellen sogar oftmals über 0.8.^[127]

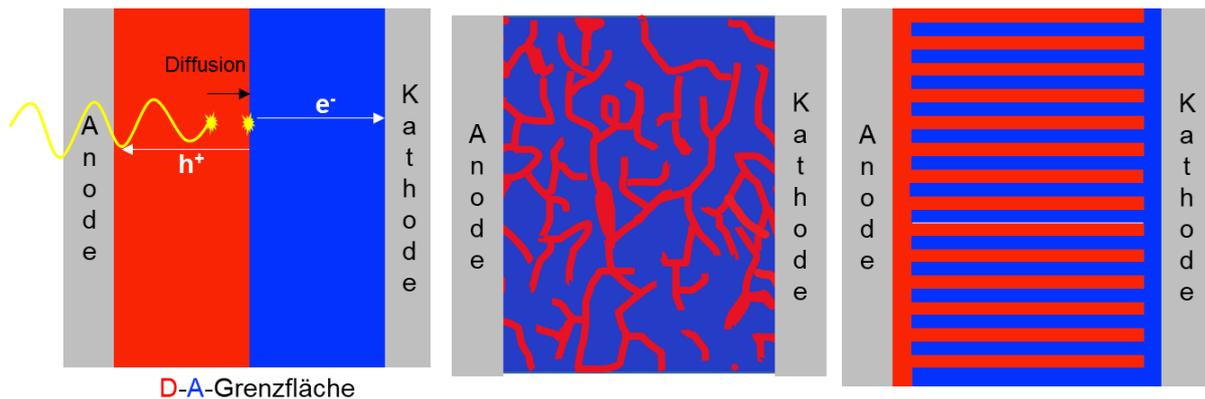
Die Effizienz der Zelle η lässt sich nun wie folgt berechnen, wobei P_{Licht} der eingestrahlenen Leistungsdichte entspricht (Gleichung 4). Beim Einsatz von Sonnenlichtsimulatoren beträgt P_{Licht} normalerweise $100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ und entspricht der Summe über alle Wellenlängen.^[131]

$$\eta = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_{Licht}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{Licht}} \quad (4)$$

Für eine hohe Effizienz müssen somit V_{oc} , I_{sc} und der Füll-Faktor optimiert werden. Während der Füll-Faktor in erster Linie von den bauteilabhängigen Widerständen begrenzt wird,^[131] können V_{oc} und I_{sc} durch molekulares Design beeinflusst werden. Der Kurzschlussstrom I_{sc} kann dabei durch eine Verkleinerung der Bandlücke des Donors E_g (Abbildung 21) erhöht werden, wodurch mehr Photonen eingefangen werden können, während die Leerlaufspannung V_{oc} von der Energiedifferenz des LUMOs des Akzeptor- und des HOMOs des Donormaterials, auch effektive Bandlücke genannt, abhängig ist.^[128, 131, 133] Eine gleichzeitige Erhöhung beider Kenngrößen ist meist problematisch, da beispielsweise eine Schmälerung der Bandlücke des Donors oftmals auch mit einer Verringerung von V_{oc} einhergeht.^[128]

Aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstante (im Bereich von $3\text{-}4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) von organischen Materialien herrscht eine relativ hohe attraktive Coulomb-Wechselwirkung im gebundenen Elektronen-Loch-Paar, was eine direkte Ladungstrennung bei Raumtemperatur unwahrscheinlich macht. Zudem liegen im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern, wie beispielsweise Silizium, bei organischen Molekülen lokalisierte Exzitonen in einem geringen Volumen von einigen wenigen nm^3 vor, was zusätzlich die Ladungstrennung erschwert und somit eine Relaxation in den Grundzustand wahrscheinlicher macht.^[40, 129, 134] Für eine effiziente Ladungsdissoziation wird somit eine Donor-Akzeptor-Grenzfläche benötigt, da der Energieunterschied zwischen dem LUMO des Donors und dem des Akzeptors (ΔE) die Triebkraft dieses Prozesses darstellt (Abbildung 21). Durch die Wahl von Donoren und Akzeptoren mit geeigneten Orbitalenergien kann die Effizienz von OPVs somit entscheidend

beeinflusst werden. Außerdem werden Verbindungen gesucht, die über ein breites Spektrum Sonnenlicht absorbieren und ein großes, delokalisiertes π -System für einen effizienten Orbitalkontakt besitzen und somit einen schnellen bzw. balancierten Ladungstransport ermöglichen.^[40, 129, 135] Für eine erfolgreiche Ladungsdissoziation sollte der Energieunterschied der LUMOs mindestens 0.3 eV betragen^[134] und zur Erhöhung der Anzahl an absorbierten Photonen die effektive Bandlücke des Donors idealerweise im Bereich von 1.3 eV - 1.9 eV liegen. Zudem sollten die HOMO-Levels der Donormaterialien, beispielsweise in Kombination mit PCBM als Akzeptor, für eine hohe Leerlaufspannung V_{oc} tiefer als -5.2 eV liegen.^[128, 132] Eine weitere Limitierung der Effizienz stellt die geringe Exzitonendiffusionslänge im Bereich von ca. 10 nm^[131] dar, weshalb eine möglichst große Donor-Akzeptor-Grenzfläche bei gleichzeitig geringer Domänengröße im Bereich von 20 nm ideal wäre.^[136] Bei dem klassischen Aufbau einer Zweischicht-Photovoltaikzelle mit Domänen (Abbildung 23, links) zerfällt jedoch ein Teil der Exzitonen, bevor die entsprechende Grenzfläche erreicht werden kann, da hierfür zunächst eine Durchquerung der kompletten Schicht nötig ist.^[42] Einen Ansatz stellt die Bulk-Heterojunction-Zelle dar, die auf einem interpenetrierenden, bikontinuierlichen Donor-Akzeptor-Gemisch auf Nanoebene beruht, was eine Maximierung der Grenzfläche sowie eine kurze Distanz des gebildeten Exzitons zu dieser sicherstellt (Abbildung 23, Mitte).^[41, 131] Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass sowohl Donor- als auch Akzeptormaterial im entsprechenden Lösemittel löslich sind. Teilweise kann eine Segregation des Materials auf makroskopischer Ebene auftreten, zudem ist eine ideale und vollständige Kontrolle der Morphologie der entsprechenden Donor- und Akzeptorareale nicht möglich. Dies führte in vielen bisherigen Fällen zur lokalen Anreicherungen von Ladungen, zum Entstehen von Ladungsträgerfallen sowie zur Diskontinuität der jeweiligen Kanäle, was negative Auswirkungen auf den Ladungstransport sowie die Ladungstrennung hat.^[136] Ein weiterer interessanter Typ organischer Photovoltaikzellen beruht auf dem Doppelkabelansatz (Abbildung 23, rechts). Das Grundprinzip stellen zwei nahe zueinander parallel verlaufende „Kabel“ des in diesem Fall kovalent gebundenen Donor- und Akzeptormaterials dar. Aufgrund der räumlichen Nähe der Stränge können die Exzitonen schnell zur Grenzfläche diffundieren, die Ladungen werden nach erfolgter, balancierter Ladungstrennung effizient über die hochgeordneten Kanäle zur Anode bzw. Kathode transportiert, was eine Ladungsrekombination unterdrückt.^[136] Zudem wird durch die kovalente Bindung des Donor- und Akzeptormaterials eine makroskopische Segregation der Komponenten verhindert. Nach der Einführung des Prinzips des Doppelkabel-Ansatzes von Neugebauer *et al.*^[137] basierten solche Systeme nahezu ausschließlich auf Polymeren mit gebundenen C₆₀-Fullerenen, weshalb sie zunächst auch als Donor-Akzeptor-Doppelkabel-Polymere bezeichnet wurden.^[138, 139] In zahlreichen Systemen wurde zudem ein effizienter Ladungstransfer des Donormaterials auf die eingesetzten Fulleren-Akzeptoren nachgewiesen.^[136]



Zweischicht-Photovoltaikzelle

Bulk-Heterojunction-Zelle

Doppelkabel-Ansatz

Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Zweischichtphotovoltaikzelle (links), einer Bulk-Heterojunction-Zelle (Mitte) und einer Photovoltaikzelle mit Doppelkabelansatz (rechts) mit Donormaterial (rot), Akzeptormaterial (blau) und Anode sowie Kathode. In Anlehnung an die Literatur^[42, 136].

2.4.2 Flüssigkristalline Phthalocyanin/Porphyrin-C₆₀-Donor-Akzeptor-Dyaden

Müllen et al. zeigten bereits 1999 am Beispiel von Hexabenzocoronenen in der kolumnaren Phase, dass sich Flüssigkristalle ebenfalls als organische Halbleiter anbieten, was erst im Jahre 2019 erneut durch eindrucksvolle Ladungsträgerbeweglichkeiten von $8.84 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Lochmobilität) bzw. von $3.59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Elektronenmobilität) bei dieser Molekülklasse bestätigt wurde.^[44, 140] Für den Einsatz in einem Doppelkabel-Ansatz wurde zudem verstärkt an kovalent gebundenen Donor-Akzeptor-Systemen, wie z.B. Blockcopolymeren geforscht.^[136, 141, 142]

Idealerweise findet eine Selbstorganisation dieser Donor-Akzeptor-Systeme in der kolumnaren Mesophase statt, wodurch die Morphologie der aktiven Schicht effektiv kontrolliert werden kann und welche einen ambipolaren Ladungstransport entlang der Donor- und Akzeptorkanäle sicherstellen.

Die Arbeitsgruppen um Geerts^[143] und Torres^[144] stellten kovalent gebundene flüssigkristalline Fulleren-Phthalocyanin-Dyaden vor (Abbildung 24), wobei die genaue Selbstorganisation in der kolumnaren Phase nicht näher aufgeklärt wurde. Hierbei bildeten nur die Moleküle **32**, **33** und **35** flüssigkristalline Phasen aus, wohingegen mesogenes Verhalten bei **34** durch Beimischen eines flüssigkristallinen symmetrischen Phthalocyanins induziert werden konnte.

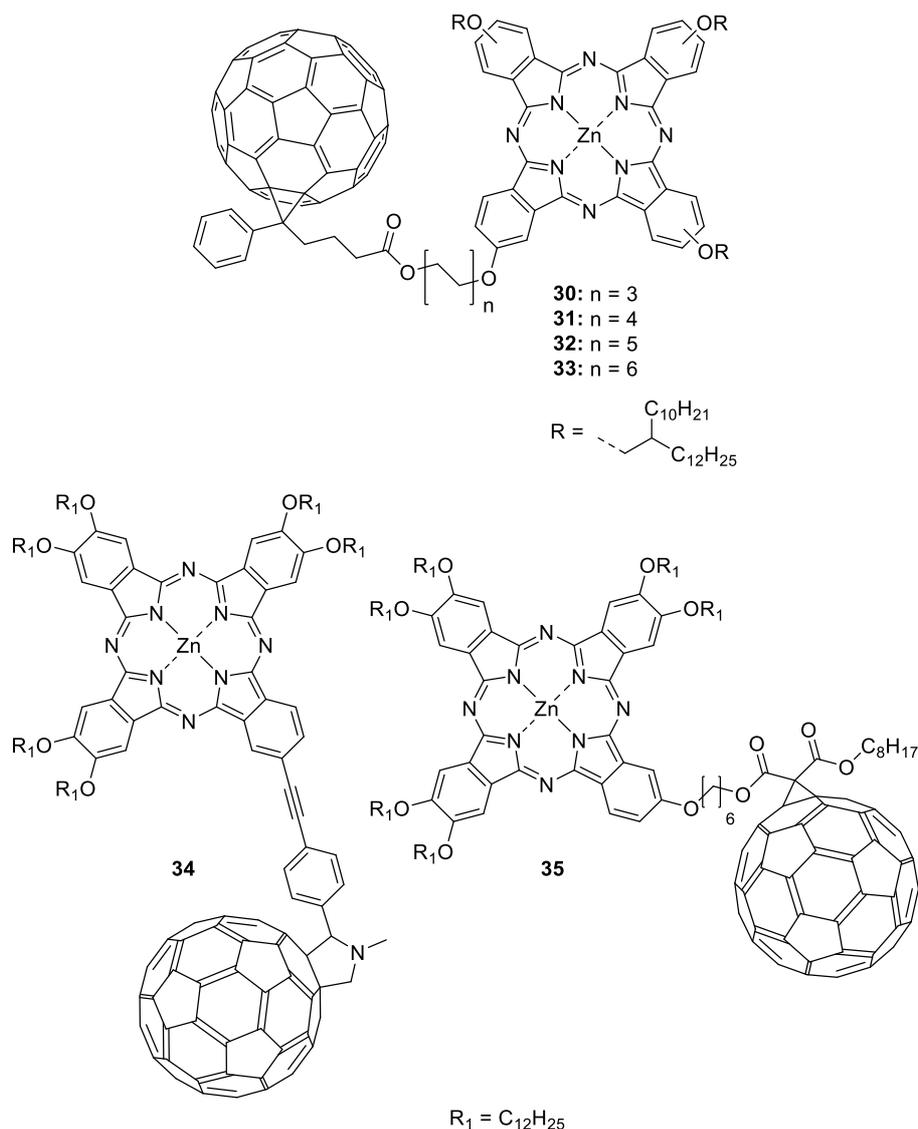


Abbildung 24: Übersicht über bereits synthetisierte Fullerene-Phthalocyanin-Dyaden von Geerts *et al.* (**30-33**) und T. Torres *et al.* (**34-35**).

Langlebige ladungstrennte Zustände, welche eine Voraussetzung für den Einsatz in der organischen Photovoltaik sind, wurden in einer Vielzahl solcher Phthalocyanin-Fullerene-Dyaden nachgewiesen.^[54, 145-148] Eine helikale Anordnung der Fullerene entlang einer π - π -gestapelten Phthalocyaninkolumne wurde von der Arbeitsgruppe um Imahori *et al.* bei Untersuchungen des Moleküls **11** (Abbildung 25) beobachtet, wobei nach Tempern der Probe in die Flüssigkristallphase mit Hilfe von TOF-Messungen eine Elektronenmobilität von $0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und eine Lochmobilität von $0.26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen werden konnte. Der Lochtransport findet hierbei entlang der Phthalocyaninkolumne und der Elektronentransport entlang der Fullerenehelix statt.^[68] Cheng *et al.* präsentierten weiterhin zwei flüssigkristalline Porphyrin-Fullerene-Dyaden, bei denen in einem Fall die π - π -gestapelten Porphyrine von einer hochgeordneten Fullerene-Tripelhelix umgeben sind. Molekül **36** (Abbildung 25) zeigte in einer 1:1 Mischung mit PCPDTBT als aktive Schicht in einer BHJ eine Effizienz von 3.36 %, was die entsprechende Mischung von PCPDTBT (Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-

b;3,4-bjdithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol) mit der reinen Fulleren-Verbindung PCBM übertrifft.^[149, 150]

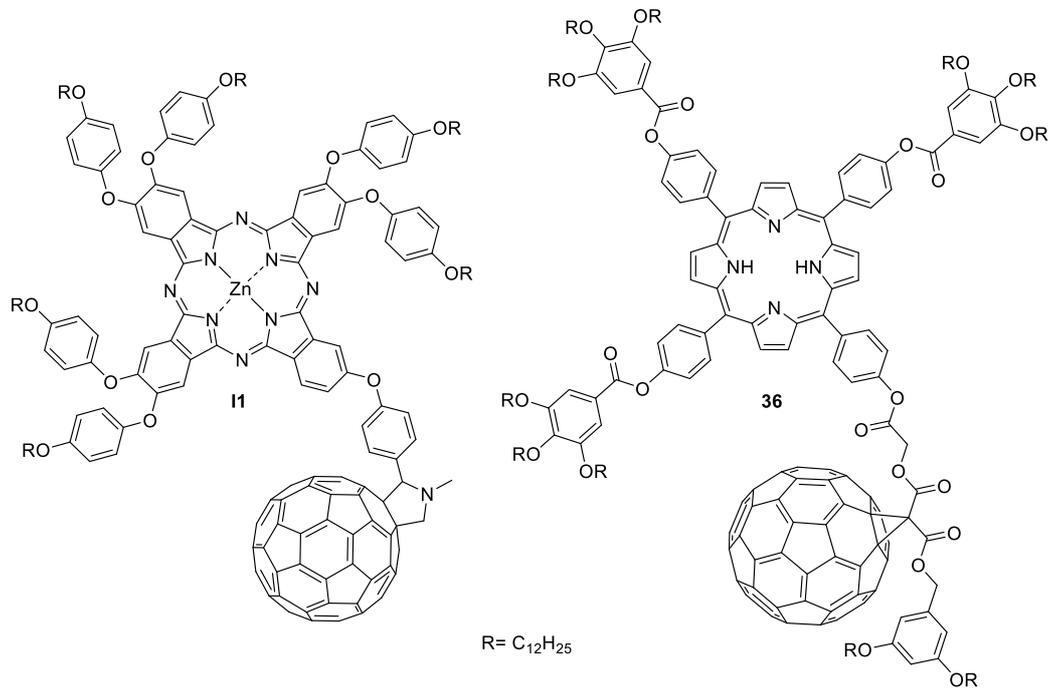
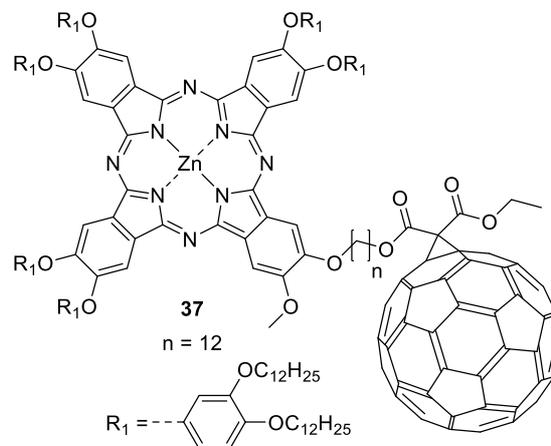


Abbildung 25: Flüssigkristalline Phthalocyanin-(**I1**) bzw. Porphyrin-Fulleren-Dyaden (**36**).

Zahlreiche flüssigkristalline, kovalent gebundene Phthalocyanin-Fulleren-Systeme wurden von der Arbeitsgruppe um Ohta veröffentlicht (Abbildung 26).^[67, 151-156] Für viele dieser Mesogene wurde eine helikale kolumnare Phasen basierend auf einem sogenannten *H*-Peak im Röntgendiffraktogramm postuliert.^[153-155] Besonders interessant ist bei einigen Mesogenen, wie von Ohta diskutiert, die einfache Ausbildung einer homöotropen Orientierung, welche für den Bau einer organischen Photovoltaikzelle obligatorisch ist.^[67, 156]



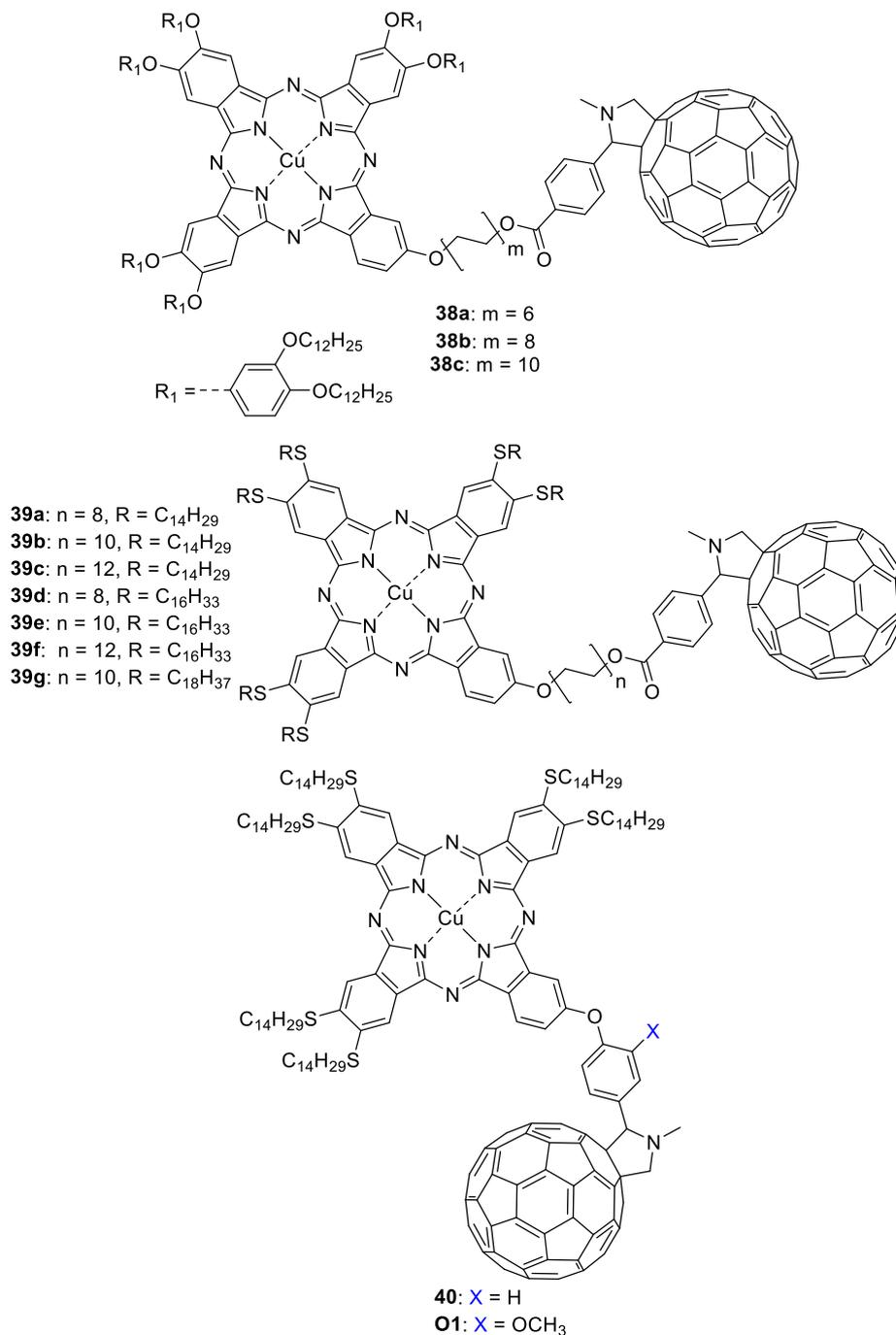


Abbildung 26: Beispiele für von Ohta *et al.* veröffentlichten Phthalocyanin- C_{60} -Dyaden **37-40**.

Trotz dieser zahlreichen publizierten Donor-Akzeptor-Dyaden ist dennoch kein Beispiel bekannt, bei dem die aktive Schicht einer Photovoltaikzelle mit Doppelkabelansatz ausschließlich aus flüssigkristallinem Material besteht. Meist werden die oben beschriebenen Mesogene nur in Mischung mit anderen Akzeptoren eingesetzt^[6, 149, 150] oder es wurde trotz der interessanten Eigenschaften keine Photovoltaikzelle konstruiert.^[68, 143, 144]

2.5 Phthalocyanine

Bei Phthalocyaninen handelt es sich um ausschließlich synthetisch zugängliche Substanzen, die strukturell eng mit den in der Natur vorkommenden Porphyrinen verwandt sind.^[157] Sie besitzen eine hohe thermische und chemische Stabilität und absorbieren stark im roten bzw. nahe infraroten Bereich (Extinktionskoeffizienten von bis zu $200000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ im Bereich von 700 nm), was sie interessant für die Anwendung in der organischen Photovoltaiktechnik macht. Das Grundgerüst dieser Makrozyklen besteht aus vier, über Aza-Stickstoffatome verknüpften Isoindol-Einheiten, wobei das flache und breite aromatische 18π -Elektronensystem einen effizienten Orbitalkontakt mit benachbarten Phthalocyaninen erlaubt. Aufgrund des relativ geringen Oxidationspotentials dieser Verbindungsklasse gelten sie als gute Elektronendonoren bei photoinduzierten Elektronentransferprozessen.^[79, 158-160] Oftmals werden sie dabei als Bausteine in Donor-Akzeptor-Systemen in Kombination mit Fulleren-Akzeptoren^[148, 159] eingesetzt, wo sie als Antennen- bzw. Lichtsammelsysteme und Elektronendonoren fungieren.^[160] Der erfolgreiche Ladungstransfer kann mittels transients Absorption beobachtet werden, wobei sich die Bande des Zinkphthalocyanin-Radikalkations, je nach Substitution, typischerweise im Bereich von 840 nm - 907 nm befindet.^[161, 162]

Aufgrund dieser einzigartigen Eigenschaften werden Phthalocyanine insbesondere im Bereich der organischen Elektronik, wie z.B. in Feld-Effekt-Transistoren^[163, 164] und der organischen Photovoltaik^[165-171] eingesetzt, jedoch finden sie auch Anwendung als Chemosensoren^[172] oder in der photodynamischen Therapie.^[157]

Typischerweise zeigen die Absorptionsspektren von Metallphthalocyaninen zwei stark ausgeprägte Banden, eine sogenannte B- bzw. Soret- und eine Q-Bande. Die schwächere Soret-Bande tritt üblicherweise im Bereich von 300 nm - 400 nm auf und entspricht einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang eines tieferliegenden Orbitals (a_{2u} und b_{1u}) in das LUMO (e_g), während sich die Q-Bande meist im Bereich von ca. 700 nm befindet und dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang vom HOMO (a_{1u}) ins LUMO (e_g) zugeordnet werden kann.^[173-175] Das HOMO-LUMO-Gap sowie die Position und Form dieser Banden kann dabei von der Größe und Symmetrie des konjugierten π -Systems des Phthalocyanins, dem Zentralatom, sowie den Substituenten bezüglich Typ, Anzahl und Position beeinflusst werden. Während elektronenziehende Substituenten normalerweise zu einer hypsochromen Verschiebung der Banden führen, bewirken elektronenschiebende Bausteine einen bathochromen Shift der Banden. Bei diesen Banden handelt es sich jedoch nicht um Metal-Liganden-Übergänge.^[176, 177]

Während die unsubstituierten Derivate in organischen Lösemitteln nahezu unlöslich sind, können Substituenten in α - (nicht-periphere) oder β - (periphere) Position (Abbildung 27) zur Erhöhung der Löslichkeit eingeführt werden. Die Eigenschaften der Phthalocyanine können

dabei durch gezielte Auswahl der Substituenten sowie durch Variation eines zentralen Metallatoms (M), wie z.B. Cu, Zn oder Ni, gesteuert werden.^[55, 157]

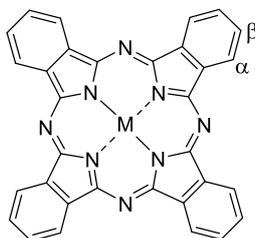


Abbildung 27: Grundstruktur eines Phthalocyanins mit Zentralmetallatom (M) sowie α - und β -Position. In Anlehnung an die Literatur^[157].

Die am weitesten verbreitete Methode zur Synthese von substituierten Phthalocyaninen stellt die basische Tetracyclomerisierung des funktionalisierten Phthalodinitrils dar, welches in Anwesenheit des entsprechenden Metallsalzes in einem geeigneten, hochsiedenden Lösemittel zum Rückfluss (130 °C - 140 °C) erhitzt wird. Neben langkettigen primären Alkoholen wie 1-Hexanol oder 1-Pentanol hat sich vor allem DMAE (*N,N*-Dimethylaminoethanol) aufgrund der guten Löslichkeitseigenschaften und der hohen Umsatzraten als Lösemittel bewährt.^[178, 179] Zudem werden oftmals geringe Mengen DBU oder DBN als Hilfsbase zugesetzt.^[180, 181] Werden metallfreie Phthalocyanine synthetisiert, so wird anstelle des Metallsalzes meist elementares Lithium zugegeben.^[182] Trotz zahlreicher Studien konnte der Mechanismus der Tetracyclomerisierung noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Einige Arbeitsgruppen konnten jedoch Zwischenstufen der Reaktion im alkoholischen Medium isolieren, auf deren Grundlage von Smith und Oliver^[183] ein Postulat der entsprechenden Reaktionskaskade aufgestellt werden konnte (Abbildung 28).^[183, 184] Im ersten Schritt wird das Phthalonitril (**a**) nukleophil von dem gebildeten Alkoholat angegriffen, woraufhin das 1-Imido-3-alkoxyindolin (**b**) gebildet wird, welches als Natriumaddukt isoliert werden konnte.^[185, 186] Dieses Zwischenprodukt (**b**) reagiert anschließend zur Templatverbindung (**c**), welche ausgehend vom 4-Nitrophthalonitril mit der entsprechenden Substitution als ein Nickel(II)chelate isoliert werden konnte.^[183, 185] Im folgenden Schritt können eine metalltemplatunterstützte Kondensation von (**c**) über den Zwischenschritt (**d**) oder weitere Reaktionen von (**c**) mit dem Phthalonitril (**a**) stattfinden, woraufhin jeweils Zwischenstufe (**e**) gebildet wird. Durch eine abschließende Redoxreaktion, bei der der Phthalocyaninring reduziert und der Alkoxyrest zum Aldehyd oxidiert und anschließend abgespalten wird, erhält man das gewünschte Phthalocyanin (**f**).^[183]

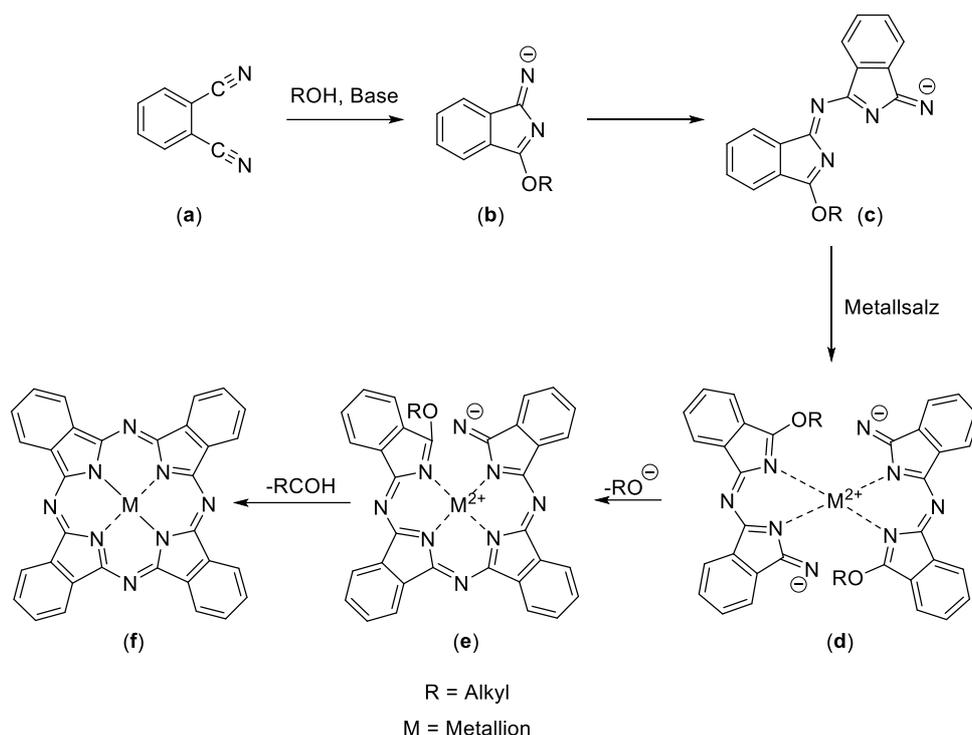


Abbildung 28: Reaktionskaskade der postulierten Bildung eines Phthalocyanins. In Anlehnung an die Literatur^[183, 184].

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Phthalocyaninen handelt es sich um solche, die in der peripheren Position vierfach substituiert sind. Bei der Cyclotetramerisierung werden die Phthalocyanine dabei als eine statistische Mischung der vier möglichen Isomere (C_s , C_{2v} , D_{2h} , C_{4h}) im Verhältnis von 4 : 2 : 1 : 1 erhalten (Abbildung 29).^[143, 187] Im Gegensatz zu den entsprechenden achtfach substituierten Analoga führt das Vorhandensein der Regioisomere sowohl zu einer Verringerung der Übergangstemperaturen als auch zu einer Verhinderung der Kristallisation der Moleküle.^[79] Das Auftreten der Regioisomere erschwert weiterhin die Auswertung der NMR-Spektren, da durch Überlagerung der Signale der verschiedenen Isomere und zusätzlicher Aggregation zumeist nur sehr breite Signalgruppen mit verminderter Intensität erhalten werden.^[187-191] Durch die Zugabe von Pyridin- d_5 kann die Aggregation von Phthalocyaninen, insbesondere solcher mit Zentralatom, bei denen das Pyridin axial koordinieren kann, oftmals verringert werden, wodurch besser aufgelöste ^1H -NMR-Spektren erhalten werden.^[192-195]

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren werden teilweise sehr breite Signale mit geringer Intensität erhalten, weshalb in der Literatur oftmals auf die Angabe von ^{13}C -NMR-Spektren verzichtet wird, oder nur einige ausgewählte Signale angegeben werden.^[143, 158, 190, 196] Bei der Charakterisierung von Phthalocyaninen treten zudem oftmals Probleme bei der Elementaranalyse auf,^[196-198] weshalb in der Literatur teilweise auf Angabe dieser verzichtet wird.^[199-201] Dies wird mit einer nicht-vollständigen Verbrennung der Phthalocyanine begründet,^[152, 199] in vielen Artikeln weichen die Werte, sofern sie angegeben wurden, teilweise um mehrere Prozent ab.^[197, 198]

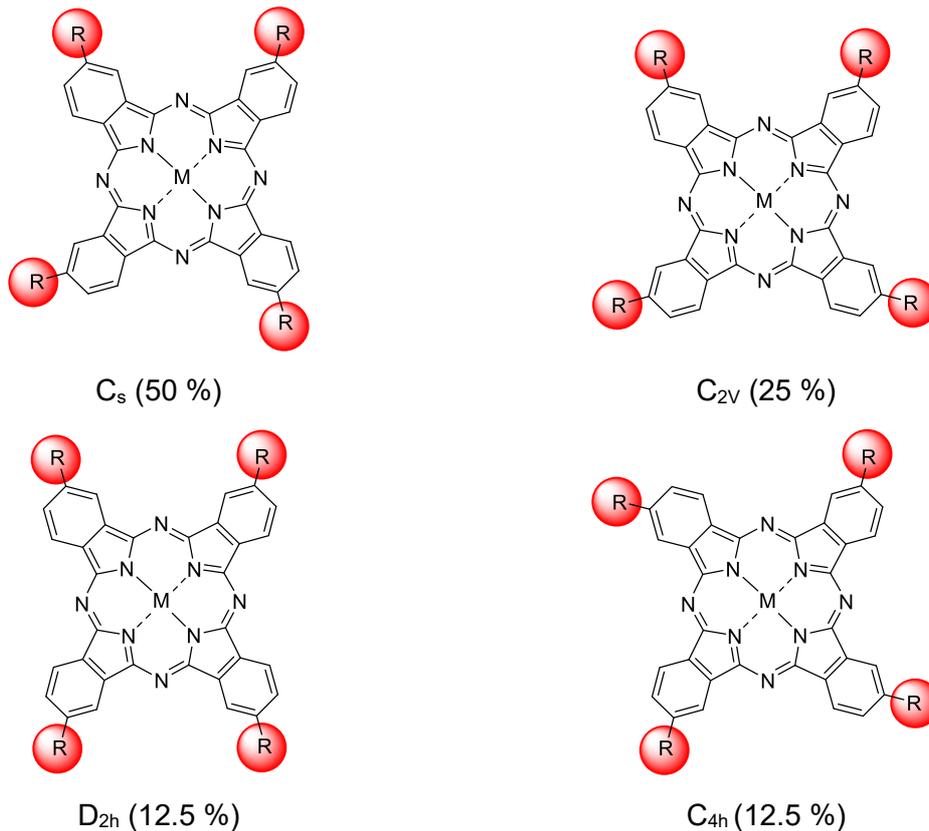


Abbildung 29: Übersicht über die vier möglichen Regioisomere (mit Angabe der Punktgruppe und der theoretisch statistischen Häufigkeit), die bei der Tetracyclomerisierung ausgehend von einem Phthalodinitril entstehen können. In Anlehnung an die Literatur^[143, 187].

Durch Einführen flexibler Ketten kann der Übergang in die flüssigkristalline Phase ermöglicht werden, wobei durch Stapelung in Kolumnen mit nanosegregierten Ketten die π - π -Wechselwirkung der Kerne maximiert werden kann.^[79, 143] In der kolumnaren Mesophase konnte bereits ein effizienter Ladungstransport entlang der Phthalocyaninkolumne im Bereich von bis zu $0.20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Lochmobilität) sowie $0.30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Elektronenmobilität) nachgewiesen werden.^[202-204] Zudem gibt es bereits Beispiele flüssigkristalliner Phthalocyanine, die in dünnen Filmen eine spontane homöotrope Orientierung ausbilden, welche eine Grundvoraussetzung für den Einsatz in einer organischen Photovoltaikzelle ist.^[205]

2.6 C₆₀-Fullerene

Seit der ersten Entdeckung von C₆₀ im Jahr 1985 wurde diesen dreidimensionalen Elektronenakzeptoren insbesondere im Bereich der Materialwissenschaften eine enorme Aufmerksamkeit zuteil.^[206]

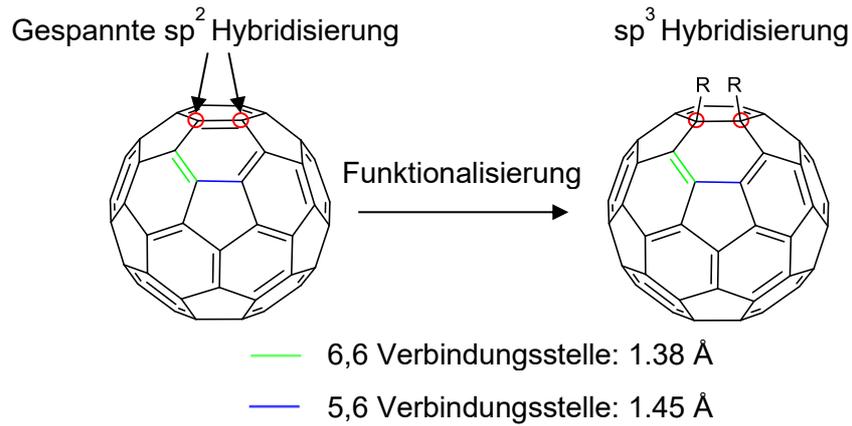
Bei C₆₀ handelt es sich um ein hochsymmetrisches, ikosaedrisches Molekül (I_h), welches aus 20 Hexagonen sowie 12 Pentagonen besteht, die kugelförmig um einen sphärischen Freiraum angeordnet sind. Insgesamt besitzt diese Fullerenklasse dabei zwei unterschiedliche Bindungsarten. An der Grenzfläche von zwei Hexagonen beträgt die Bindungslänge 1.38 Å (6,6 Verbindungsstelle), an der Grenzfläche eines Hexagons und eines Pentagons 1.45 Å (5,6 Verbindungsstelle) (Abbildung 30 B).^[206] Der Durchmesser dieses kohlenstoffbasierten Gerüsts beträgt dabei mehr als 7.5 Å^[207], wobei der Van-der-Waals Durchmesser unter Berücksichtigung der Elektronenwolke 10.3 Å beträgt.^[6] Diese große, rigide, aromatische π -Sphäre^[208] bietet einzigartige Möglichkeiten zur effizienten Delokalisation sowie zur Stabilisierung von Ladungsträgern.^[207]

C₆₀-Fulleren zeigt vor allem im Bereich von 200 nm - 400 nm mehrere starke Absorptionsbanden, die sich auf erlaubte ¹T_{1u}-¹A_g-Übergänge zurückführen lassen. Die sehr schwachen Banden im Bereich von 410 nm - 620 nm hingegen treten aufgrund von verbotenen Singulett-Singulett-Übergängen auf.^[209]

Mit Hilfe von Cyclovoltametriemessungen wurde zudem nachgewiesen, dass C₆₀ insgesamt sechsmal reduziert werden kann.^[207, 210] Die HOMO- und LUMO-Energien betragen dabei -5.87 eV bzw. -4.18 eV, das HOMO-LUMO-Gap beläuft sich somit auf 1.69 eV.^[211] Für den Einsatz in der organischen Elektronik bieten sich Fullerene zudem aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität sowie der geringen Reorganisationsenergie an, welche vor allem für die Effizienz des photoinduzierten Energie- und Ladungstransfers eine entscheidende Rolle spielt, weshalb sie zu den Standardakzeptoren sowohl der kovalent als auch der nicht-kovalent gebundenen Donor-Akzeptor-Dyaden zählen.^[206, 212, 213] Die geringe Reorganisationsenergie führt dabei zu einer schnellen, balancierten Ladungstrennung wobei die Ladungsrekombination gleichzeitig unterdrückt wird.^[214] Ein erfolgreicher Ladungstransfer auf das Fulleren kann mittels transientser Absorption nachgewiesen werden, wobei die Bande des Fulleropyrrolidin-Radikalanions im Bereich von 1010 nm - 1050 nm liegt.^[161, 162]

Für die Inkorporation in kovalent gebundene Systeme sowie zur Erhöhung der Löslichkeit von Fulleren-Derivaten ist eine Funktionalisierung der C₆₀-Fullerene von entscheidender Bedeutung. Die Abweichung von der typischen Planarität der Doppelbindungen aufgrund der geometrischen Einschränkung sorgt dabei für eine erhöhte Reaktivität der Oberfläche, wobei eine Vielzahl von Funktionalisierungen möglich ist. Die Triebkraft ist hier die Änderung der Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome von sp² auf sp³, was zu einer Entlastung der Spannung des Systems führt (Abbildung 30 A).^[206]

A



B

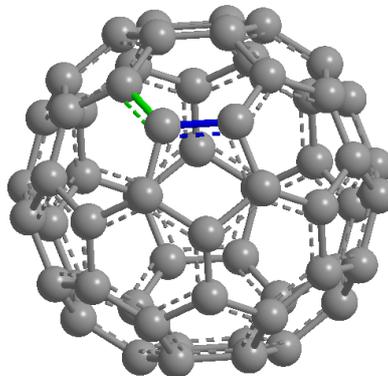
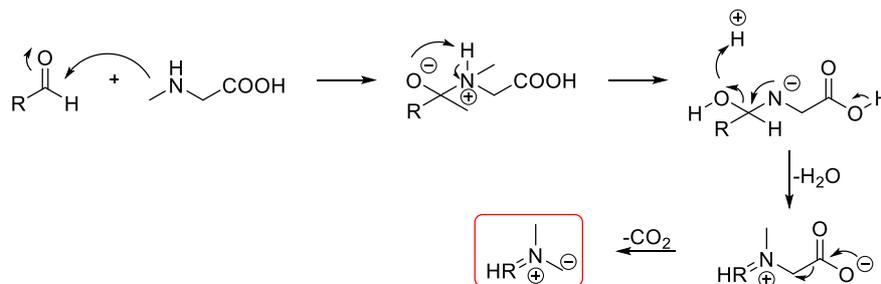


Abbildung 30: Zweidimensionale Darstellung eines Fulleren vor und nach Funktionalisierung mit farblicher Hervorhebung der unterschiedlichen Bindungslängen (A) und einer dreidimensionalen Darstellung eines C_{60} -Fullerens (B). In Anlehnung an die Literatur^[6, 206].

Neben Cycloadditionen, wie z.B. [2+2], [3+2] sowie [4+2] Cycloaddition, können Fullerene ebenfalls mittels nukleophilen Additionsreaktionen, wie zum Beispiel in der Bingel-Hirsch-Reaktion oder mit Hilfe von Organometallverbindungen, umgesetzt werden.^[206]

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die C_{60} -Fullerene mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, auch Prato-Reaktion genannt, funktionalisiert, wobei der Mechanismus dieser Reaktion in Abbildung 31 dargestellt ist.



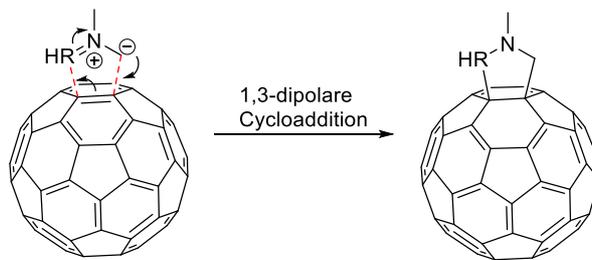


Abbildung 31: Reaktionsmechanismus der Prato-Reaktion.^[215]

Im ersten Schritt kondensiert die α -Aminosäure mit dem eingesetzten Aldehyd, wobei das entsprechende Iminium-Ion gebildet wird. Durch anschließende Decarboxylierung wird dabei *in-situ* das Azomethin-Ylid generiert, welches direkt in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition selektiv mit der 6,6-Verbindungsstelle des Fullerenes reagiert. Aufgrund der Vielseitigkeit der Reaktion sowie der hohen Stabilität des gebildeten Fulleropyrrolidins findet diese Reaktion eine breite Anwendung.^[6, 206, 216, 217] Neben dem gewünschten Produkt bilden sich jedoch ebenfalls mehrfachsubstituierte Nebenprodukte, da die Reaktivität der übrigen Doppelbindungen im entsprechenden Monoaddukt kaum beeinflusst wird.^[6, 217] Die Nebenprodukte können nur schwer abgetrennt werden, weshalb zur Vermeidung dieser Mehrfachreaktionen generell ein Überschuss des Fullerenes eingesetzt sowie auf eine hohe Verdünnung geachtet wird.^[206, 218]

2.7 Oligo(phenylenethenylene) und Oligo(thiophene)

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Thiophen- bzw. Stilben-Einheiten als zusätzliche Donoren in den Armen der Sternmesogene eingesetzt. Solche Strukturen, die aus Stilbenbausteinen bestehen, werden unter dem Begriff der stilbenoiden Systeme geführt. Den Grundbaustein stilbenoider Systeme stellen die 1,2-Ethendiyl-verknüpften Benzolkerne dar. Darunter fallen sowohl einfache (*E*)- und (*Z*)-Stilbene, als auch größere Verbindungen, wie die Oligo(phenylenvinylene) und Poly(phenylenvinylene) (Abbildung 32).^[6]

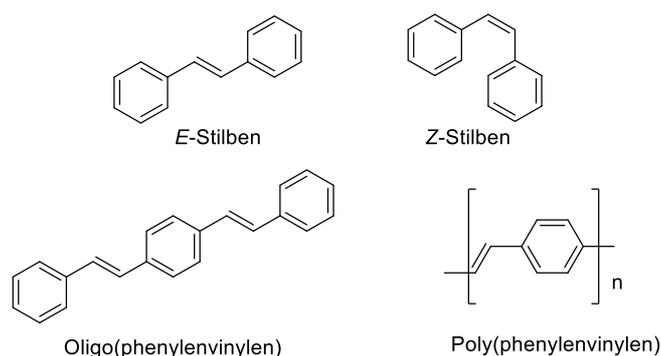


Abbildung 32: Übersicht über *E*- und *Z*-Stilbene sowie Beispiele für Oligo- und Poly(phenylenvinylene).

Stilbenoide Systeme zeichnen sich durch eine starke UV-Vis-Absorption aus, welche der Anregung der π -Elektronen der konjugierten Ethendiyl-Gruppen und des aromatischen Systems in das entsprechende π^* -Orbital entspricht.^[219] Sie gelten als photochemisch aktiv, wobei neben typischen [2+2]-Cycloadditionen, Cyclodimerisierungen und Oligomerisierungen vor allem rasche *E-Z*-Isomerisierungen^[220] zu nennen sind.^[219] Da die Änderungen der Konformation zu starken Einbußen der Funktionalität in Oligo(phenylenethylenen) führen können,^[125] ist die aktive Kontrolle der Konfiguration von entscheidender Bedeutung. Eine weit verbreitete Methode zur Konversion von *Z*-Stilbenen in das entsprechende *E*-Isomer findet thermisch induziert in Anwesenheit von Iod statt (Abbildung 33).^[221-224]

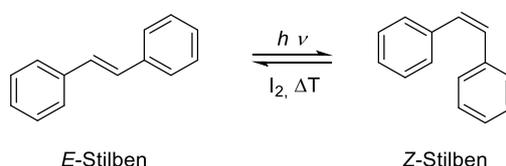


Abbildung 33: Darstellung der *E/Z*-Isomerisierung von Stilbenen.

Oligo(phenylenvinylene) wurde aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen und optischen Eigenschaften ein enormes Interesse zuteil.^[225] Dabei finden sie zum Beispiel in Photoleitern, optischen Aufhellern oder auch in der nicht-linearen Optik Anwendung.^[219] Des Weiteren wird diese Klasse der π -konjugierten Oligomere aufgrund ihrer Lichtsammel- sowie

Donor-Eigenschaften oftmals in Donor-Akzeptor-Systemen, vor allem in Verbindung mit C₆₀-Fullerenen, eingesetzt.^[226, 227] In solchen Systemen kann dabei die Auslöschung der Fluoreszenz der normalerweise stark fluoreszierenden Oligo(phenylenethylen)-Einheiten beobachtet werden, was auf einen effizienten Energietransfer auf die Fullerene hinweist.^[228, 229] Dieser Quenchprozess des angeregten S₁-Zustandes führt zu einer erhöhten photochemischen Stabilität der Stilbene.^[6] Nach dem Energietransfer findet ein Elektronentransfer vom Oligo(phenylenethylen)-Donor zum angeregten Fulleren statt. Solche ladungstrennten Zustände wurden nachgewiesen, was diese Systeme interessant für den Einsatz in der organischen Photovoltaik macht.^[230] Neben einem smektischen Oligo(phenylenethylen)-C₆₀ System^[231] wurde ebenfalls ein kovalent gebundenes, kolumnares Oligo(phenylenethylen)-C₆₀ System publiziert, wobei in diesem Fall ebenfalls ein ladungstrennter Zustand auf Basis eines photovoltaischen Effektes nachgewiesen wurde.^[232] Des Weiteren wurden Stilbene vielfach aufgrund ihrer starren, linearen Grundstruktur als Arme in sternförmigen Mesogenen inkorporiert.^[50, 53]

Zur Synthese von *E*-Stilbenen bieten sich mehrere Methoden an, welche in zwei Gruppen unterteilt werden. Bei der ersten Gruppe wird schon im ersten Schritt die Doppelbindung eines Vinylbenzols geknüpft, welches anschließend in einer Heck-Reaktion zum gewünschten Produkt reagiert. Bei der McMurry-Reaktion, der Siegrist-Methode und der Wittig-Horner-Reaktion^[233] hingegen findet die Knüpfung der Doppelbindung während der Umsetzung zum Stilben statt.^[219] Da in der hier vorliegenden Arbeit die Wittig-Horner-Reaktion, auch Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion^[234] genannt, aufgrund der relativ hohen Stereoselektivität^[235, 236] zur Stilbensynthese gewählt wurde, wird diese noch näher erläutert (Abbildung 34).^[237] Als Edukte werden dabei ein Phosphonat und ein Aldehyd eingesetzt, wobei der Mechanismus vermutlich analog zur regulären Wittig-Reaktion verläuft. Das Phosphonat kann über eine Michaelis-Arbusov-Reaktion dargestellt werden, in der ein Arylhalogenid in Anwesenheit von z.B. Triethylphosphit zum entsprechenden Phosphonat umgesetzt wird.^[238] Im ersten Schritt der eigentlichen Wittig-Horner-Reaktion wird die zum Phosphonat α -ständige CH₂-Gruppe deprotoniert, woraufhin sich das entsprechende mesomeriestabilisierte Ylid bildet.^[233] Anschließend findet ein nukleophiler Angriff auf den Aldehyd statt, wobei ein Oxyanion generiert wird. Im nächsten Schritt wird durch den nukleophilen Angriff des Sauerstoffanions auf den Phosphor intermediär ein viergliedriger Ring gebildet. Bei dem abschließenden, irreversiblen Schritt findet ein Sauerstofftransfer auf den oxophilen Phosphor statt und das entsprechende Alken entsteht.^[233, 237]

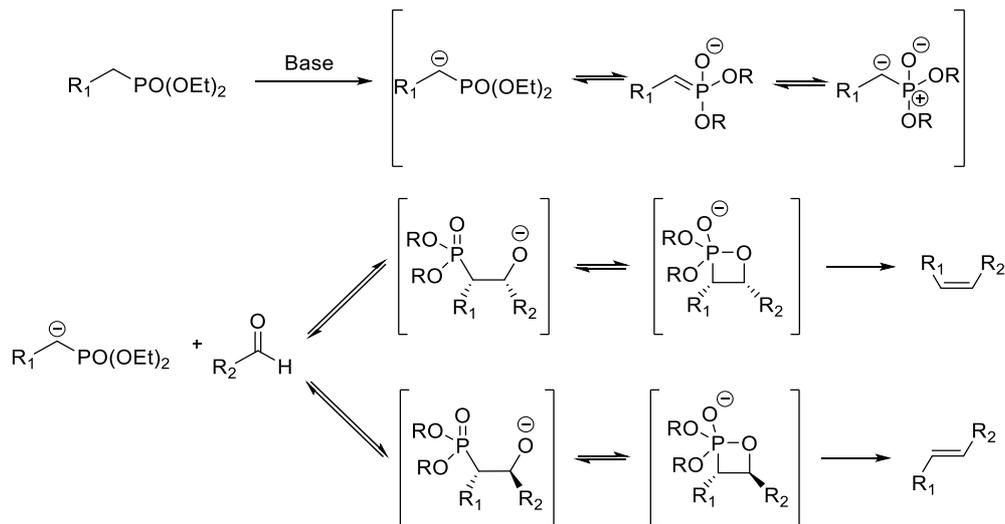


Abbildung 34: Reaktionsschema der Wittig-Horner-Reaktion.^[237]

Aufgrund der erhöhten photochemischen Stabilität im Vergleich zu den Stilbenen werden in dieser Arbeit außerdem Thiophene bzw. Oligo(thiophene) als Armbausteine verwendet. Sie zählen zu den am besten untersuchten Heterozyklen, wobei sie als chemisch stabil gelten und synthetisch gut zugänglich sind. Thiophen ist dabei ein günstiges Ausgangsmaterial, welches entweder in α - und β -Position oder direkt am Schwefel funktionalisiert werden kann. Das Interesse an dieser Substanzklasse hat sich dabei von der klassischen Farbstoffchemie bis hin zu einem interessanten Forschungsfeld in der modernen Biodiagnostik, der Wirkstofffindung, der supramolekularen Chemie sowie der Anwendung in der organischen Elektronik gewandelt.^[60]

Als eine der ersten Verbindungsklassen wurden diese π -konjugierten Oligomere als organische Halbleiter in Feld-Effekt-Transistoren verbaut. Aufgrund ihrer starken Fluoreszenz bieten sie sich für den Einsatz in OLEDs an,^[239] zudem sind sie für einen effizienten Energietransfer in Antennensystemen bekannt.^[240] Sie zeigen eine Vielzahl an intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen, schwache Wasserstoffbrückenbindungen, π - π - ,sowie aufgrund der hohen Polarisierbarkeit der Elektronen des Schwefels in den Thiophenringen, Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen. Des Weiteren bieten sie sich für den Einsatz in der organischen Elektronik vor allem aufgrund ihrer Ladungsträgermobilitäten an, wobei Lochmobilitäten im Bereich von $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ - $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ im dünnen Film sowie in kristallinen Phasen nachgewiesen werden konnten.^[241] Zudem wurde bereits ein schneller lichtinduzierter Ladungstransfer von Oligo(thiophen)-Donoren auf C_{60} -Akzeptoren nachgewiesen, was vor allem für einen möglichen Einsatz in der organischen Photovoltaik von großer Bedeutung ist.^[242-244] Durch Variation der Anzahl an Wiederholungseinheiten der Thiophene kann dabei das HOMO-LUMO-Gap gezielt gesteuert werden, welches mit steigender Anzahl an Thiophenen zunehmend kleiner wird. Dieses beeinflusst das Oxidationspotential sowie die Energien der

Singulett- und Triplettzustände, was wiederum in Energietransferprozessen von zentraler Bedeutung ist.^[243]

Neben einer Vielzahl an flüssigkristallinen, linearen, funktionalisierten Oligo(thiophenen), welche nematische sowie smektische Phasen^[245, 246] ausbilden, sind nur wenige Beispiele von Thiophenen in kolumnaren Phasen bekannt. Für einen effizienten ambipolaren Ladungstransport und somit für den Einsatz in der organischen Photovoltaik sind jedoch hochgeordnete, kolumnare Systeme eine wichtige Voraussetzung. Einige Beispiele für solche Systeme, bei denen sich Thiophene in den Armen befinden, wurden von Kato *et al.* beschrieben (Abbildung 35).^[48, 247] Die Verbindungen **41** und **42**, welche eine Pyreneinheit als Kern besitzen, bilden dabei kolumnare Phasen über breite Bereiche aus, wobei die Lochmobilität, welche mittels TOF-Messungen ermittelt wurde, im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ - $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in der kolumnaren Phase liegt.^[247]

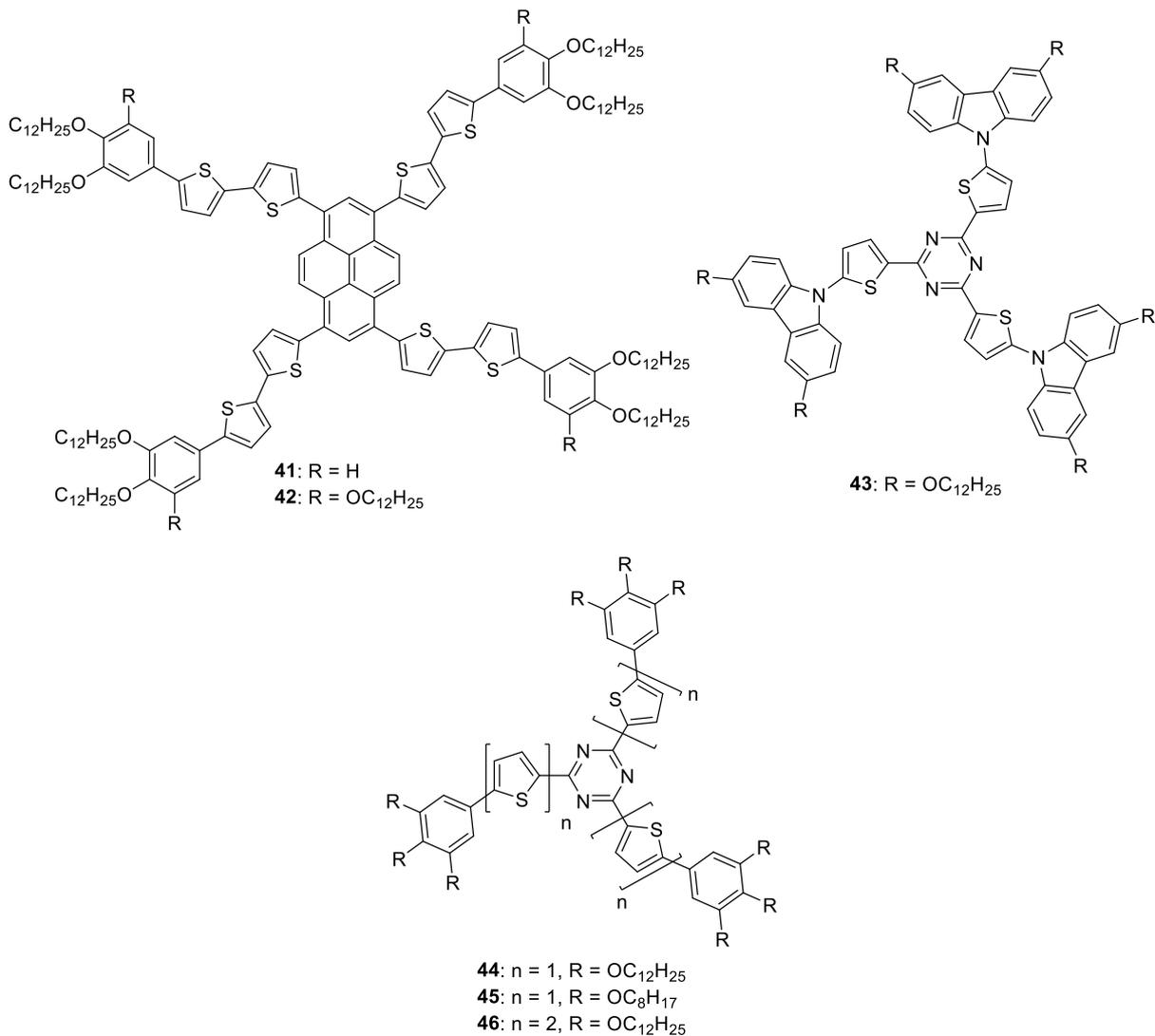


Abbildung 35: Beispiele für flüssigkristalline thiophenhaltige Sternmesogene **41-46** von Kato *et al.*.

Die Verbindungen **43-46**, welche auf 1,3,5-Triazenkernen basieren, bilden ebenfalls kolumnare Phasen aus, wobei sie bei Temperaturen von weniger als 130 °C in die isotrope Phase klären. Interessanterweise können die Mesogene **43-46** spontan eine homöotrope Orientierung ausbilden. TOF-Messungen ergaben in der kolumnaren Phase Lochleitfähigkeiten im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**44**, **45**) sowie bis zu $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**46**, **43**). Die erhöhte Leitfähigkeit von Verbindung **46** lässt sich vermutlich mit dem besseren intermolekularen π -Überlapp durch die erhöhte Anzahl der Thiophene begründen, während dies bei **43** durch die endständigen Carbazolylgruppen zu erklären ist.^[48]

Zur Verlängerung von Thiophenen bzw. zur Synthese von Oligo- und Polythiophenen bieten sich typischerweise Kreuzkupplungen, wie z.B. Stille-, Kumada-, Negishi- oder Suzukikupplungen an.^[248] Da in dieser Arbeit die Thiophenarme mittels der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung synthetisiert wurden, wird diese im Folgenden noch näher erläutert (Abbildung 36).^[249-251] Die Suzuki-Reaktion zählt zu den C-C-Knüpfungsreaktionen, wobei im Gegensatz zur Heck- sowie der Stille-Kupplung neben der Knüpfung von sp^2 - sp^2 -Kohlenstoffen auch die von $\text{C}(\text{sp}^2)$ - $\text{C}(\text{sp}^3)$ möglich ist. Hierbei wird ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylboran mit einem Aryl- oder Alkenylhalogenid bzw. Triflat in Anwesenheit einer Base sowie typischerweise eines Pd-Katalysators umgesetzt.^[251] Die hierfür benötigten Boronsäuren können mittels Lithiierung durch *n*BuLi sowie anschließender Umsetzung mit Trimethylborat und wässrig-saurer Aufarbeitung synthetisiert werden.^[252] Prinzipiell besteht die Suzuki-Reaktion aus drei Prozessen, der oxidativen Addition, der Transmetallierung sowie der abschließenden reduktiven Eliminierung, wobei die oxidative Addition oftmals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[250] Im ersten Schritt findet die Addition des Halogenids $\text{R}_2\text{-X}$ an den Pd(0)-Katalysator statt, wodurch es zur Bildung einer Pd(II)-Spezies kommt. Anschließend wird durch Transmetallierung mit dem Boran die Organopalladiumspezies $\text{R}_1\text{-Pd-R}_2$ gebildet. Im letzten Schritt wird der Pd(0)-Katalysator durch die reduktive Eliminierung regeneriert, bei der die C-C-Bindung geknüpft und das Kupplungsprodukt $\text{R}_1\text{-R}_2$ freigesetzt wird. Alternativ kann nach der oxidativen Addition das Halogenid der Palladium(II)-Spezies X-Pd-R_2 durch eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe substituiert werden, wodurch es zur Bildung der hochreaktiven Spezies RO-Pd-R_2 kommt, welche ohne zusätzliche Unterstützung einer Base mit dem oxophilen Boran zu $\text{R}_1\text{-Pd-R}_2$ reagieren kann.^[251]

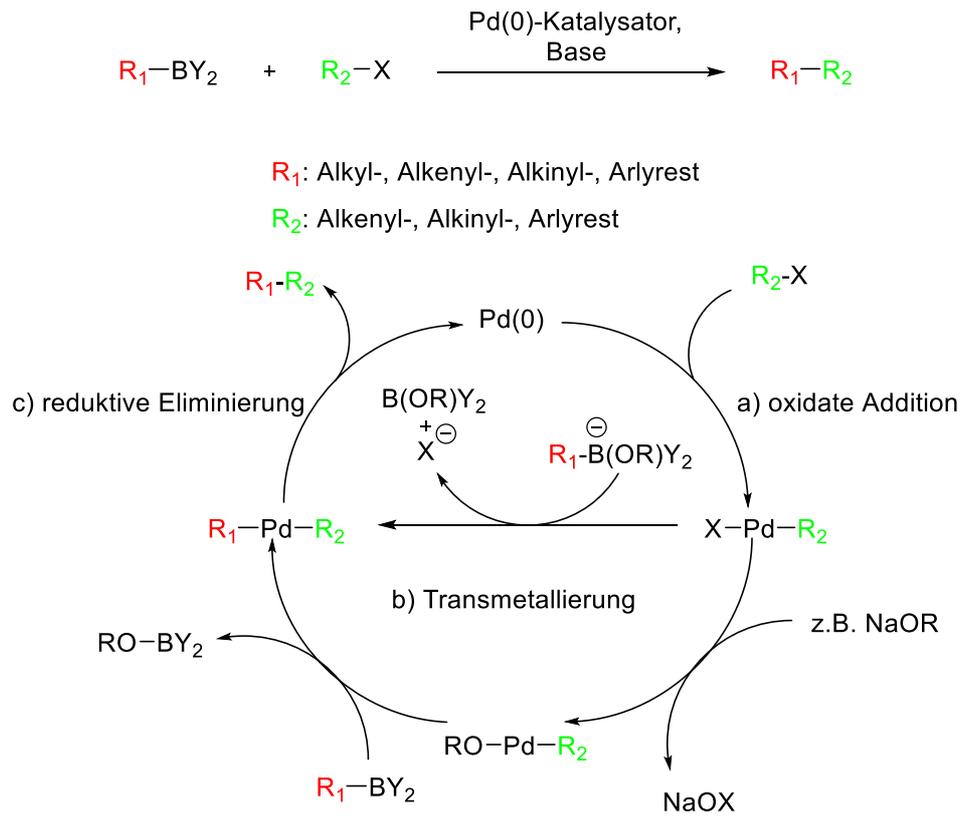


Abbildung 36: Reaktionsschema der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. In Anlehnung an die Literatur^[251].

3. Charakterisierungsmethoden von Flüssigkristallen

3.1 Grundlagen der Polarisationsmikroskopie

Eine schnelle und einfache Methode zur ersten Analyse von Flüssigkristallen stellt die Polarisationsmikroskopie dar. Der schematische Aufbau eines entsprechenden Mikroskops ist in Abbildung 37 dargestellt.^[6, 253, 254]

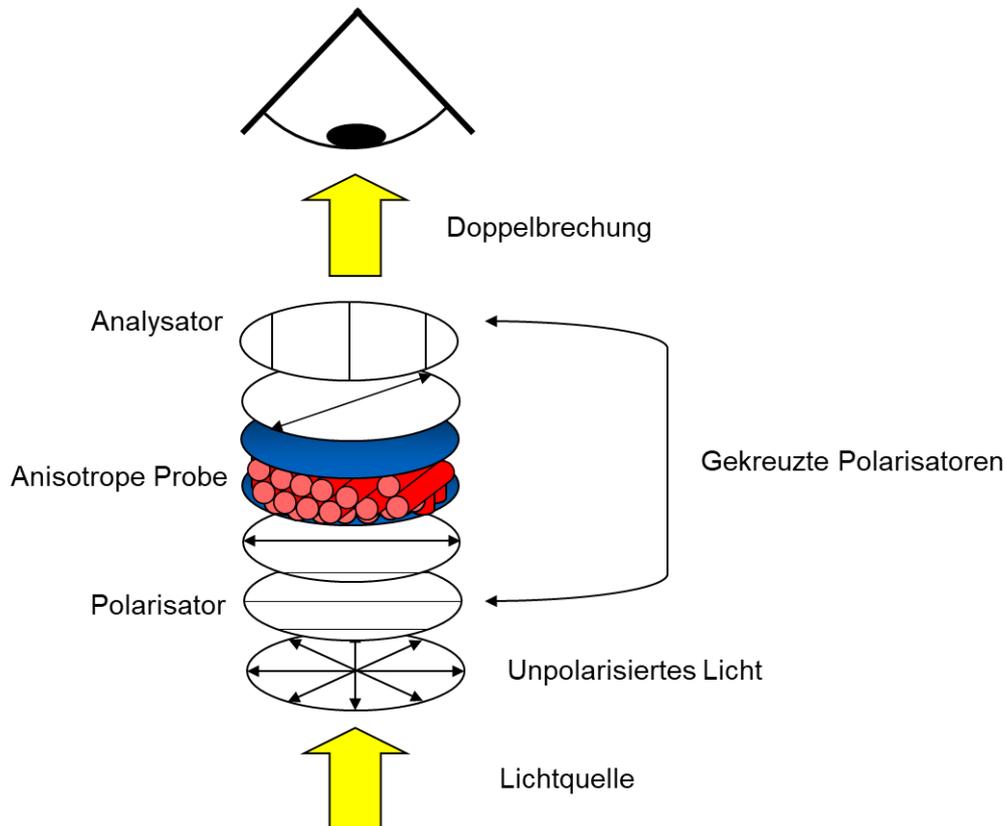


Abbildung 37: Schematische Darstellung eines Polarisationsmikroskops mit einer anisotropen Probe. In Anlehnung an die Literatur^[72].

Dabei befindet sich die Probe zwischen zwei senkrecht zueinander positionierten Polarisatoren, hier Analysator und Polarisator genannt. Nach dem Durchtritt durch den ersten Polarisator, bei dem das unpolarisierte Licht linear polarisiert wird, trifft dieses auf die Substanz. Handelt es sich um eine isotrope Probe, wie z.B. eine Flüssigkeit, so wird die lineare Polarisierung nicht beeinflusst und es kommt zur Auslöschung des Lichtes, da die Lichtstrahlen vom, zum ersten Polarisator senkrecht stehenden Analysator vollständig absorbiert werden. Wird jedoch eine anisotrope Probe, wie in Abbildung 37, in den Strahlengang eingebracht, so folgt aufgrund des doppelbrechenden Charakters der Substanz eine Rotation der Polarisationsebene und somit kann eine Aufhellung beobachtet werden.^[69, 253, 254] Dies trifft für die meisten flüssigkristallinen Phasen zu, eine Ausnahme bildet

beispielsweise eine kubische Phase, eine homogene planare Orientierung parallel zu den Polarisationen oder eine homöotrop geordnete Phase. Diese erscheinen im Polarisationsmikroskop schwarz.

Anisotrope, uniaxiale Materialien besitzen zwei orthogonal zueinander stehende optische Brechungsindices. Entlang einer Achse mit der höchsten Polarisierbarkeit befindet sich der große (langsame Achse) und entlang einer zweiten Achse mit der geringsten Polarisierbarkeit der kleine Brechungsindex (schnelle Achse). Hierbei geben n_{parallel} und $n_{\text{senkrecht}}$ die Brechungsindices von polarisiertem Licht parallel und senkrecht zur Achse höchster Polarisierbarkeit an. Die Doppelbrechung Δn entspricht gemäß Gleichung 5 der Differenz der Brechungsindices.^[69, 254]

$$\Delta n = n_{\text{parallel}} - n_{\text{senkrecht}} = n_a - n_o \quad (5)$$

Dabei entspricht n_a dem außerordentlichen Brechungsindex, n_o dem ordentlichen Brechungsindex.

Ist Δn positiv, so handelt es sich um optisch positiv uniaxiale Materialien, wie z.B. kalamitische Mesogene, da sich diese entlang ihrer langen Molekülachse parallel zum Direktor ausrichten. Ist Δn negativ, so wird von optisch negativen uniaxialen Materialien gesprochen. Ein Beispiel hierfür sind diskotische Mesogene, welche sich normalerweise mit ihrem kleinen Brechungsindex entlang des Direktors ausrichten (Abbildung 38).^[72]

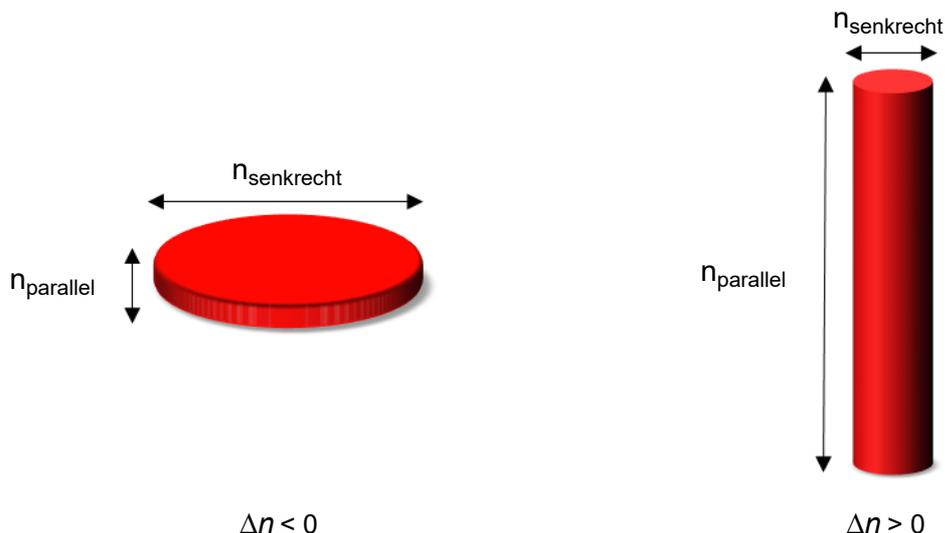


Abbildung 38: Schematische Darstellung der langen und kurzen Achse von Diskoten und Kalamiten. In Anlehnung an die Literatur^[72].

Beim Durchqueren eines anisotropen Mediums wird das einfallende Licht in einen außerordentlichen und einen ordentlichen Strahl geteilt, wobei die Polarisationsebenen der Strahlen senkrecht zueinander orientiert sind. Licht, welches parallel zu einer Achse bzw. dem Direktor \hat{n} polarisiert ist, breitet sich somit in einem anisotropen Medium mit einer anderen

Geschwindigkeit aus als solches, das zur senkrechten Achse parallel polarisiert ist. Der außerordentliche Strahl breitet sich dabei in der Regel parallel zum Direktor, der ordentliche senkrecht hierzu aus. Infolge der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit ergibt sich nach Durchqueren der Probe ein Phasenunterschied, woraus eine elliptische Polarisation des Lichtes resultiert.^[69, 254] Beim Auftreffen auf den Analysator können nur solche Komponenten, deren Schwingungsebene in Richtung des Analysators liegt, passieren, wobei daraufhin Interferenz dieser Komponenten und somit eine Aufhellung beobachtet werden kann. Dadurch können charakteristische Texturen beobachtet werden, mit deren Hilfe erste Informationen über die ausgebildete Mesophase gewonnen werden können.^[255] Typisch für nematische Phasen sind die sogenannten Schlierentexturen (Abbildung 39 A), wohingegen kolumnare Phasen oftmals pseudo fokal-konische sowie Mosaik-Strukturen ausbilden (Abbildung 39 B, C).^[256-258]

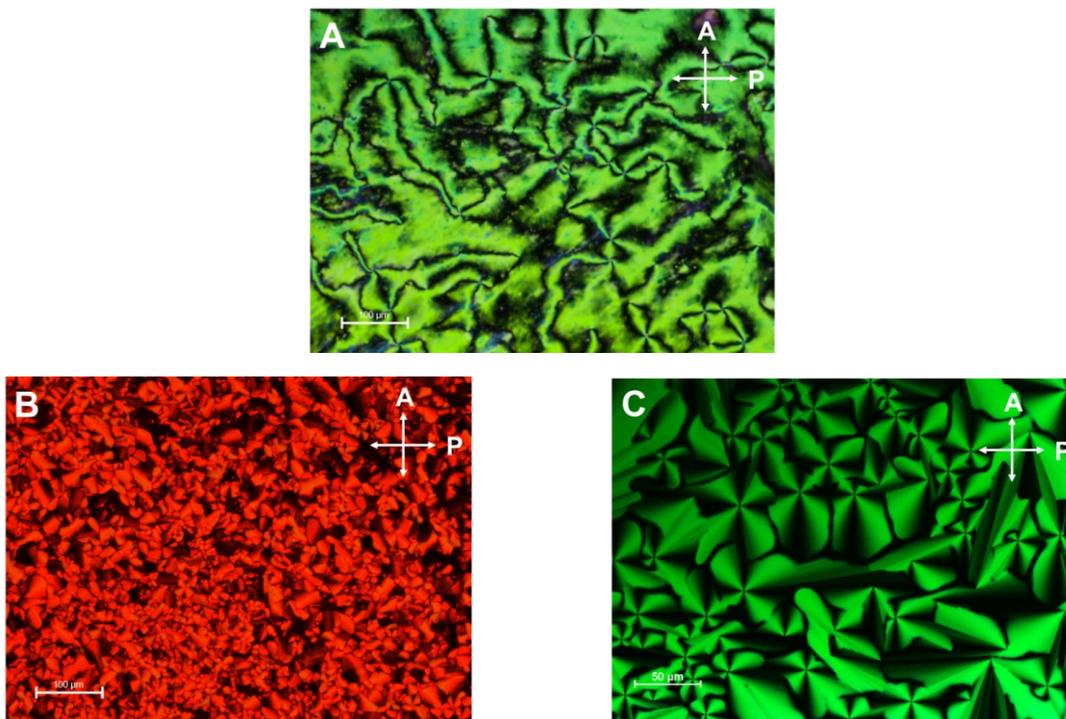


Abbildung 39: Schlierentextur einer nematischen Phase (A), Mosaikstruktur (B) und pseudo fokal-konische Textur (C) einer kolumnaren Mesophase.

Aufgrund der Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Schichtdicke und der jeweiligen Orientierung der Probe können die Texturen unterschiedliche Farben aufweisen. Liegt hingegen eine planare Orientierung parallel zum Polarisator oder eine homöotrope Orientierung vor, so tritt eine Auslöschung des Lichtes auf, das Material erscheint also pseudoisotrop.^[69, 256, 258]

Des Weiteren kann die erfolgreiche Orientierung z.B. nach Scheren einer kolumnaren Phase mit Hilfe eines λ -Kompensators überprüft werden. Dieser wird im 45° -Winkel zu den beiden Polarisatoren in den Strahlengang eingebracht. Material, dessen größte Polarisierbarkeit

parallel zum großen Brechungsindex des λ -Plättchens liegt, erscheint aufgrund der Addition der Brechungsindices und der erhöhten Doppelbrechung nun blau. Nach Rotation der Probe um 90° hingegen liegt die größte Polarisierbarkeit des Materials orthogonal zum großen Brechungsindex des λ -Kompensators, woraufhin das orientierte Material gelb erscheint.^[259] Dies gilt unter der Voraussetzung des Vorliegens einer kolumnaren Phase.

3.2 Differentialkalorimetrie

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) können die Temperaturbereiche flüssigkristalliner Phasen sowie die entsprechenden Übergangsenthalpien studiert werden.^[76]

Hierbei wird die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur der abgewogenen Probe im Vergleich mit einer Referenz bestimmt, wobei ein kontrolliertes Temperatur-Zeit-Programm zur Messung verwendet wird. Die relative Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme des Probenziegels wird im Vergleich mit einem leeren Referenztiegel bestimmt. Der Probe muss dabei, um eine konstante Heizrate gewährleisten zu können, beim Heizvorgang an einem Phasenübergang mehr Wärme zugeführt werden als der Referenz, beim Kühlen entsprechend weniger. In einem Diagramm kann anschließend die Heizflussrate gegen die Temperatur aufgetragen werden, wobei eine Phasenumwandlung durch einen Peak repräsentiert wird.^[69] Die Übergangstemperatur kann anhand des Peak-Onsets bestimmt werden, die entsprechende Enthalpie des Übergangs wird mit Hilfe der Fläche des Peaks berechnet.^[260] Durch die Übergangsenthalpie können zudem Informationen über die Art des Phasenübergangs gewonnen werden. Am Klärpunkt der flüssigkristallinen Phase bzw. bei einem Übergang der flüssigkristallinen Phase in eine andere Mesophase, liegt die Enthalpie typischerweise im Bereich von 0 - 10 kJ·mol⁻¹ und ist damit kleiner als beim Übergang der kristallinen Phase in eine flüssigkristalline, welcher normalerweise Enthalpien von ≥ 10 kJ·mol⁻¹ aufweist.^[253, 256] Diese Werte beziehen sich jedoch in erster Linie auf kleinere Moleküle, bei größeren Mesogenen können die Werte abweichen.

Auch anhand der Hysterese zwischen den entsprechenden Übergängen beim Heizen bzw. Kühlen lassen sich weitere Aussagen treffen. Bei einer Hysterese von weniger als 10 °C handelt es sich in der Regel um Phasenübergänge unterschiedlicher Mesophasen, bei mehr als 10 °C um ein Aufschmelzen bzw. einen Kristallisationsvorgang.^[76]

3.3 Röntgenstreuung

Eine detaillierte Strukturaufklärung flüssigkristalliner Mesophasen kann mit Hilfe der Röntgenstreuung vorgenommen werden. Dabei kommt es zur Streuung der kurzwelligen monochromatischen Röntgenstrahlen (ca. 0.1 nm) an der Elektronenhülle der Atome. Durch konstruktive Interferenz werden detektierbare Röntgenbeugungsmuster generiert. Die Grundlage hierfür stellt die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 6) dar. Diese besagt, dass konstruktive Interferenz zwischen den reflektierten Röntgenstrahlen der benachbarten Netzebenen zustande kommt, wenn der Gangunterschied $2 \cdot d \cdot \sin\theta$ einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge der Röntgenquelle λ entspricht.^[256, 257, 261, 262]

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (6)$$

Hierbei gibt d den Abstand zwischen den Netzebenen und θ den Beugungswinkel des einfallenden Strahls an. Falls die Bragg'sche Gleichung nicht erfüllt ist, so tritt keine Streuintensität auf.^[256, 257, 261, 262]

Abbildung 40 stellt schematisch die Beugung von Röntgenstrahlen an zwei benachbarten Netzebenen dar.^[256, 261]

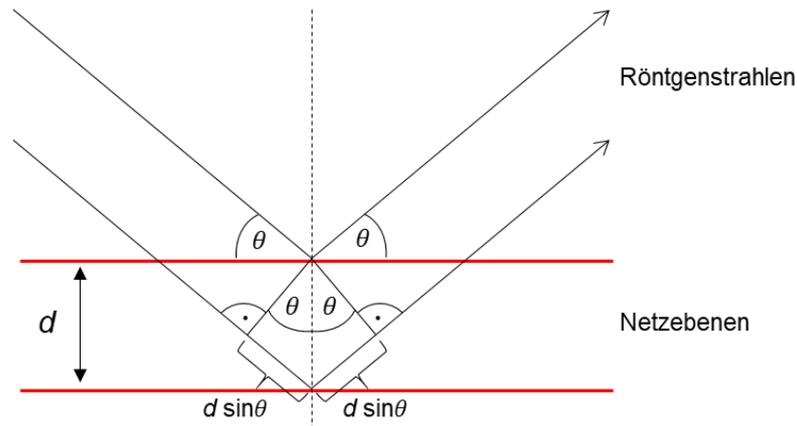


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen. In Anlehnung an die Literatur^[72].

Im Gegensatz zu hochgeordneten Kristallen, bei denen über den gesamten Winkelbereich scharfe Reflexe beobachtet werden können, weisen Flüssigkristalle aufgrund der nur kurzreichweitig auftretenden Positionsordnung neben einigen wenigen scharfen Reflexen im Kleinwinkelbereich eher schwache und diffuse Signale auf. Die Korrelation zwischen zwei Partikeln fällt in diesen Systemen exponentiell mit dem Abstand ab, wobei die Korrelationslänge L mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 7) aus der Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)$ des Signals bestimmt werden kann.^[6, 256, 261]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

Hierbei steht K für den Scherrer-Formfaktor, welcher typischerweise im Bereich von 1 liegt. Für sphärische Partikel kann ein Wert von 0.9 angenommen werden.^[6, 69, 263, 264]

Bei Röntgenbeugungsexperimenten an flüssigkristallinen Mesophasen wird zwischen nicht-orientierten Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 41) sowie orientierten Faserdiffraktogrammen (Abbildung 42) unterschieden.^[256] Da in dieser Arbeit nur kolumnare Phasen betrachtet werden, liegt der Fokus der folgenden Erläuterungen auf der Strukturaufklärung kolumnarer Mesophasen.

Bei einem Pulverdiffraktogramm, bei dem alle Orientierungen zufälligerweise zu gleichen Anteilen verteilt sind, werden die einzelnen Reflexe nur als Ringe erhalten (Abbildung 41).^[256, 257, 261]

Diffraktogramme, welche durch Röntgenuntersuchungen an orientierten Fasern (Abbildung 42) erhalten werden, sind aussagekräftiger, wobei, je nach ein-, zwei-, oder dreidimensionaler Ordnung, definierte Reflexe auf dem Äquator und dem Meridian beobachtet werden können. Mit Hilfe der Signale auf dem Äquator im Kleinwinkelbereich (Abbildung 42 b) lassen sich Informationen über das zweidimensionale Gitter einer kolumnaren Phase gewinnen. Liegt eine dreidimensionale Korrelation entlang der Kolumne vor, können diffuse Signale entlang des Meridians bzw. rechts und links davon beobachtet werden (Abbildung 42 c). Das breite Signal (Abbildung 41 a, Abbildung 42 a) im Weitwinkelbereich, welches auch bei einem Pulverdiffraktogramm erhalten wird, wird als Halo bezeichnet und entspricht dem mittleren Kettenabstand, welcher typischerweise im Bereich von 4.5 Å liegt. Treten zusätzliche Intensitätsmaxima auf dem Meridian (Abbildung 42 d) auf, so korrelieren diese mit dem durchschnittlichen intrakolumnaren Molekülabstand der Diskoten im Bereich von 3-4 Å, welcher sich oftmals auf π - π -Wechselwirkungen zurückführen lässt.^[256, 257, 261, 262] Liegt eine Aufspaltung dieses Signals in der Flüssigkristallphase vor, deutet dies auf eine Neigung der Moleküle gegenüber der Kolumnenachse hin, wobei der Neigungswinkel dem Winkel zwischen dem entsprechenden Maximum und dem Meridian entspricht.^[69]

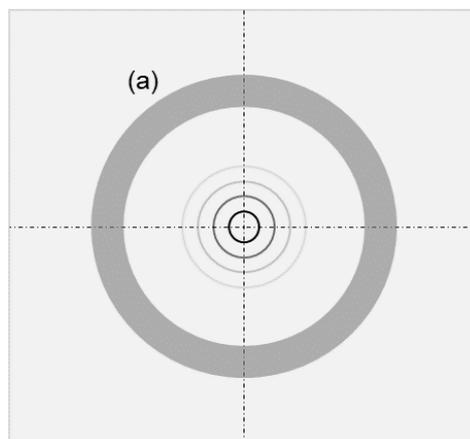


Abbildung 41: Schematische Darstellung eines Pulverdiffraktogramms mit markiertem Halo (a).

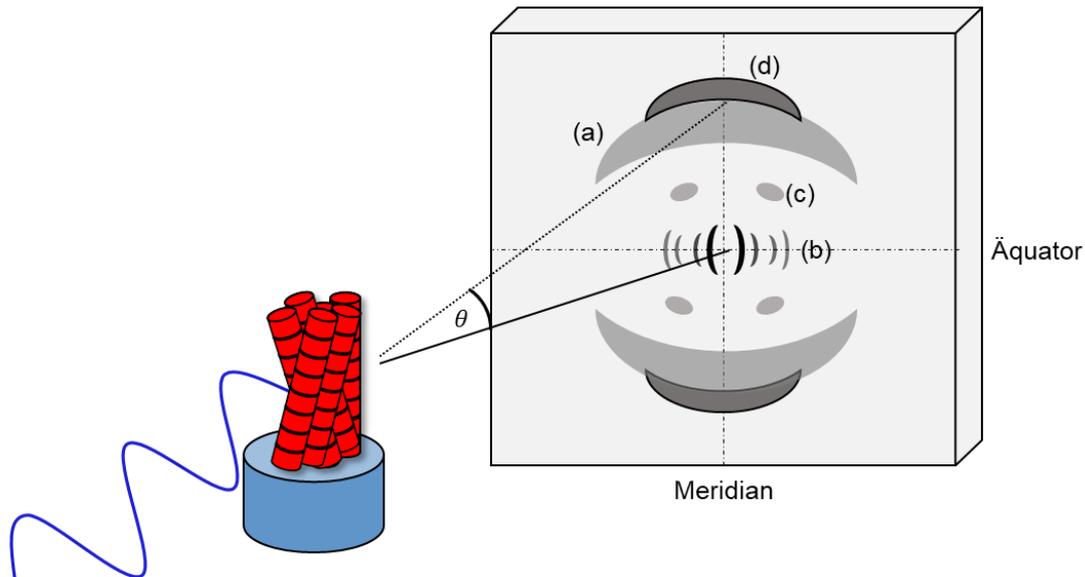


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Röntgenmessung einer orientierten Faser und eines Diffraktogramms mit Kennzeichnung der relevanten Signale. In Anlehnung an die Literatur^[72].

Orientierte Fasern können mittels Extrusion gewonnen werden (Abbildung 43). Hierzu wird die Substanz zunächst in einen kleinen verschraubbaren Vorratszylinder (E) gefüllt. Dieser wird mit der Düse (F) verschraubt. In einem Heizblock (A) wird der komplette, gefüllte Miniextruder (B) geheizt und die Substanz in der Regel in die flüssigkristalline Phase gebracht, anschließend wird mit einem kleinen Pistill (C) die LC-Probe durch die Düse (Durchmesser 0.7 mm) gedrückt. Der erhaltene Faden (D) an der Unterseite wird abrupt auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei die kolumnare Struktur und die Orientierung der Kolumnen entlang der Faserrichtung zumindest teilweise erhalten bleibt.^[257, 262]

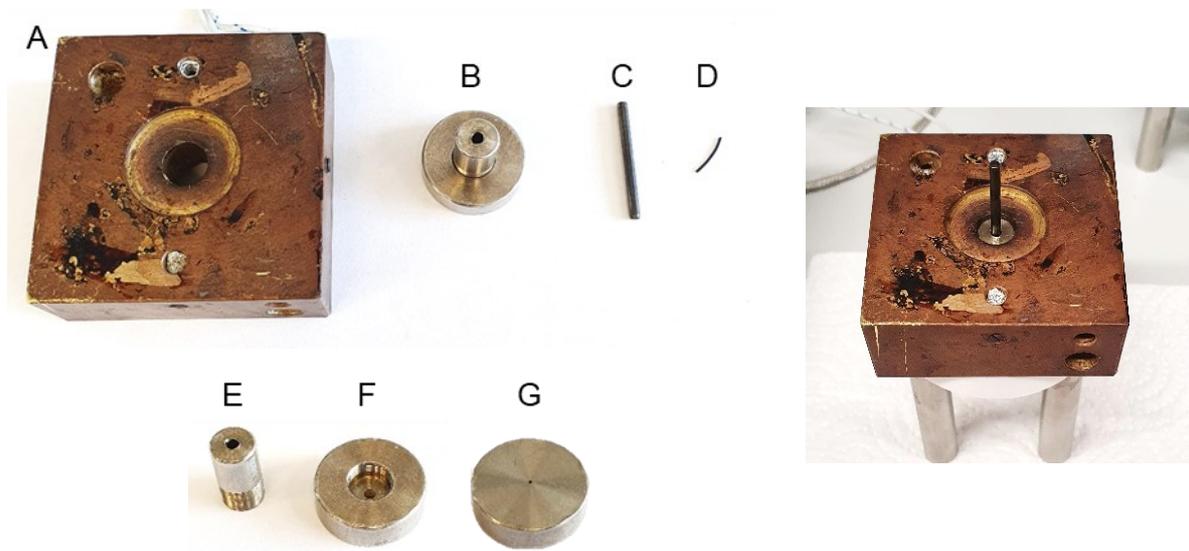


Abbildung 43: Übersicht über die Einzelteile, welche für die Extrusion benötigt werden (links) mit Beispiel eines extrudierten Fadens und zusammengebauter Extruder im Heitzisch (rechts) mit Heizblock (A), Extruder (B), Pistill (C), Extrudierter Faden (D), Extrudervorratszylinder (E) sowie Ober- und Unterseite des Düsenblocks des auseinandergebauten Extruders (F, G).

Für die Strukturanalyse kann auf unterschiedliche Aufbauten des Röntgengeräts zurückgegriffen werden. Mit Hilfe von WAXS-Messungen (Weitwinkel-Röntgenstreuung) bei einem Proben-Detektor-Abstand von 13 cm bzw. 28 cm lässt sich ein relativ großer Winkelbereich bis $2\theta = 23.4^\circ$ bzw. 11.6° untersuchen. Für die exakte Analyse des Kleinwinkelbereichs hingegen bieten sich MAXS- bzw. SAXS-Messungen (Mittel- bzw. Kleinwinkelröntgenstreuung) an, wobei hier der Proben-Detektor-Abstand 67 cm bzw. 107 cm beträgt. Des Weiteren kann der Detektor bei einem Abstand von 21 cm gekippt werden, wodurch auch das Signal für den π - π -Abstand bzw. den Kern-Kern-Abstand detektiert werden kann.^[76]

Die Streuebenen einer zweidimensional geordneten Phase werden durch die Miller'schen Indices h und k beschrieben. Die zugehörigen Reflexe werden als hk -Reflexe indiziert. Tritt zusätzlich eine dreidimensionale Ordnung auf, so wird eine h -, k -, l -Indizierung verwendet. Unter Zuhilfenahme der ursprünglichen sowie der quadratischen Bragg'schen Gleichungen (siehe Gleichung 8 für ein hexagonales und Gleichung 9 für ein orthorhombisches Gitter) können die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente ausgewertet werden.^[253]

$$\text{hexagonales Gitter} \quad \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (8)$$

$$\text{orthorhombisches Gitter} \quad \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (9)$$

Dabei entsprechen h , k und l den Miller'schen Indices, a dem Zellparameter, also dem Abstand zweier Kolumnen, λ der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ dem Beugungswinkel. Mit Hilfe der quadratischen Bragg'schen Gleichungen kann somit ein Zusammenhang zwischen dem Abstand der Netzebenen in unterschiedlichen Kristallsystemen hergestellt werden. Der Netzebenenabstand d_{hk} in einem hexagonalen Gitter ergibt sich durch Gleichung 10.^[69, 257, 261, 262]

$$d_{hk} = \frac{2}{\sqrt{3}a} \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \quad (10)$$

Für eine hexagonale Phase werden somit Reflexe im reziproken Abstandsverhältnis von $d_{10} : d_{11} : d_{20} : d_{21} : d_{31} = 1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$ erhalten.

Des Weiteren kann durch Einführen von sterisch anspruchsvollen Molekülbausteinen, wie beispielsweise von Fullerenen, die Ausbildung einer dreidimensionalen helikalen Anordnung entlang der Kolumne induziert werden. Diese lässt sich an Signalen entlang des Meridians bzw. links und rechts des Meridians erkennen (Abbildung 42 (c), Abbildung 44 (c)). Sie sind häufig sehr breit und gering in der Intensität, die Ordnung entlang der Kolumne ist somit gering,

d. h. die Korrelationslänge ist klein. Der meridionale Abstand d_{00l} dieser Schichtebene kann mit Hilfe der Gleichungen 11 und 12 berechnet werden.

$$2\theta_{00l} = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) 2\theta_d \quad (11)$$

$$d_{00l} = \frac{\lambda/2}{\sin\left(\frac{\theta_{00l}}{2}\right)} \quad (12)$$

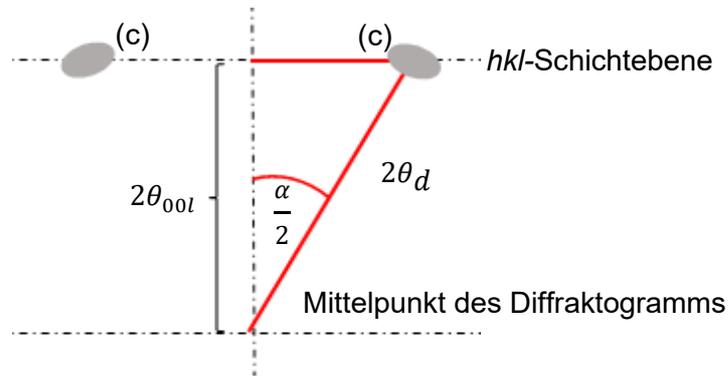


Abbildung 44: Schematische Darstellung der diffusen nebenmeridionalen Reflexe mit den entsprechenden Parametern. In Anlehnung an die Literatur^[69].

Durch Multiplikation mit dem entsprechenden l -Wert kann ein c -Parameter berechnet werden. Dieser entspricht der Periodizität entlang der Kolumnenachse innerhalb der Struktur, welche z.B. der Ganghöhe einer Helix entspricht.^[6, 69] Handelt es sich beispielsweise um eine Vierfachhelix, so sollte die stärkste Intensität der nebenmeridionalen Reflexe auf der $hk4$ -Schichtebene zu finden sein, der entsprechende Parameter muss somit mit dem Faktor 4 multipliziert werden.

Im Fall einer Fullerenhelix lässt sich zudem der Abstand der Fullerene r_{Helix} vom Zentrum der Kolumne berechnen, wobei zur Berechnung von einer idealen Fullerenhelix ausgegangen wird. Abbildung 45 stellt hierbei zwei benachbarte Fullerene einer Helix dar, wobei die Mittelpunkte diese $2r_{vdW} = 10.3 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind.

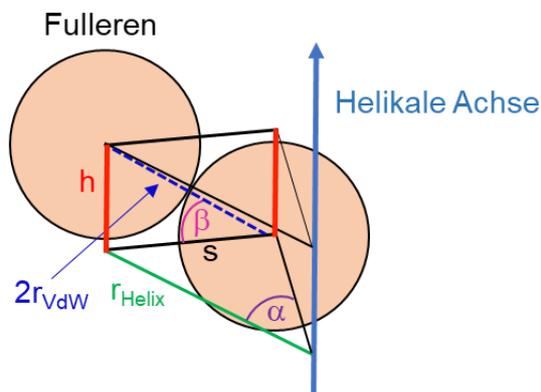


Abbildung 45: Schematische Darstellung von zwei Fullerenen in einer idealen Helix mit Kennzeichnung der relevanten Größen. In Anlehnung an die Literatur^[126].

Der Abstand der Fullerene vom Zentrum der Kolumne r_{Helix} (Gleichung 13 - 17) lässt sich nun wie folgt berechnen, wobei diesen Berechnungen dabei der experimentelle c -Parameter und die Dichte ρ zugrunde liegt. Mit Hilfe dieser Größen lässt sich entsprechend Kapitel 3.5 die Gesamtzahl der Moleküle Z in der Zelle berechnen.

$$r_{Helix} = \frac{s}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (13)$$

$$s = 2r_{vdW} \cdot \cos(\beta) \quad (14)$$

$$\alpha = 360^\circ/N \quad (15)$$

$$\beta = \arcsin\left(\frac{c}{N \cdot 2r_{vdW}}\right) \quad (16)$$

$$h = 2r_{vdW} \cdot \sin(\beta) = c/N \quad (17)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Fullerene in einem helikalen Strang und ergibt sich je nach Art der Helix aus der Gesamtanzahl der Moleküle Z . Die restlichen Größen können der Abbildung 45 entnommen werden, wobei h dem translationalen axialen Abstand der Fullerenwiederholungseinheiten entspricht.^[126]

3.4 Dichtemessungen mit Hilfe der Auftriebsmethode

Die Dichte der flüssigkristallinen Endstufen ($>1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) wurde mit Hilfe der Auftriebsmethode bestimmt.^[265] Die eingesetzten Salze wurden bei 140°C im Hochvakuum ($1\cdot 10^{-3} \text{ bar}$) getrocknet und alle verwendeten Lösungen im Ultraschallbad entgast.

Zunächst wurde ein kleiner Teil einer extrudierten Faser in einem verschlossenen Gefäß mit destilliertem Wasser versetzt. Je nach Dichte ($\rho_{\text{exp}} = 1.0\text{-}1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} : \text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\rho_{\text{exp}} = 1.0\text{-}1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} : \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$) wurde die entsprechende Salzlösung langsam zugegeben, wobei auf eine effiziente Durchmischung geachtet wurde. Begann die Probe nun zu schweben (Abbildung 46), konnte der Gewichtsanteil des Salzes bestimmt und die Dichte anhand der Literatur^[266] berechnet werden. Zur Bestimmung eines Mittelwerts wurden die Messungen jeweils mehrmals durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass die so experimentell bestimmten Dichten nur einen minimalen Wert darstellen, da diese Methode auf der Annahme beruht, dass die Proben frei von Lufteinschlüssen sind. Hierfür gibt es allerdings, insbesondere bei Verbindungen, die nicht in der isotropen Phase entgast werden können, keine Sicherheit. Bei Substanzen mit niedrigen Klärpunkten und hoher thermischer Stabilität kann das Material für eine längere Zeit in die isotrope Phase geheizt werden, wodurch alle Lufteinschlüsse eliminiert werden sollten.^[265]



Abbildung 46: Beispielbilder für die Ermittlung der Dichte mit Hilfe der Auftriebsmethode mit Ansicht auf das gesamte Gefäß (links) und Vergrößerung eines schwebenden Fadens (rechts).

Insbesondere zur Bestimmung der Dichte von Zielmolekülen, die eine Dichte kleiner als $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufwiesen, wurde ein Pyknometer benutzt. Hierzu wurden eine Lösung aus Methanol und Wasser hergestellt, sodass der Faden, analog zur Auftriebsmethode, schwebte. Die Massen des leeren (m_1), des mit Wasser gefüllten (m_2) sowie des mit der entsprechenden Lösung (m_3) gefüllten Pyknometers wurde bestimmt. Entsprechend Gleichung 18 konnte die Dichte der Lösung ρ_L und somit des Fadens bestimmt werden, wobei ρ_w der Dichte des Wassers^[267] entspricht.

$$\rho_L = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \rho_w \quad (18)$$

3.5 Modellierung von Mesophasen

Mit Hilfe der durch Auswertung der Röntgendaten erhaltenen Zellparameter können Modelle der flüssigkristallinen Phasen erstellt werden. Die Querschnittsfläche A von kolumnaren Phasen kann mit Hilfe des a -Parameters (hexagonale Phase) sowie des a - und b -Parameters (rechtwinklige Phase) berechnet werden. Die Höhe h der Elementarzelle, welche bei zweidimensionalen Phasen dem mittleren Molekülabstand entlang der Kolumne und bei einer dreidimensionalen Korrelation in der Regel dem c -Parameter entspricht, ermöglicht zudem die Berechnung des entsprechenden Zellvolumens V (Gleichung 19, 20).^[69]

$$\text{Hexagonale Phase} \quad V = a^2 \cdot \sin(60^\circ) \cdot h \quad (19)$$

$$\text{Rechtwinklige Phase} \quad V = a \cdot b \cdot h \quad (20)$$

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Dichte ρ_{exp} sowie dem berechneten Volumen V kann nun die Anzahl an Molekülen Z in einem Abschnitt der Kolumne durch Umstellen der Gleichung 21.1 bestimmt werden (Gleichung 21.2).

$$V = \frac{M \cdot Z}{\rho_{\text{exp}} \cdot N_A} \quad (21.1)$$

$$Z = \frac{\rho_{\text{exp}} \cdot N_A \cdot V}{M} \quad (21.2)$$

Hierbei gibt M die molare Masse des Moleküls an, N_A ist die Avogadrokonstante.

Durch Umstellen der Gleichung 21.1 lässt sich zudem auch die auf Basis der Röntgenparameter theoretische Dichte ρ_{theo} bestimmen, die im Idealfall mit der experimentellen Dichte übereinstimmt (Gleichung 22).

$$\rho_{\text{theo}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A} \quad (22)$$

In dieser Betrachtung gibt es in der Regel zwei Parameter, die mit einem größeren Fehler behaftet sind, die Höhe der Zelle h bzw. c und die Dichte. Folglich sind die Parameter Z und h nicht genau bekannt. In der Regel wird versucht bei bekannter Dichte und unbekannter Zellhöhe c letztere so anzupassen, dass ein ganzes Vielfaches eines Moleküls die Zelle füllt. Ist c jedoch aus dem Röntgenexperiment bekannt, so ist es möglich, dass die aus einem ganzen Vielfachen des Moleküls Z berechnete theoretische Dichte nicht mit der experimentellen Dichte übereinstimmt. Aufgrund der experimentellen Probleme bei der Bestimmung der Dichte sollte letztere immer höher sein. Alternativ kann man zu Vergleichszwecken von verschiedenen Materialien auch eine beliebige Höhe h festlegen und die Zahl der Moleküle in dieser Wiederholungseinheit berechnen. Dies kann Anhaltspunkte zu Strukturänderungen liefern. Typischerweise wird als Höhe der Wiederholungseinheit der π - π -Abstand oder der Abstand von Kohlenwasserstoffen gewählt. Ist in einer solchen Zelle die Zahl der Moleküle ungefähr zwei, dann bedeutet das in einer hexagonalen Symmetrie, dass die kolumnare Wiederholungseinheit aus zwei Molekülen besteht. Für eine rechteckige Zelle, in der zwei Spalten die Zellen aufbauen, bildet jeweils ein Einzelmolekül die Spalte.^[69]

Die Modellierung der Mesophasen wurde mit dem Programm *Materials Studio* von der Firma *Accelrys* durchgeführt. Zum Aufbau der Elementarzelle wurden die entsprechenden Röntgendaten verwendet. Die Moleküle wurden so positioniert, dass eine effiziente Raumfüllung sowie die Nanosegregation der inkompatiblen Bestandteile der Mesogene gegeben war. Zur Geometrieoptimierung wurde das Modul „Forcite Plus (2017R2)“ mit dem

Kraftfeld „COMPASSII“ verwendet, wobei mit Hilfe der Funktion „Anneal“ Heiz- und Kühlvorgänge simuliert werden konnten. Hierdurch war auch die Überwindung von größeren Energiebarrieren bei der Anordnung der Mesogene möglich. Mit Hilfe der atombasierten- sowie der Ewald-Summierungsmethode wurde die Struktur solange geometrieoptimiert, bis stark negative, nicht kovalente Wechselwirkungen, d. h. Van-der-Waals- sowie elektrostatische Wechselwirkungen erhalten wurden. Dies zeigt, dass eine solche Packung der Moleküle in der kondensierten Phase einen Energiegewinn erzielt und prinzipiell eine mögliche Struktur darstellt, die möglichst alle experimentellen Beobachtungen erklären sollte. Auf Basis eines solchen Modells (Proteindatabank-file) kann nachfolgend mit dem Programm *Clearer* ein Röntgendiffraktogramm der orientierten Faser simuliert werden. Eine größtmögliche Übereinstimmung mit dem experimentellen Diffraktogramm bestätigt in der Regel die Modellvorstellung.^[69]

4. Syntheseplanung

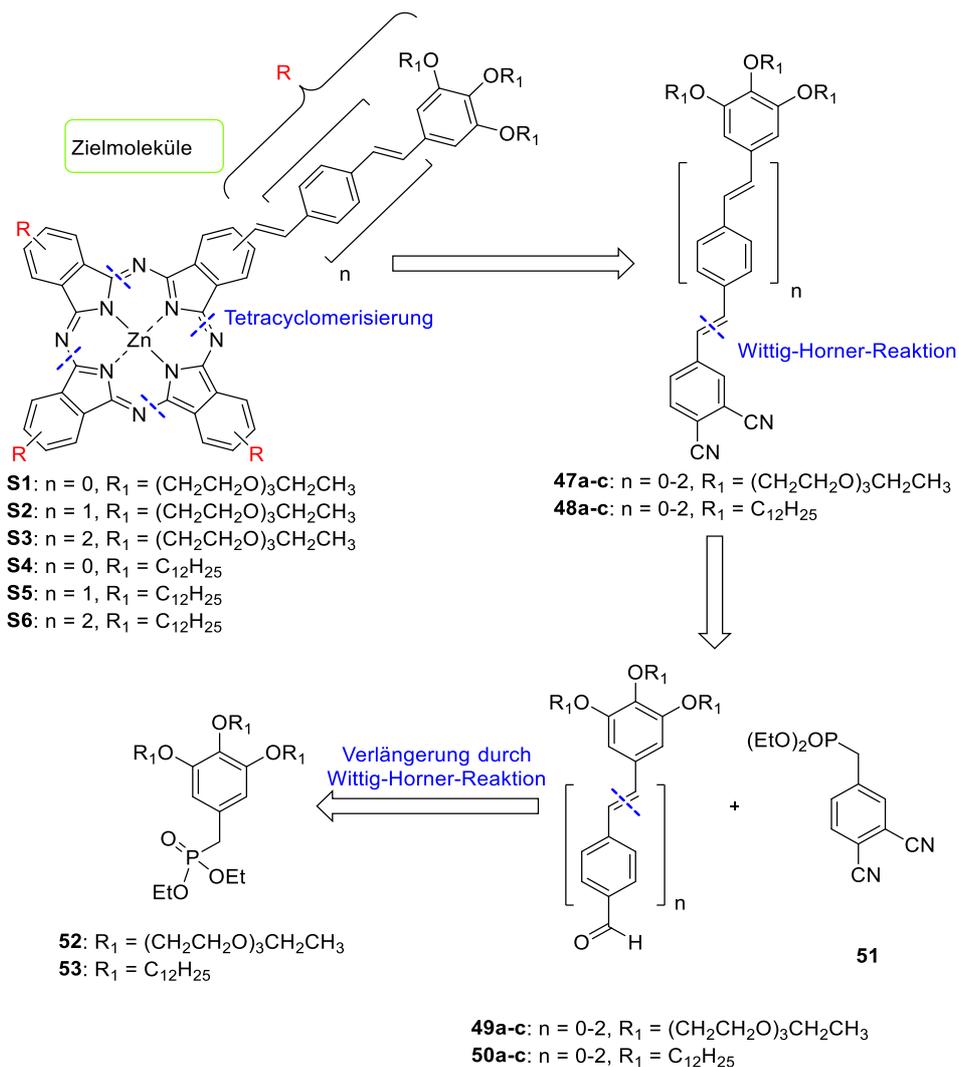
Die Synthese von Sternmesogenen kann über eine divergente oder eine konvergente Syntheseroute erfolgen. Bei der divergenten Route wird das Mesogen ausgehend vom Kern aus aufgebaut, wohingegen bei der konvergenten Synthese die Arme und der Kern zunächst separat synthetisiert und erst im letzten Schritt zum Sternmesogen zusammengefügt werden.^[49]

Phthalocyanine sind ohne Substituenten kaum löslich, so dass die divergente Syntheseroute für diese Klasse der Materialien nicht in Frage kommt. Daher wird in der Literatur häufig eine konvergente Route gewählt, in der das entsprechende Phthalonitril zuvor substituiert wird, um in einem letzten Schritt die Tetracyclomerisierung durchzuführen.^[157, 268]

4.1 Syntheseplanung der Stilbensterne

Theoretisch sind zwei unterschiedliche konvergente Routen denkbar. Zum einen können die Arme erst vollständig synthetisiert werden, wobei die Tetracyclomerisierung im letzten Schritt stattfindet. Der einzige Nachteil an dieser Route, die sich bereits zur Synthese von Phthalocyanin-Sternmesogenen bewährt hat, ist, dass sich die Ausbeuten dieser abschließenden Reaktion in der Regel auf 20 % - 40 % belaufen, was in erster Linie im Hinblick auf die mehrstufige Synthese der Arme problematisch ist. Zum anderen kann bei einer zweiten konvergenten Route im ersten Schritt ein funktionalisierter Phthalocyanin-Kern synthetisiert und anschließend die Arme in C-C-Knüpfungsreaktionen eingeführt werden. Es konnte allerdings bereits gezeigt werden, dass ausgehend vom Tetraaldehyd des Phthalocyanins keine Horner-Wittig-Reaktion möglich ist, der Tetraphosphonat-Kern ist hingegen nicht löslich, weshalb in der hier vorliegenden Arbeit ausschließlich die erste konvergente Route genutzt wird.^[56, 269]

Im Rahmen der Masterarbeit^[56] wurden so bereits geringe Mengen der unsubstituierten Phthalocyanin-Sternmesogene **S1-S3** in akzeptablen Ausbeuten präpariert. Des Weiteren sollen ebenfalls die Phthalocyanine **S4-S6**, die in der Peripherie mit lateralen aliphatischen Ketten dekoriert sind, synthetisiert werden, wobei die Verbindung **S4** bereits in der Masterarbeit dargestellt werden konnte (Schema 1). Die Synthese der Zielmoleküle wird im Folgenden retrosynthetisch betrachtet.

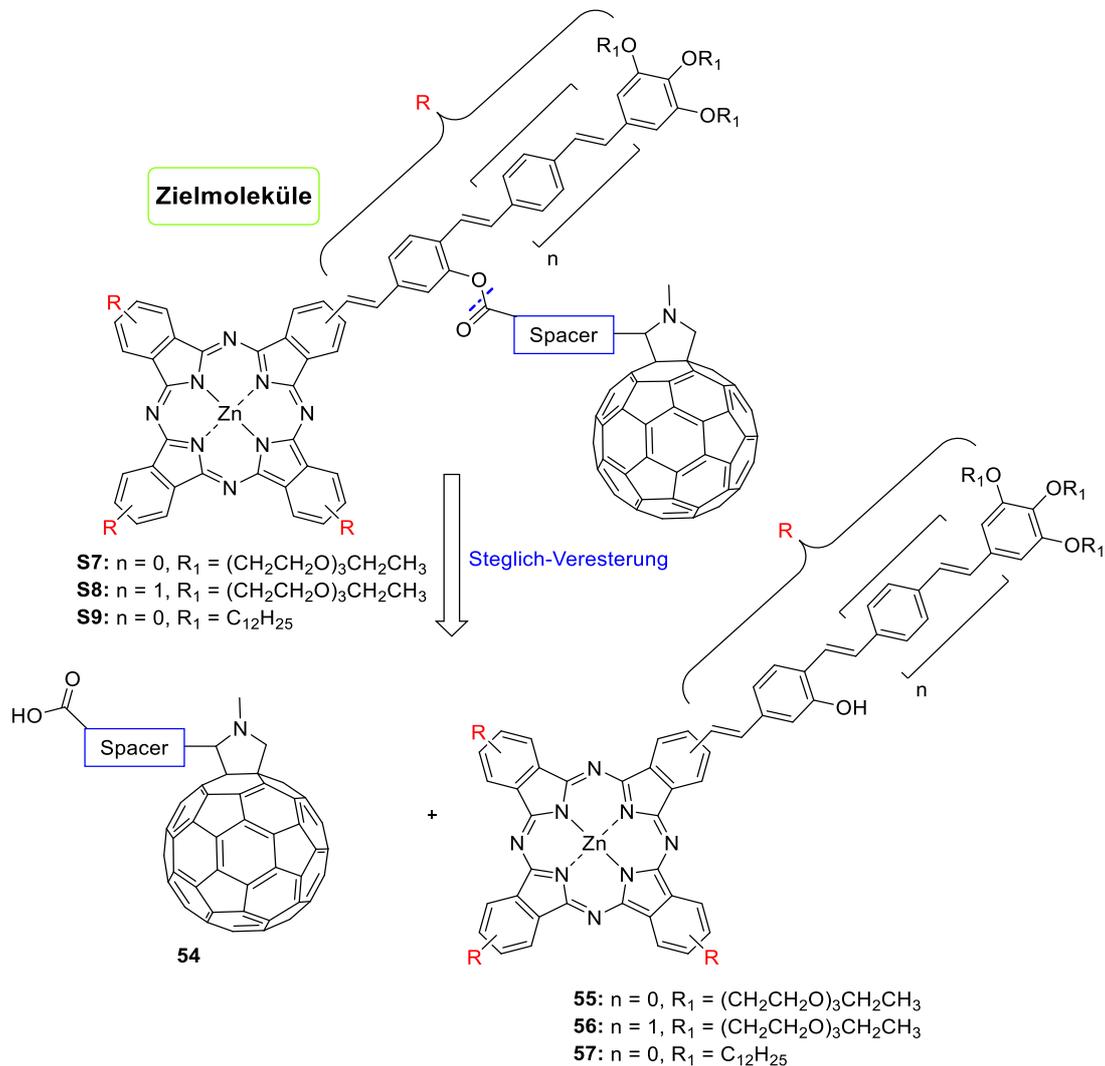


Schema 1: Retrosynthese der Zielmoleküle **S1-S6**.

Ausgehend von der entsprechenden Kopfgruppe **52** bzw. **53** können die verlängerten Arme **49a-c** und **50a-c** in Wittig-Horner-Synthesen dargestellt werden. Diese Aldehyde werden im nächsten Syntheseschritt ebenfalls in einer solchen C-C-Knüpfungsreaktion mit dem Kernvorläufer **51** verlängert, wodurch die Dicyanoverbindungen **47a-c** und **48a-c** entstehen. Den abschließenden Syntheseschritt bildet nun die Tetracyclomerisierung in Anwesenheit des Zinksalzes, wodurch die Zielmoleküle **S1-S6** erhalten werden können.

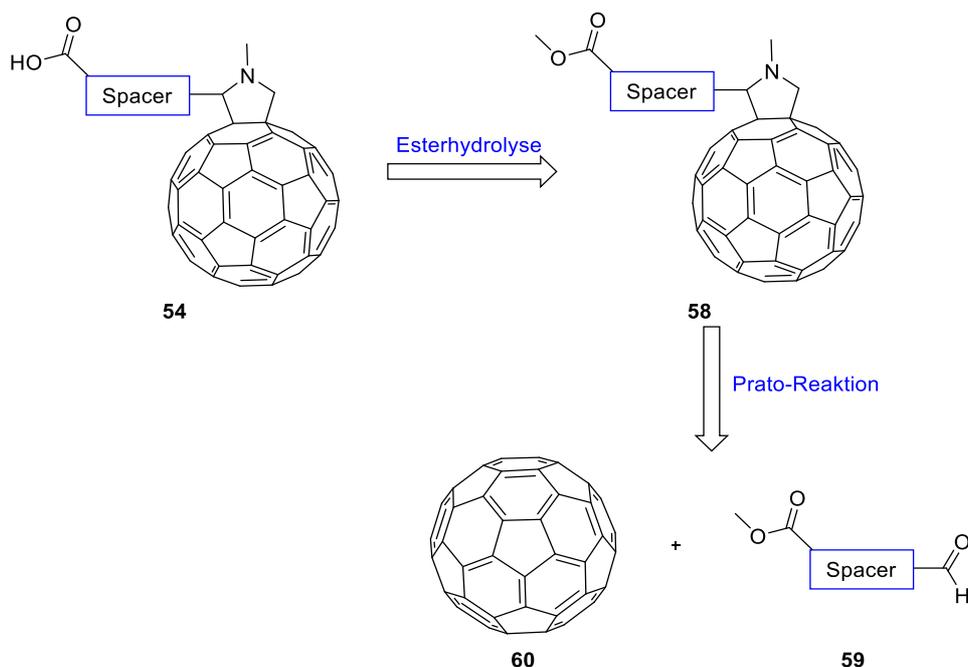
Die Syntheseplanung der fullerensubstituierten Derivate ist dabei an die Literatur angelehnt (Schema 2).^[53] Zur Einführung des Fullerenespacers **54** wird auf eine Steglich-Veresterung, welche unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur ablaufen kann, zurückgegriffen, wobei sich die Säure am Fullerenespaicer und der Alkohol an den Armen befindet. Des Weiteren muss die Reihenfolge der Syntheseschritte beachtet werden, da bekannt ist, dass Fullerene leicht mit Nucleophilen, wie mit den in der Wittig-Horner-Reaktion gebildeten Phosphor-Yliden, reagieren.^[270] In dieser Synthese könnte also das Fulleren entweder in den funktionalisierten Armbaustein oder in das Phthalocyanin eingebracht werden. Da die abschließende Tetracyclomerisierung bei sehr hohen Temperaturen (ca. 140 °C) im basischen Milieu abläuft,

ist eine Spaltung des Esters in diesem Schritt jedoch wahrscheinlich, weshalb erst im letzten Schritt die Fullerene eingeführt werden (Schema 2).



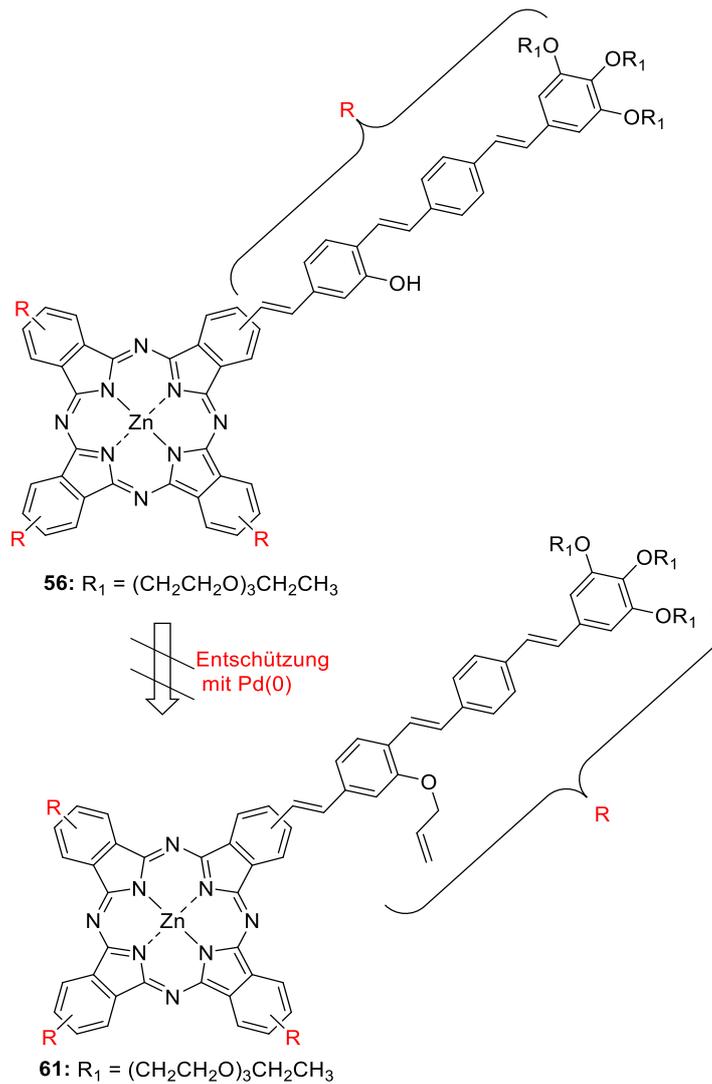
Schema 2: Retrosynthese der sterisch überfrachteten Zielmoleküle **S7-S9**.

Die Retrosynthese des Fullerenespacers **54** ist in Schema 3 dargestellt. Zunächst wird C_{60} (**60**) mit einem aliphatischen Aldehyd **59** in einer Prato-Reaktion umgesetzt. Der Aldehyd ist über eine flexible Kette, die später die Funktion des Abstandshalters übernimmt, mit einem Ester verknüpft, welcher im abschließenden Schritt hydrolysiert wird. Die erhaltene Säure **54** kann nun in einer Steglich-Veresterung mit dem funktionalisierten Phthalocyanin umgesetzt werden.



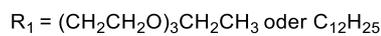
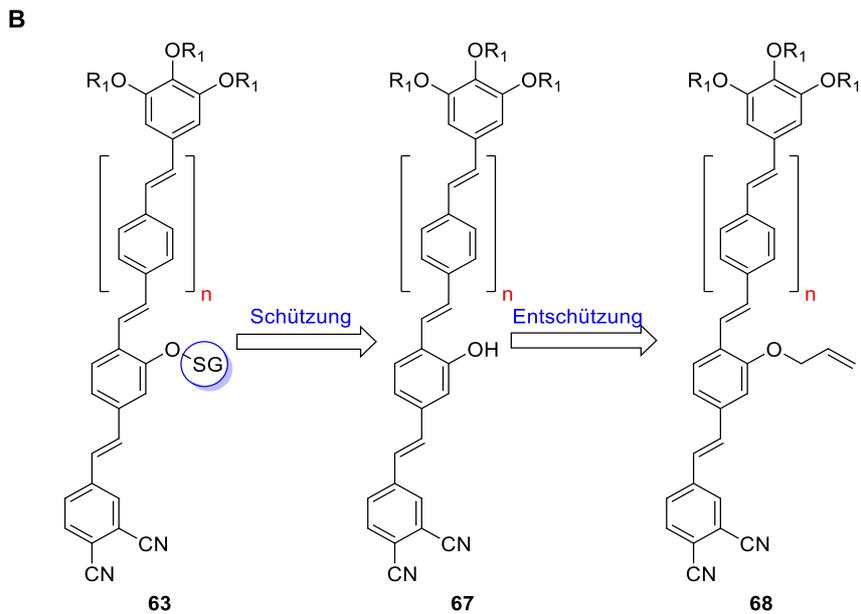
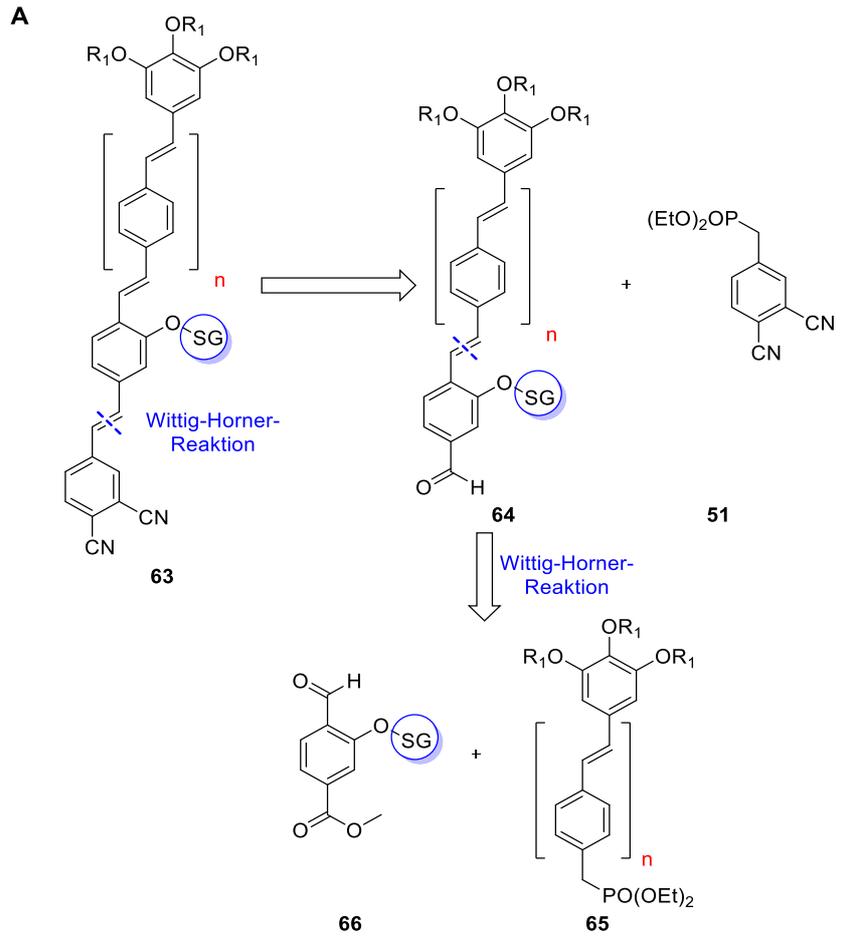
Schema 3: Retrosynthese des Fullerenespacers **54**.

Über die gesamte Synthese muss, um eventuelle Nebenreaktionen zu vermeiden, die Hydroxylgruppe im Arm des Phthalocyanins geschützt werden. In der Masterarbeit konnte bereits das allylgeschützte Phthalocyanin **61** erfolgreich synthetisiert werden, wobei die Synthese dieser Verbindung analog zu Schema 5 A verlief (SG = Allyl). Jedoch hat sich gezeigt, dass die Allylgruppen im Phthalocyanin **61** trotz verlängerter Reaktionszeiten und höherer Temperaturen nicht vollständig abgespalten werden konnten, weshalb das Zielmolekül nicht synthetisiert werden konnte (Schema 4).^[56] Dies wurde mit einer möglichen Komplexbildung des Phthalocyanins mit dem Palladium-Katalysator begründet.



Schema 4: Fehlgeschlagene Entschützung der Verbindung **61**.

Somit soll nun eine basenstabile Schutzgruppe (SG) gesucht werden, die während der Tetracyclomerisierung stabil bleibt und im vorletzten Schritt einfach abgespaltet werden kann (Schema 5).



Schema 5: Retrosynthetische Betrachtung zweier möglicher Synthesewege des geschützten Phthalocyanins **62**.

Schema 5 zeigt zwei Möglichkeiten zur Synthese dieses geschützten Phthalocyanins. Entweder wird die alternative Schutzgruppe (SG) direkt in die geschützte

Verlängerungseinheit **66** eingeführt und muss somit im gesamten Syntheseverlauf erhalten bleiben (Schema 5 A).

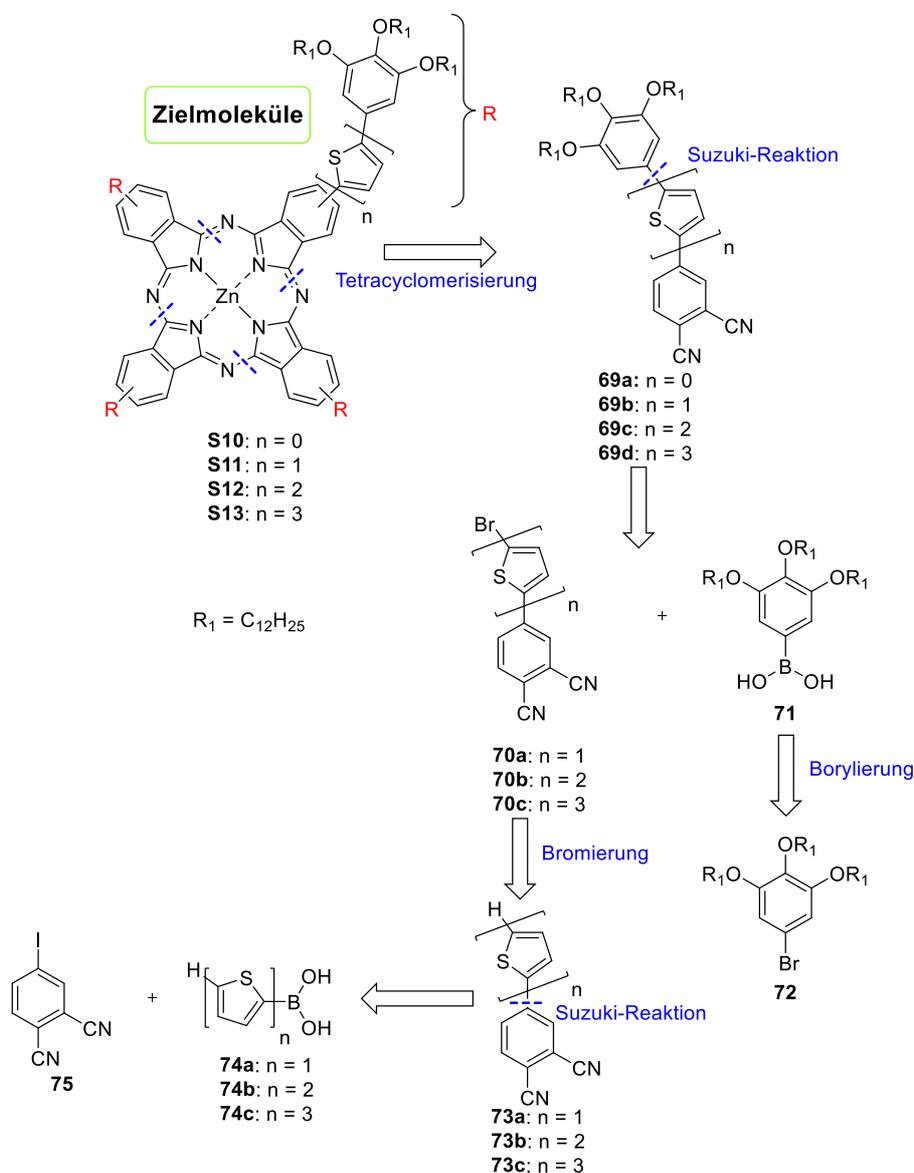
Oder der Arm **68**, welcher allylgeschützt analog zu Route A zugänglich ist, wird zunächst synthetisiert, daraufhin zur Verbindung **67** entschützt und mit der alternativen Schutzgruppe, welche nur noch während der abschließenden Tetracyclomerisierung stabil bleiben muss, geschützt (Schema 5 B).

Bei Option A muss sichergestellt werden, dass die Schutzgruppe auch unter allen anderen Reaktionsbedingungen während der gesamten Synthese stabil bleibt. Bei dieser Route wird zunächst der geschützte Verlängerungsbaustein **66** in einer Wittig-Horner-Reaktion mit Verbindung **65** umgesetzt, wodurch die verlängerten Armbausteine **64** erhalten werden. Diese können nun mit dem literaturbekannten Kernvorläufer **51** umgesetzt werden, woraufhin die entsprechenden Arme **63** erhalten werden. Bei dem alternativen Syntheseweg, also Option B, sind dagegen zwei zusätzliche Schritte der Umschätzung notwendig, welche zu Ausbeuteverlusten führen. Von Vorteil ist hier jedoch, dass in der Masterarbeit gezeigt werden konnte, dass dieser allylgeschützte finale Arm **68** definitiv synthetisch zugänglich ist.^[56]

4.2 Syntheseplanung der Thiophensterne

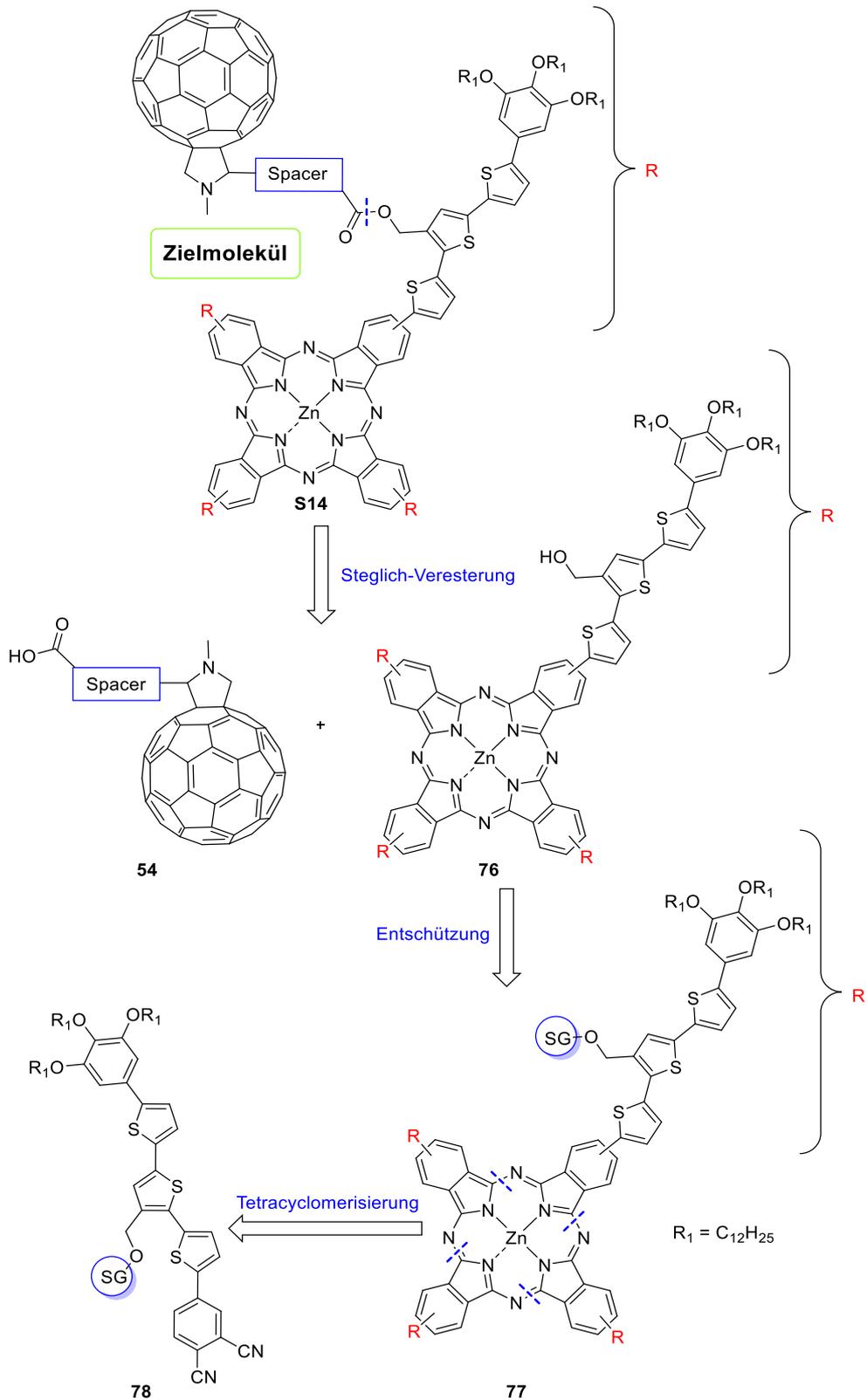
Auch die Thiophensterne werden durch eine konvergente Syntheseroute aufgebaut, wobei im abschließenden Schritt die Tetracyclomerisierung der Arme stattfindet.

Die retrosynthetische Betrachtung der Thiophensterne ohne Abstandshalter ist in Schema 6 dargestellt. Zunächst muss das literaturbekannte^[271] 4-Iodophthalonitril (**75**), welches in diesem Fall als Kernvorläufer dient, synthetisiert werden. Dieser Baustein kann nun in Suzuki-Kreuzkupplungen mit den Thiophenboronsäuren **74a-c** verlängert werden, woraufhin die Arme **73a-c** erhalten werden. Nach anschließender Bromierung können die Arme **70a-c** ebenfalls in einer Suzuki-Reaktion mit der borylierten Kopfgruppe **71** umgesetzt werden, woraufhin die kompletten Arme **69a-d** erhalten werden. Den abschließenden Schritt bildet die Tetracyclomerisierung dieser Phthalonitrile, woraufhin die Zielmoleküle **S10-S13** erhalten werden.



Schema 6: Retrosynthetische Betrachtung der Sternmesogene **S10-S13**.

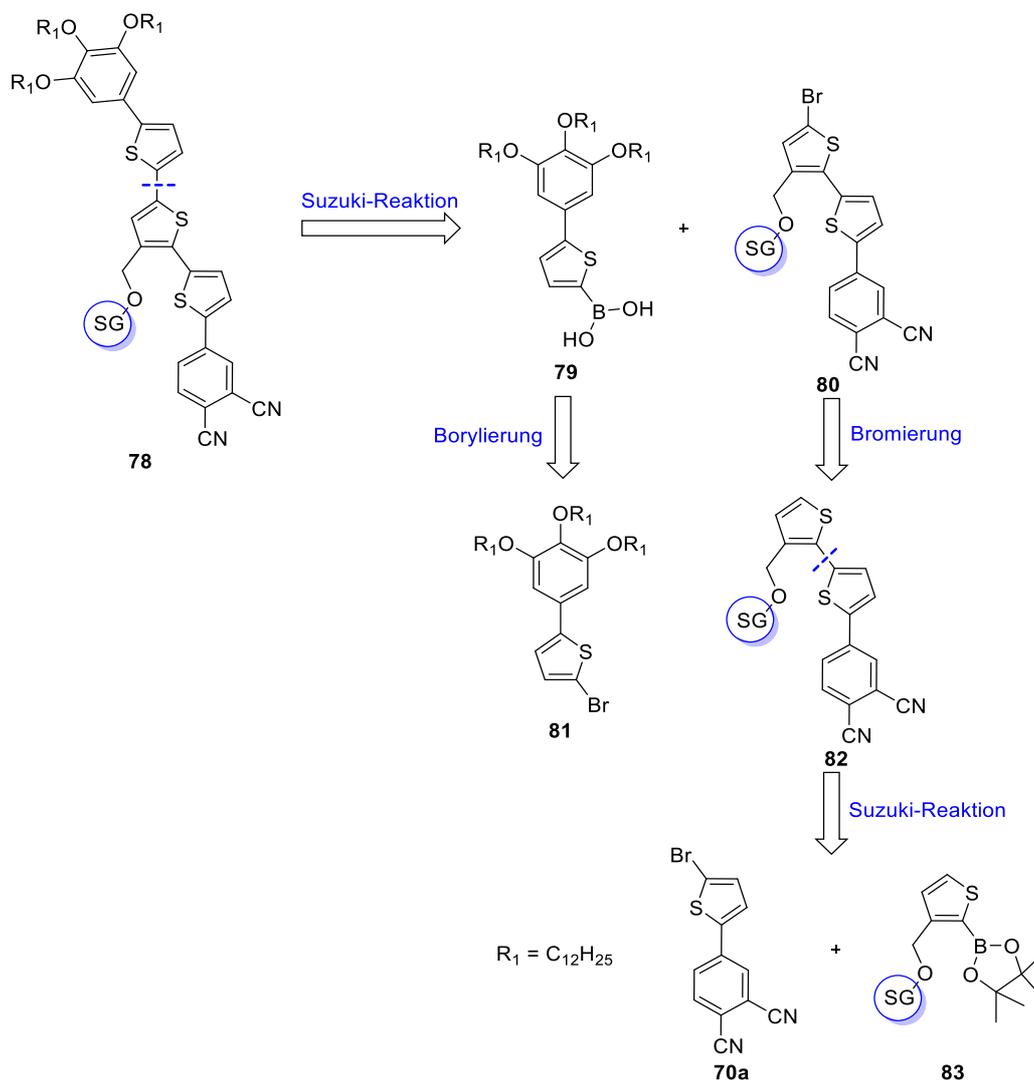
Da die Kavitäten zur Einlagerung der Fullerene bei einem oder zwei Thiophenen in den Armen zu klein sind, werden nur bei dem größten Molekül, welches drei Wiederholungseinheiten besitzt, Fullerene eingeführt. Zur Synthese wird dabei ein funktionalisierter Thiophenbaustein gesucht, welcher zur Einführung der Fullerene genutzt werden kann. Die Schutzgruppe muss in diesem Fall ebenfalls basenstabil sein, da die Suzuki-Reaktion im alkalischen Milieu abläuft. Analog zur Synthese der anderen sterisch überfrachteten Phthalocyanine soll die Steglich-Veresterung der Säure des Fulleren-Spacers **54** und des funktionalisierten Phthalocyanins **76** im letzten Syntheseschritt stattfinden. Der geschützte Arm **78** wird in einer Tetracyclomerisierung zum entsprechenden Phthalocyanin **77** umgesetzt, wobei nach erfolgreicher Entschützung die Fullerene eingeführt werden können (Schema 7).



Schema 7: Retrosynthetische Betrachtung des sterisch überfrachteten Moleküls **S14**.

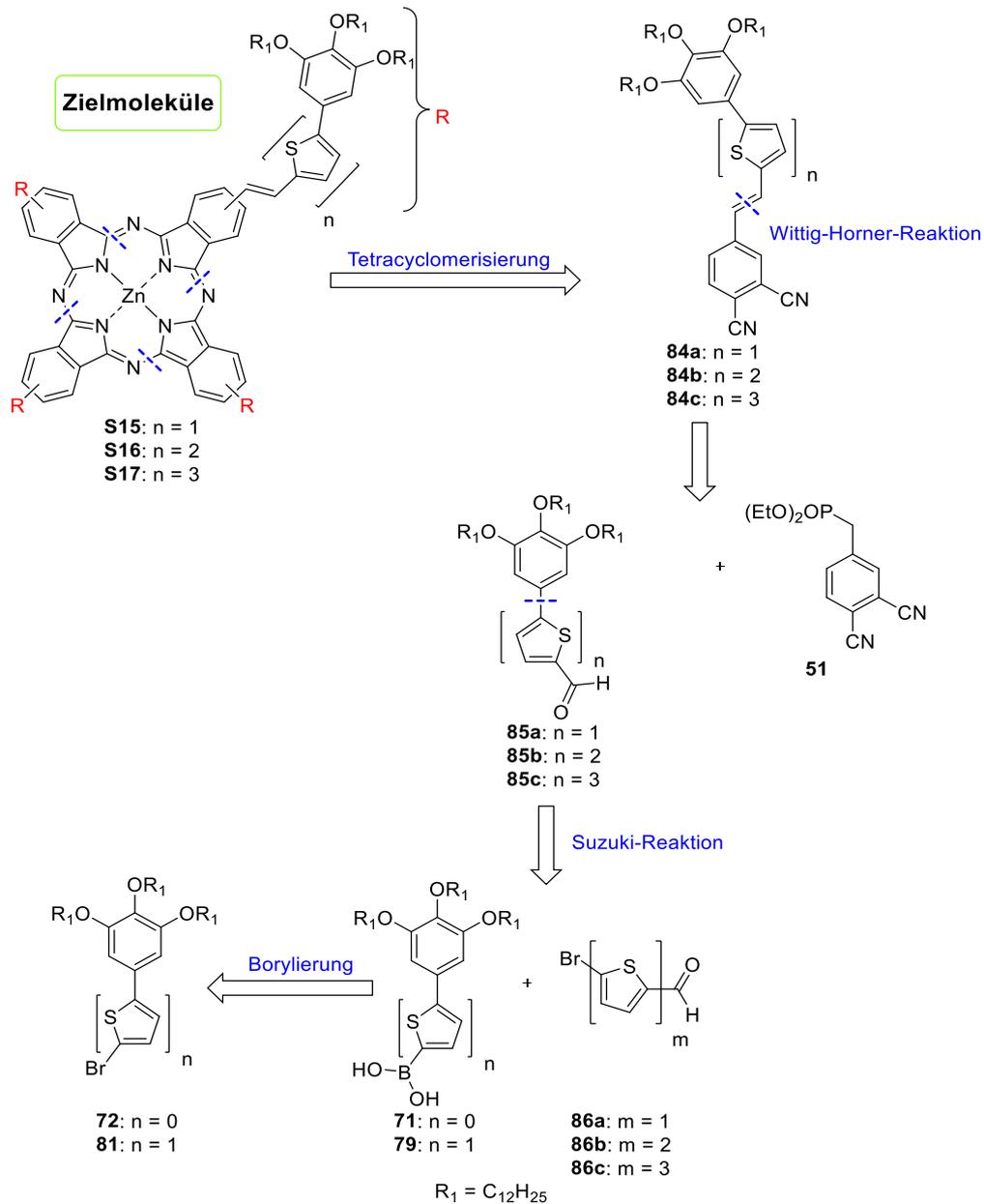
Die Syntheseplanung des geschützten Arms **78** ist in Schema 8 dargestellt. Der bromierte, verlängerte Kernbaustein **70a** wird mit dem funktionalisierten Verlängerungsbaustein **83** in einer Suzuki-Reaktion gekoppelt. Die geschützte Verbindung **82** wird anschließend bromiert

und wieder in einer Suzuki-Reaktion mit der borylierten verlängerten Kopfgruppe **79** zum funktionalisierten Arm **78** umgesetzt.



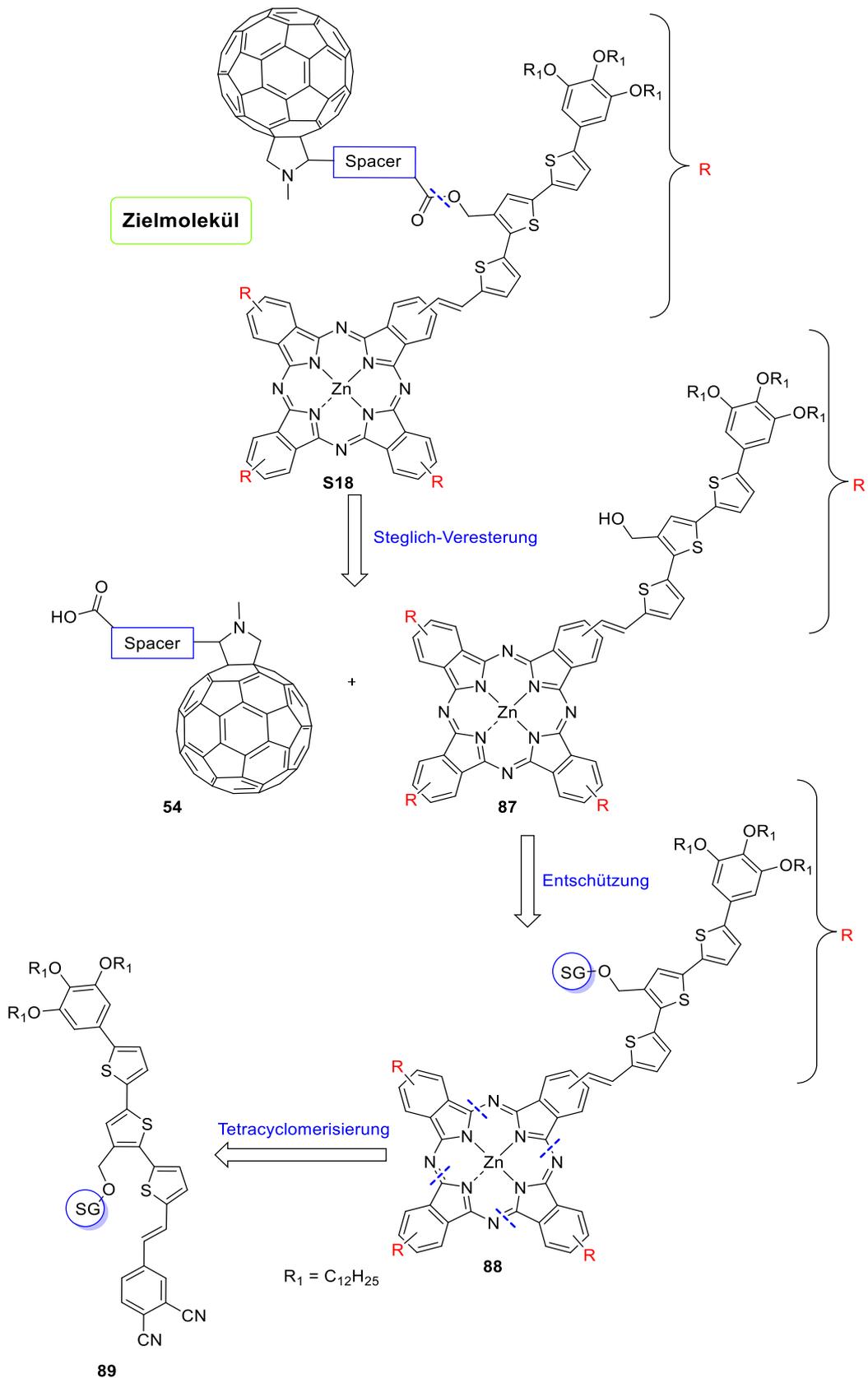
Schema 8: Retrosynthese des geschützten Arms **78**.

Die Retrosynthese der Thiophensterne, welche über eine *E*-Doppelbindung als Abstandhalter an den Kern gebunden sind, ist in Schema 9 dargestellt. Im ersten Schritt werden die Boronsäuren **71** sowie **79** mit der entsprechenden Anzahl an Thiophenen, welche in der α -Position mit einem Aldehyd funktionalisiert sind, verlängert. Die verlängerten Aldehyde **85a-c** werden im Anschluss in einer Wittig-Horner-Reaktion mit dem Kernvorläufer **51** umgesetzt, woraufhin die Arme **84a-c** erhalten werden. Durch Tetracyclomerisierung dieser werden die Zielmoleküle **S15-S17** gebildet.



Schema 9: Retrosynthetische Betrachtung der Zielmoleküle **S15-S17**.

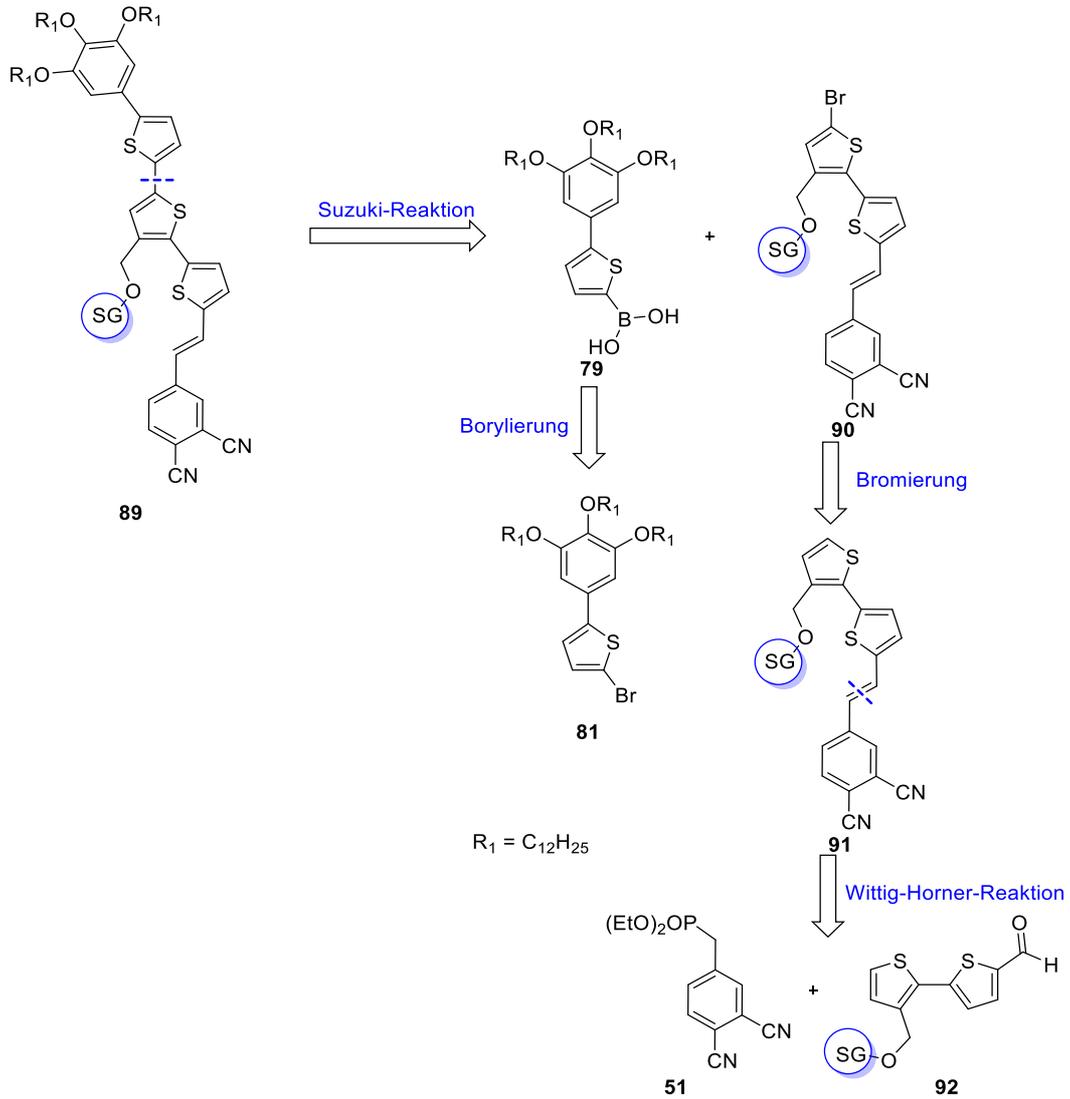
Da in den Mesogenen **S15** und **S16** die Kavitäten zu klein für die Einlagerung von Fullerenen sind, soll nur das System **S17** mit drei Thiophenen mit Fullerenen funktionalisiert werden. Hierfür wird ein funktionalisierter Arm **89** mit einer Schutzgruppe gesucht, welcher in einer Tetracyclomerisierung zum geschützten Phthalocyanin **88** umgesetzt werden kann. Nach Abspaltung der Schutzgruppe wird das sterisch überfrachtete Zielmolekül durch eine vierfache Steglich-Veresterung der Verbindung mit vier Hydroxygruppen **87** mit dem Fullerenespacer **54** dargestellt (Schema 10).



Schema 10: Retrosynthese des sterisch überfrachteten Moleküls **S18**.

Die Verbindung **89** kann hierbei ausgehend vom Kernvorläufer **51** aufgebaut werden (Schema 11). Im ersten Schritt wird dieser in einer Wittig-Horner-Reaktion mit dem funktionalisierten Aldehyd **92** umgesetzt, woraufhin die Verbindung **91** erhalten werden kann. Nach erfolgter

Bromierung kann der verlängerte Armbaustein **90** mit der Boronsäure **79** in einer Suzuki-Reaktion zum Arm **89** gekoppelt werden.



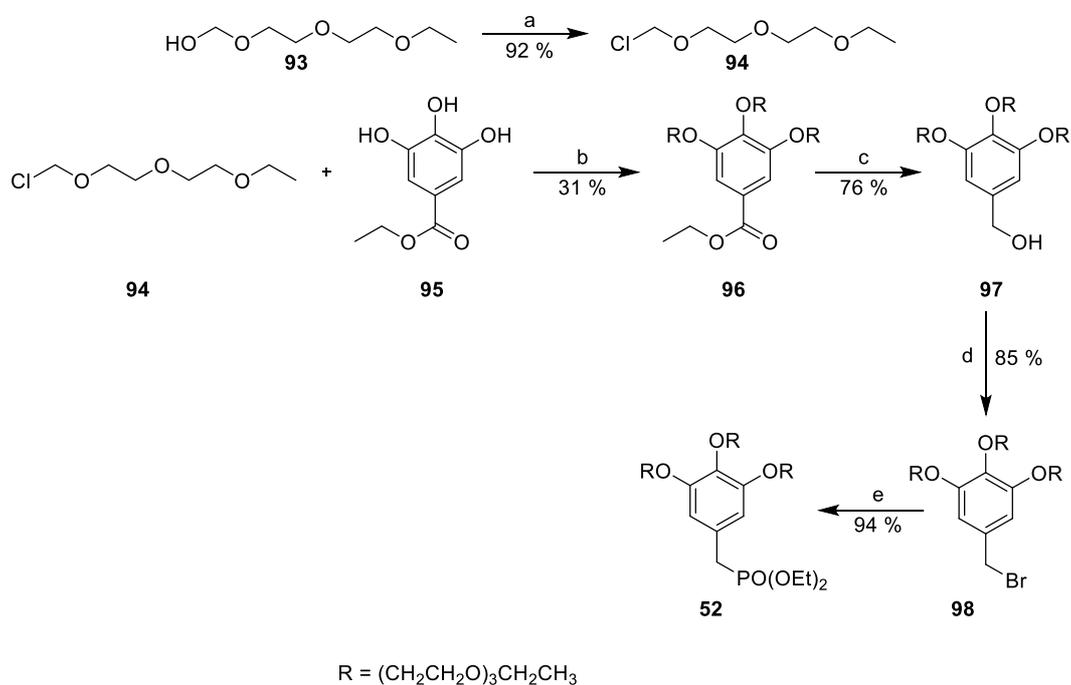
Schema 11: Retrosynthese des Arms **89** aufbauend auf dem Kernvorläufer **51**.

5. Ergebnisse - Synthese

5.1 Synthese der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten

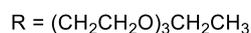
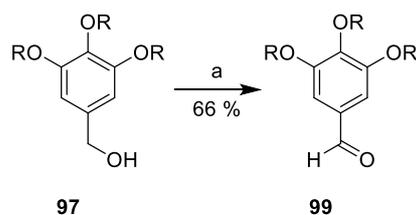
5.1.1 Synthese der Kopfgruppe **52** sowie des Kernvorläufers **51**

Die Details der Synthesen der Kopfgruppen **52** und **99** sowie des Kernvorläufers **51** wurden bereits in der Masterarbeit^[56] diskutiert, die experimentellen Details sind in Kapitel 10 zu finden. Die Kopfgruppe **52**, welche mit Oligo(ethylenoxy)ketten in der Peripherie dekoriert ist, wurde erfolgreich nach Reaktionsschema 1 ausgehend von Gallussäureethylester (**95**) über vier Stufen in einer Gesamtausbeute von 19 % synthetisiert.



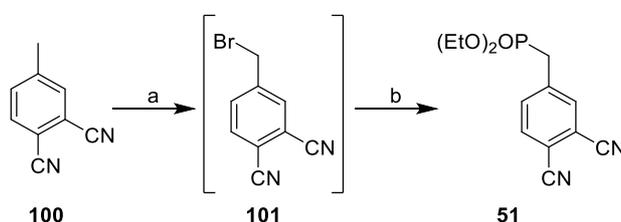
Reaktionsschema 1: Synthese der Kopfgruppe **52** : a) Thionylchlorid, Pyridin, Chloroform, 50 °C^[272] b) K₂CO₃, KI, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C^[273] c) LiAlH₄, THF, RT^[274] d) PBr₃, 0 °C → RT, DCM^[275] e) P(OEt)₃, 130 °C^[69, 276].

Der Aldehyd der Kopfgruppe **99** konnte in Anlehnung an die Literatur^[277] durch Oxidation der Verbindung **97** mit Hilfe von Braunstein in einer Ausbeute von 79 % synthetisiert werden (Reaktionsschema 2).^[56]



Reaktionsschema 2: Synthese der Kopfgruppe **99**: a) MnO_2 , DCM, RT.

Der literaturbekannte Kernvorläufer **51**, der für den Einsatz in einer Wittig-Horner-Reaktion ebenfalls als Phosphonat vorliegen muss, konnte ausgehend von 4-Methylphthalonitril (**100**) in einer zweistufigen Synthese mit einer Ausbeute von 62 % dargestellt werden (Reaktionsschema 3).^[278]

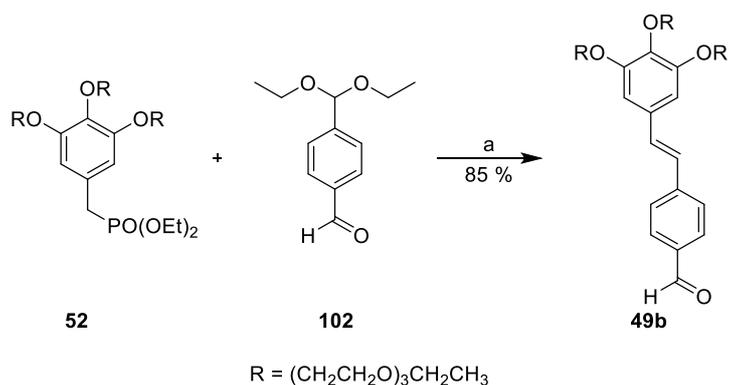


Reaktionsschema 3: Synthese des Kernvorläufers **51**: a) NBS, DBPO, Benzol, $90\text{ }^\circ\text{C}$ ^[279] b) $\text{P}(\text{OEt})_3$, $130\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.2 Synthese der Sternmesogene S1-S3

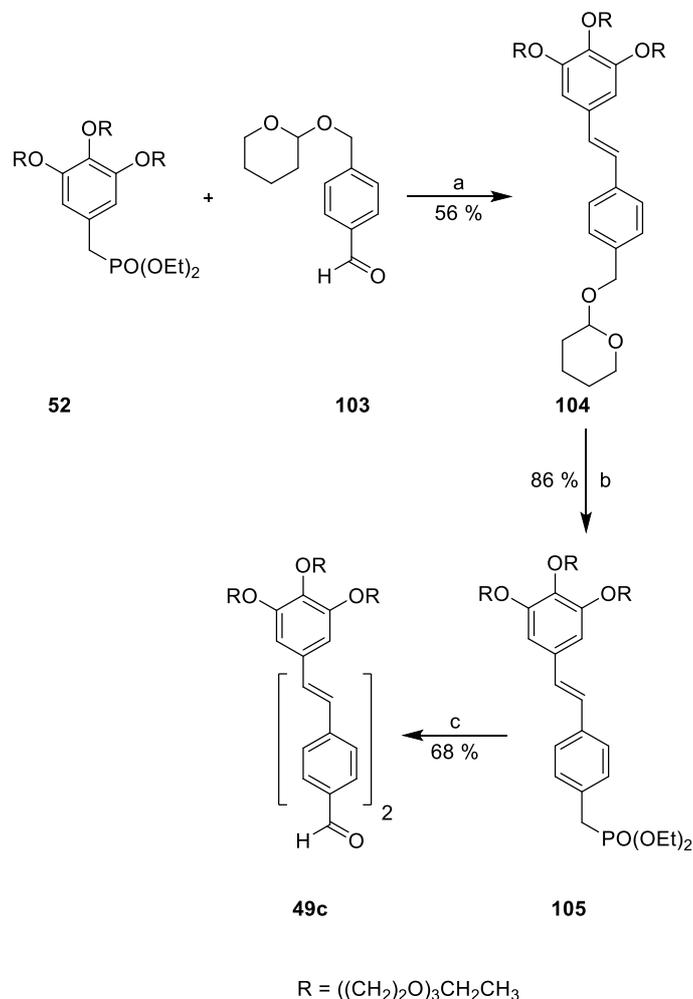
Die Synthese der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten **S1-S3** sowie deren Vorstufen wurde zwar bereits in der Masterarbeit^[56] erläutert, sie wird jedoch hier an dieser Stelle zum besseren Verständnis noch einmal kurz zusammengefasst. Erst im Rahmen dieser Doktorarbeit waren weiterführende Untersuchungen und Charakterisierungen dieser Zielmoleküle möglich, zudem wurden einige Mesogene erneut synthetisiert.

Zur Synthese der gewünschten Phthalocyanine **S2** und **S3** mussten zunächst die Kopfgruppen verlängert werden. Im Fall von **S2** konnte die Kopfgruppe **52** mit Terephthalaldehydmono(diethylacetal) (**102**) in einer Wittig-Horner-Reaktion umgesetzt werden (Reaktionsschema 4). Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde festgestellt, dass es teilweise zu einer *E-Z*-Isomerisierung in Lösung kam. Das Gemisch wurde deshalb, analog zur Literatur^[224], in Toluol in Anwesenheit von katalytischen Mengen Iod zum Sieden erhitzt, woraufhin das gewünschte *E*-Isomer **49b** in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden konnte.^[56, 280]



Reaktionsschema 4: Synthese des verlängerten Armbausteins **49b**: a) 1. KO^tBu, THF, 0 °C → RT 2. aq. HCl, H₂O 3. I₂, Toluol.

Der verlängerte Arm **49c** als Vorstufe für die Synthese des Phthalocyanins **S3** wurde über drei Stufen in einer Ausbeute von 33 % aus der Kopfgruppe **52** und der literaturbekannten^[125] geschützten Verlängerungseinheit **103** synthetisiert (Reaktionsschema 5).

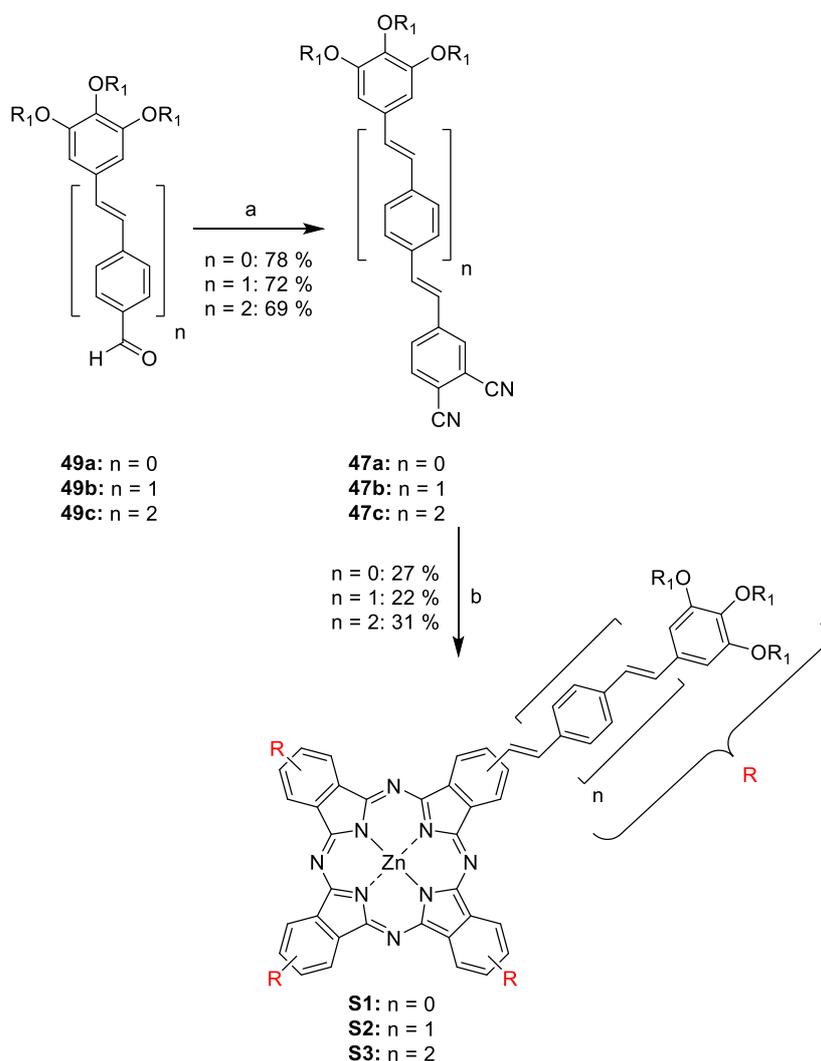


Reaktionsschema 5: Synthese des verlängerten Armbausteins **49c**: a) KO^tBu, THF, 0 °C → RT b), 1. Br₂, PPh₃, DCM, RT 2. P(OEt)₃, 130 °C c) 1. **102**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT, 2. aq. HCl, H₂O.

Durch Umsetzung der Kopfgruppe mit der literaturbekannten^[125] geschützten Verlängerungseinheit **103** in einer Wittig-Horner-Reaktion wurde die Verbindung **104** in einer

Ausbeute von 56 % erhalten. Solche THP-geschützten Benzylalkohole können mit Hilfe von Brom und Triphenylphosphin, wodurch *in situ* Triphenylphosphindibromid gebildet wird, direkt in das entsprechende Bromid überführt werden.^[125, 281] Dieses wurde anschließend ohne weitere Aufarbeitung im Zuge einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion in das Phosponat **105** überführt. Der verlängerte Arm **49c** wurde dabei in einer Ausbeute von 68 % durch eine Wittig-Horner-Reaktion des Phosponats **105** mit dem Verlängerungsbaustein **102** sowie anschließende Entschützung erhalten.^[56, 282]

Die Phthalocyanine **S1-S3** konnten entsprechend Reaktionsschema 6 erfolgreich synthetisiert werden.^[56, 280, 282]



Reaktionsschema 6: Synthese der Zielmoleküle **S1-S3**: a) **51**, KO^tBu , THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ b) DMAE, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $140\text{ }^\circ\text{C}$.

Als Lösemittel für die Tetracyclomerisierung wurde DMAE verwendet, welches sich bei der Synthese von Phthalocyaninen bewährt hat.^[178] Die Ausbeute der Tetracyclomerisierung lagen im typischen Bereich von 22 % bis 31 %. Die Zielmoleküle wurden alle mittels

Säulenchromatographie, GPC sowie Umkristallisation aus einem Gemisch aus *n*-Hexan und DCM gereinigt. Aufgrund der starken Aggregation sowie dem Vorhandensein der unterschiedlichen Regioisomere konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur sehr breite Signale beobachtet werden, was eine Zuordnung der einzelnen Protonen erschwerte.^[187-190] Jedoch konnte durch Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $\text{THF-}d_8$ eine gute Auflösung generiert werden, da dieses deuterierte Lösemittel als H-Brücken-Akzeptor gilt und in diesem Fall zur Verringerung der Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere der Oligo(ethylenoxy)ketten, führte.^[144, 283] Zudem führen die typischerweise gefalteten Oligo(ethylenoxy)ketten^[62] zu einer Verminderung der Aggregation. Der aromatische Bereich zeigte das Vorhandensein aller relevanten Protonen, wobei die Positionen und Integrale der Signale in guter Übereinstimmung mit der Struktur sind.^[280, 282]

Die MALDI-Spektren der Zielmoleküle unterstreichen zudem die erfolgreiche Synthese sowie die Abwesenheit von Nebenprodukten (Abbildung 47).

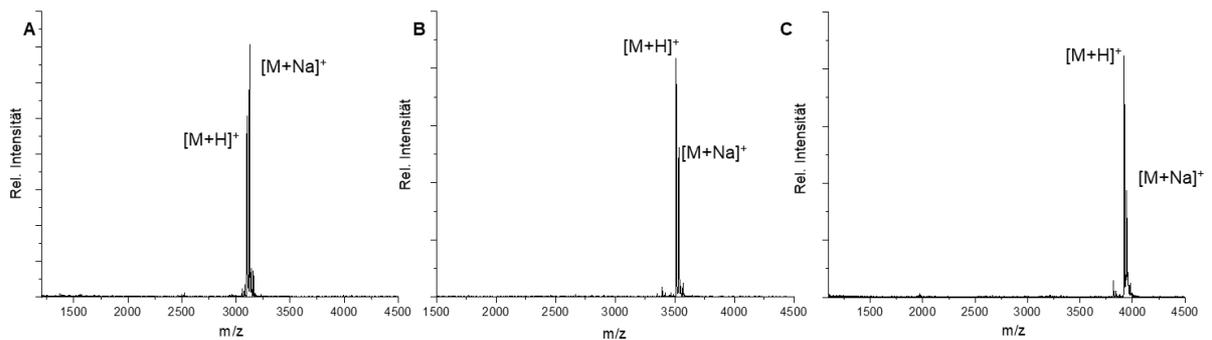


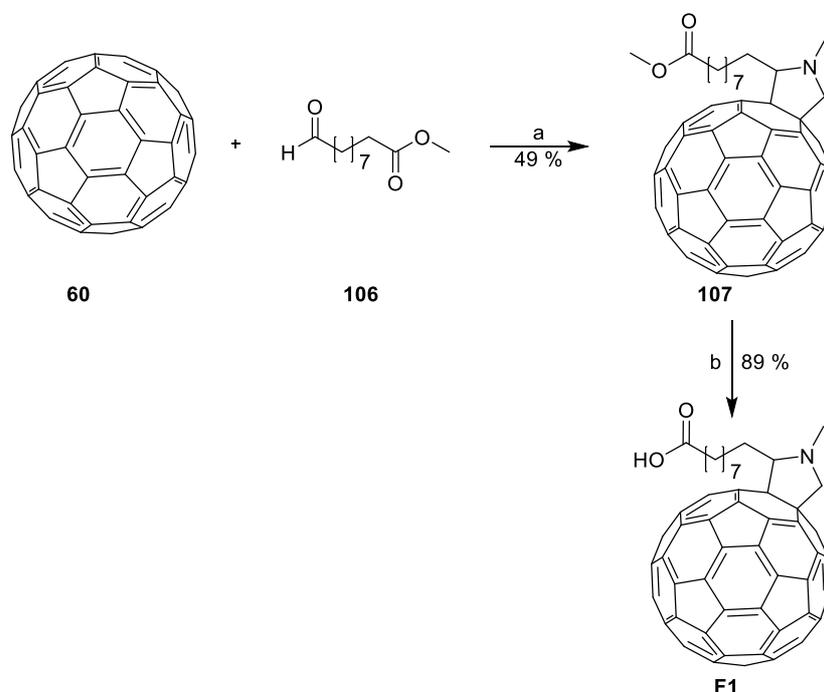
Abbildung 47: MALDI-Spektren der Zielmoleküle **S1** (A), **S2** (B) und **S3** (C) (gemessen mit positiver Spannungspolarität; Matrix: DCTB). In Anlehnung an die Literatur^[280].

5.1.3 Synthese der sterisch überfrachteten Moleküle **S7** und **S8** mit Oligo(ethylenoxy)ketten

5.1.3.1 Synthese der Fullerenespacer

Die Fullerene mit Abstandshalter wurden analog zur Literatur synthetisiert.^[126, 280] Da für einen balancierten Ladungstransfer ein gewisser Donor-Akzeptor-Abstand benötigt wird, werden in dieser Arbeit Fullerene mit acht (**F1**) (Reaktionsschema 7) sowie 14 (**F2**) (Reaktionsschema 8) CH₂-Gruppen als Wiederholungseinheiten im Abstandshalter eingesetzt.

Die Verbindung **F1** konnte in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 9-Methylformylnonanoat (**106**) analog zu Reaktionsschema 7 mit einer Gesamtausbeute von 44 % erfolgreich synthetisiert werden.

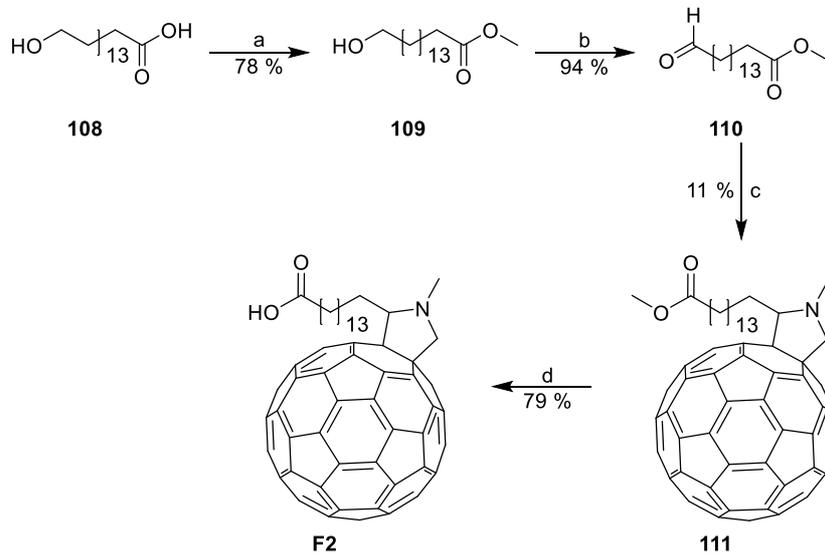


Reaktionsschema 7: Synthese des Fullerenens mit Abstandshalter **F1**: a) *N*-Methylglycin, Toluol, 110 °C,^[280] b) HCl konz., HOAc konz., Toluol, 110 °C.

Um Mehrfachreaktionen des eingesetzten Aldehyds **106** mit **60** zu vermeiden, wurden 1.1 Äquivalente des Fullerenens eingesetzt, da sich gebildete Nebenprodukte nur kompliziert und langwierig abtrennen lassen. Des Weiteren muss bei dieser Reaktion aus ebendiesen Gründen auf eine ausreichende Verdünnung der Lösung geachtet werden. Da es trotzdem zur Bildung geringer Mengen solcher Nebenprodukte kam, musste die Verbindung **107** mehrfach mit Hilfe der GPC gereinigt werden, wobei die Abwesenheit der Nebenprodukte durch die Aufnahme eines MALDI-Spektrums untermauert wurde. Im zweiten Schritt wurde der Ester hydrolysiert, wobei die Vollständigkeit der Reaktion durch die Abwesenheit des

charakteristischen Singulets der Methoxygruppe des Esters bei 3.65 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt werden konnte.

Das Fulleren mit dem längeren Abstandshalter **F2** wurde gemäß Reaktionsschema 8 über vier Stufen in einer Gesamtausbeute von 6 % synthetisiert.

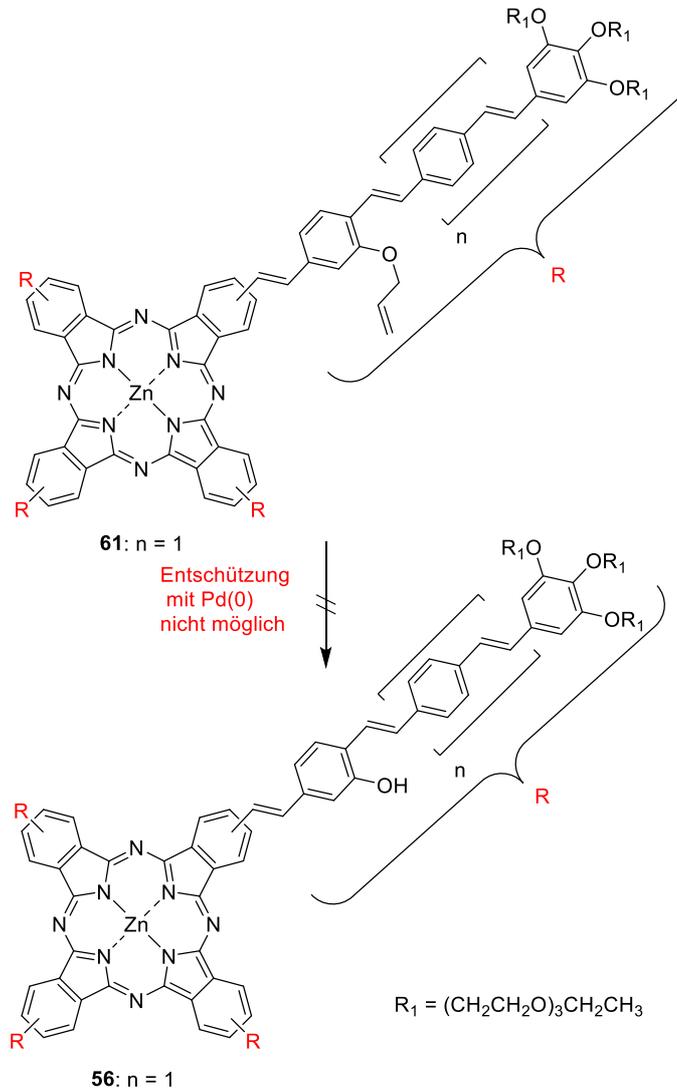


Reaktionsschema 8: Synthese des Fulleren mit Abstandshalter **F2**: a) H_2SO_4 , MeOH, RT b) COCl_2 , DMSO, DCM c) *N*-Methylglycin, C_{60} , Toluol, $110\text{ }^\circ\text{C}$ d) HCl konz., HOAc konz., Toluol, $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Im ersten Schritt wurde die Säure **108** mit Hilfe von H_2SO_4 und MeOH verestert, wobei das Produkt **109** durch das charakteristische Signal der Methylgruppe des Esters bei 3.62 ppm mittels NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle eindeutig identifiziert werden konnte. Bei der Aufarbeitung ist darauf zu achten, dass das, durch zugegebenes dest. Wasser ausgefallene Rohprodukt, vor dem Trocknen am Rotationsverdampfer sorgfältig neutral gewaschen wird. Anscheinend kam es in der Hitze des Wasserbades, initiiert durch verbliebene Säurespuren und zugegebenes Wasser, zu einer Spaltung des Esters und einer anschließenden Reaktion, da kein Singulett des Esters im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehr detektiert werden konnte.

5.1.3.2 Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls S7 mittels einer freien OH-Gruppe

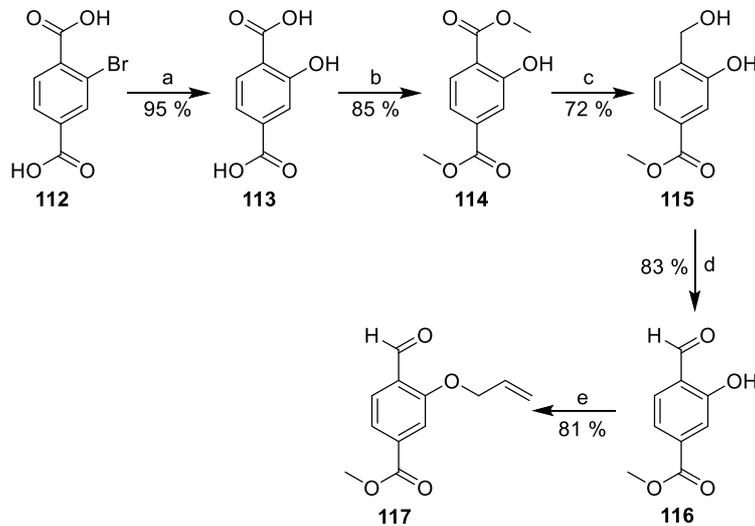
Da in der Masterarbeit gezeigt wurde,^[56] dass eine Abspaltung aller vier Allylschutzgruppen im Phthalocyanin nicht möglich war (Reaktionsschema 9), wurde zunächst versucht eine Tetracyclomerisierung ohne Schutzgruppe in den Armen durchzuführen.



Reaktionsschema 9: Unvollständige Entschützung des Phthalocyanins **61**.

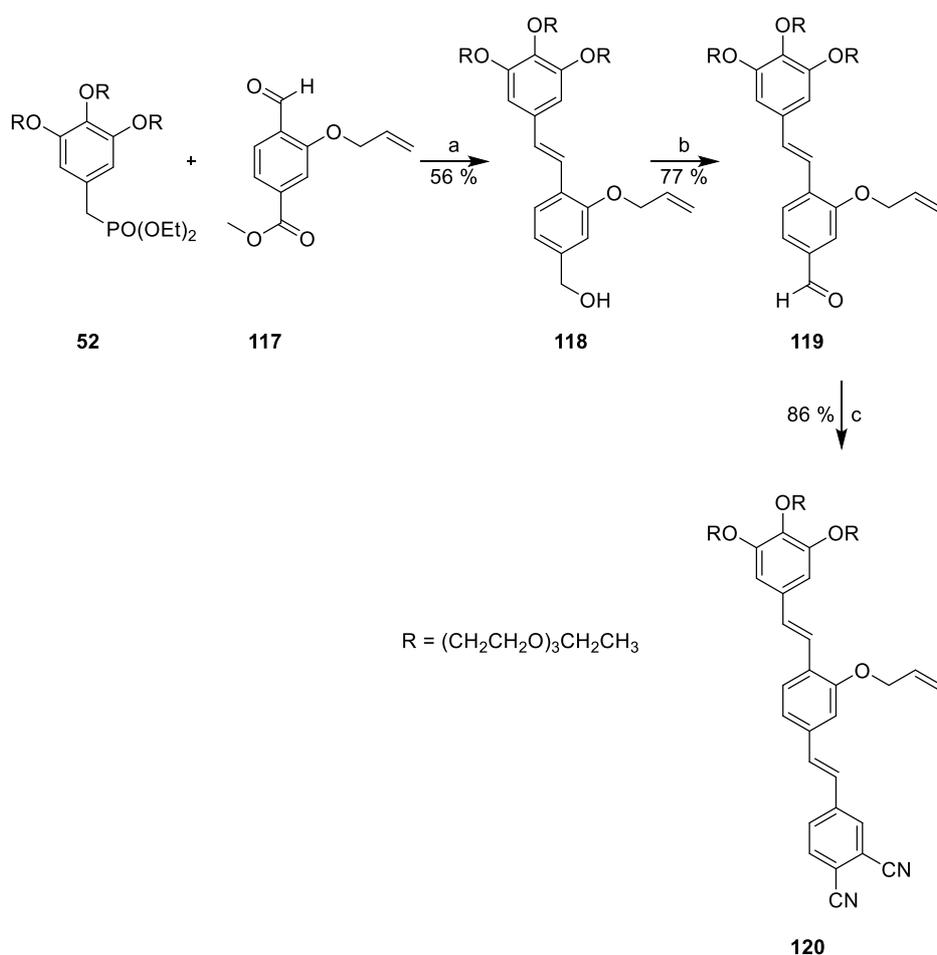
In der Literatur wurde die Tetracyclomerisierung mit einer freien OH-Gruppe ausgehend von 4-Hydroxymethylphthalonitril bereits durchgeführt, welches im Gegensatz zu den hier besprochenen Substanzen jedoch eine benzyliche OH-Gruppe besitzt.^[190, 284, 285] Da die Synthese eines verlängerten Arms langwierig ist, wurde für diesen Syntheseversuch das Derivat ohne Verlängerungseinheit ($n = 0$) gewählt. Hierfür musste zunächst der allylgeschützte Arm **120** analog zu Reaktionsschema 11 über drei Stufen synthetisiert werden.

Entscheidend für den späteren Einbau der Fullerene ist die funktionalisierte Verlängerungseinheit **117**, die über fünf Stufen gemäß Reaktionsschema 10 in einer Gesamtausbeute von 39 % synthetisiert werden konnte.^[56, 280]



Reaktionsschema 10: Synthese des funktionalisierten Verlängerungsbausteins **117**: a) KOH, NaOAc, Phenolphthalein, Cu, dest. H₂O^[286] b) H₂SO₄, MeOH^[287] c) NaBH₄, THF^[288] d) MnO₂, EtOAc^[289] e) Allylbromid, K₂CO₃, DMF.

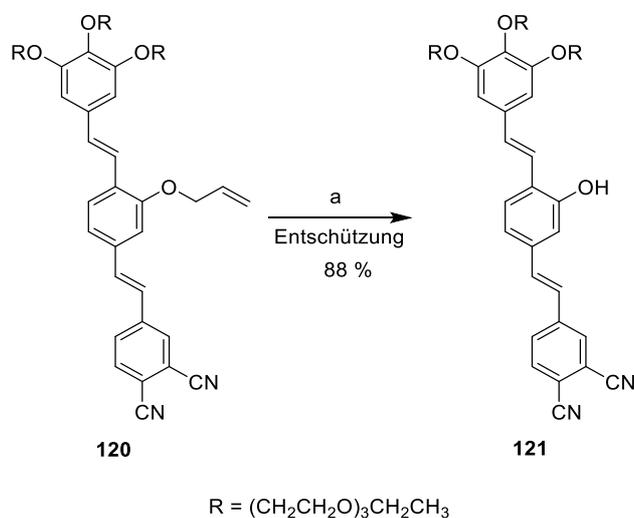
Mit Hilfe dieses Bausteins konnte nun, ausgehend von der Kopfgruppe **52**, der allylgeschützte Arm **120** in einer Ausbeute von 43 % über drei Stufen analog zu Reaktionsschema 11 synthetisiert werden, wobei die Synthese von **119** bereits von Dr. M. Hügel ausgearbeitet wurde.^[280]



Reaktionsschema 11: Synthese des geschützten Arms **120**: a) 1. KO^tBu, THF, 0 °C → RT 2. LiAlH₄, THF, 0 °C → RT 3. I₂, Toluol b) 1. MnO₂, DCM, RT 2. I₂, Toluol, 110 °C c) **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT.

Im ersten Schritt dieser Synthese wurde der funktionalisierte Baustein **117** in einer Wittig-Horner-Reaktion mit der Kopfgruppe **52** umgesetzt, wobei laut dünn-schichtchromatographischer Reaktionskontrolle neben dem gewünschten Produkt auch das hydrolysierte Nebenprodukt, also die entsprechende Säure, erhalten wurde. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung zur Abtrennung des Wittig-Salzes wurde das Gemisch aus Säure und Ester mit Hilfe von LiAlH₄ zum gewünschten Alkohol **118** reduziert. Jedoch wurde ein *E/Z*-Gemisch erhalten, welches zunächst in Anlehnung an die Literatur^[224] zum reinen *E*-Isomer isomerisiert wurde. Nach der Oxidation mit Hilfe von Braunstein in DCM wurde wieder ein Isomerengemisch erhalten, welches analog isomerisiert wurde, woraufhin der Aldehyd **119** in einer Ausbeute von 77 % isoliert wurde. Den letzten Schritt stellte die Wittig-Horner-Reaktion des Aldehyds mit dem Kernvorläufer **51** dar, woraufhin der allylgeschützte Arm **120** in einer Ausbeute von 86 % dargestellt werden konnte. Durch das Verschwinden des charakteristischen Dubletts der CH₂-Gruppe neben dem Phosphor mit einer *J*_{P,H} Kopplung von 22.4 Hz bei 3.22 ppm des gekoppelten Kernvorläufers **51** konnte die Vollständigkeit der Reaktion mit Hilfe von ¹H-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle bestätigt werden, wobei die 16 Hz Kopplungen der beiden Protonen an der Doppelbindung die *E*-Konfiguration bestätigen.

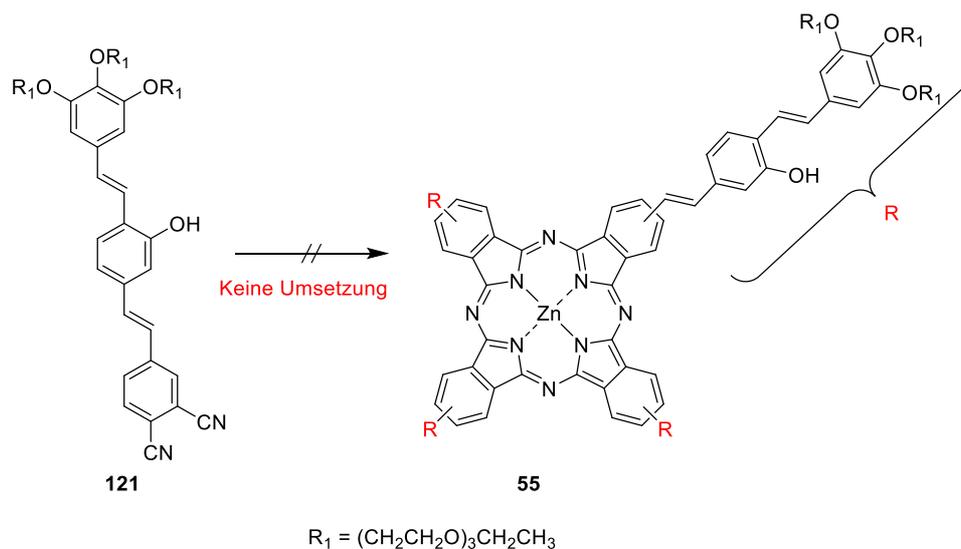
Da die Tetracyclomerisierung in Anlehnung an die Literatur,^[190] mit einer freien OH-Gruppe stattfinden sollte, musste die Allylschutzgruppe zunächst abgespalten werden (Reaktionsschema 12).



Reaktionsschema 12: Synthese des Alkohols **121**: a) Pd(PPh₃)₄, Morpholin, RT.

Der besonders milde, moderne Entschützungsversuch (NaBH₄, I₂, 0 °C) nach Literatur^[290] blieb ohne Erfolg. Dagegen konnte in einer Pd-katalysierten Standardprozedur mit Morpholin das Phenol **121** in 88 % Ausbeute isoliert werden. Dabei erwies sich jedoch die säulenchromatographische Trennung von Triphenylphosphinoxid, das in Spuren aus den Liganden des Katalysators gebildet wurde, als große Herausforderung.

Der Arm **121** sollte nun in einer Tetracyclomerisierungsreaktion zum entsprechenden Phthalocyanin umgesetzt werden (Reaktionsschema 13).



Reaktionsschema 13: Fehlgeschlagene Synthese der Verbindung **55**.

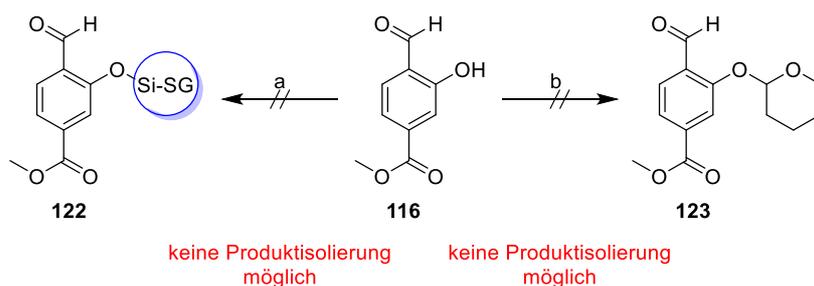
Die Tetracyclomerisierung wurde mit verschiedenen Zn²⁺-Quellen (Zn(OAc)₂·2(H₂O), ZnCl₂^[284]) Lösemitteln (DMAE^[285, 291], *o*-DCB/DMF^[292]) bzw. lösemittelfrei^[293], bei drei

verschiedenen Temperaturen (100 °C, 130 °C, 145 °C) sowie in Anwesenheit der Hilfsbase DBU^[181] durchgeführt, jedoch blieben alle Ansätze erfolglos. Dies wurde analytisch mit der MALDI-Massenspektrometrie verfolgt, da eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle aufgrund der eventuellen Aggregation der Phthalocyanine nicht möglich war.

Bei Betrachtung des postulierten Mechanismus der Phthalocyanin-Synthese (Abbildung 28) kommt es im ersten Schritt zum nukleophilen Angriff eines deprotonierten Alkohols, wie z.B. des Lösemittels, auf das Kohlenstoffatom einer Nitrilgruppe des Phthalonitrils. Aufgrund des aziden Charakters der phenolischen OH-Gruppe im ungeschützten Arm **121** findet vermutlich eine Deprotonierung statt und es kommt zum nukleophilen Angriff auf die Nitrilgruppen, was zu zahlreichen Nebenprodukten sowie zur Polymerisation führen kann. Hieraus kann geschlossen werden, dass eine Tetracyclomerisierung nur dann zum Erfolg führt, wenn die reaktive OH-Gruppe geschützt wird.

5.1.3.3 Einführung einer alternativen Schutzgruppe in den funktionalisierten Verlängerungsbaustein

Zur Abkürzung der Syntheseroute sollte nun ein funktionalisierter Verlängerungsbaustein synthetisiert werden, welcher mit einer alternativen Schutzgruppe geschützt wird. Da die entscheidenden Schritte der Synthese der Aufbau des Armes durch Wittig-Horner-Reaktionen sowie die Tetracyclomerisierung zum Phthalocyanin sind, war eine hohe Basenstabilität die primäre Anforderung an die Schutzgruppe. Des Weiteren sollte eine simple Entschützung bei gleichzeitig hohen Ausbeuten gegeben sein, welche ohne Metallkatalysator durchgeführt werden kann. In der Literatur^[292, 294] wurden bereits silylgeschützte Alkohole zu Subphthalocyaninen sowie Phthalocyaninen umgesetzt, alternativ bietet sich die THP-Schutzgruppe aufgrund ihrer hohen Stabilität an. Diese beiden Schutzgruppen können im wässrig-sauren Milieu abgespalten werden, wohingegen ein entscheidender Vorteil beim Einsatz einer Silylschutzgruppe in der selektiven und milden Möglichkeit zur Entschützung unter aprotischen Bedingungen mit Hilfe von TBAF liegt.^[295, 296] Entsprechend Reaktionsschema 14 a wurde nun versucht, eine Silylschutzgruppe in Verbindung **116** einzuführen.



Reaktionsschema 14: Syntheseversuch der geschützten funktionalisierten Verlängerungsbausteine **122** und **123**: a) Einführung einer Silylschutzgruppe; siehe nächster Abschnitt b) 3,4-Dihydro-2H-pyran, PPTS, DCM, RT.

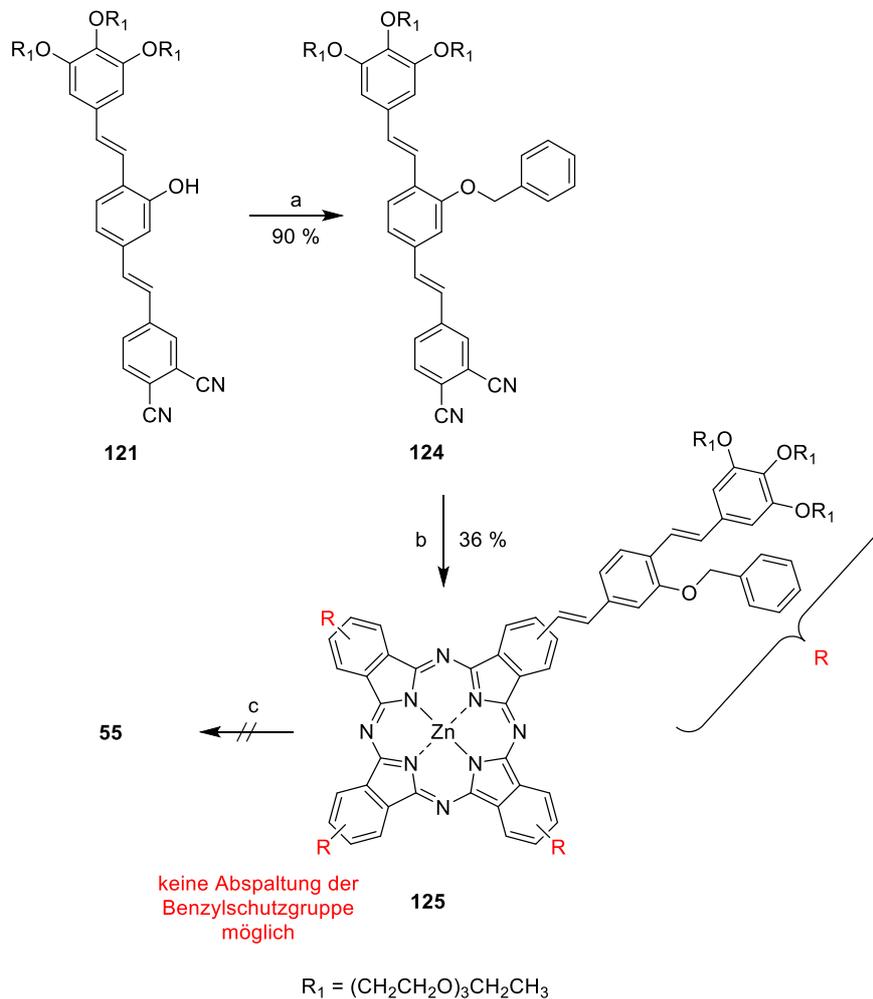
Im ersten Versuch wurde die Verbindung **116** in Anlehnung an die Literatur^[294] mit 1.1 Äquivalenten TBDMSCI sowie 2.5 Äquivalenten Triethylamin als Base in THF gelöst. Da jedoch nach zwei Tagen laut dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion abgebrochen. In Anlehnung an die Literatur^[297] wurde nun versucht, die *tert*-Butyl-dimethylsilylschutzgruppe mit Hilfe von Imidazol als Base in trockenem DMF einzuführen, wobei DMF nicht nur als Lösemittel, sondern auch als Katalysator der Reaktion wirkt.^[298] Zwar wurde mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet, jedoch konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit Kieselgel nur das Edukt erhalten werden. Hieraus wurde geschlossen, dass die TBDMS-Schutzgruppe als zu labil angesehen werden kann und durch eine stabilere, sterisch anspruchsvollere wie die TIPS- oder die TBDPS-Schutzgruppe ersetzt werden muss.^[299] Zur Einführung dieser beiden Schutzgruppen wurde ebenfalls das Protokoll mit Imidazol in DMF befolgt. Bei beiden Reaktionen konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz des Edukts **116** beobachtet werden. Trotz der Verwendung von neutralisiertem Kieselgel konnte das TIPS-geschützte Molekül nur in einer Ausbeute von 22 % erhalten werden, nach zweitägigem Lagern in Lösung wurde nur noch Edukt nachgewiesen. Die TBDPS-Schutzgruppe hingegen konnte bereits direkt nach der säulenchromatographischen Aufreinigung mit neutralisiertem Kieselgel im ¹H-NMR nicht mehr nachgewiesen werden. Zusammenfassend zeigt sich, dass sich keine der Silylschutzgruppen im vorliegenden Fall als geeignet erwies. Deshalb wurde die Hydroxygruppe als THP-Ether geschützt (Reaktionsschema 14 b). Nach fünftägiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde die Reaktion bei einem Edukt : Produkt-Verhältnis von ca. 1 : 1 abgebrochen, da trotz mehrmaliger Zugabe zusätzlicher Schutzgruppe keine weitere Umsetzung des Edukts mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle sowie ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Ebenfalls kam es bei der säulenchromatographischen Reinigung, trotz der Verwendung von neutralisiertem Kieselgel, zur Abspaltung der Schutzgruppe, weshalb nur das Edukt **116** isoliert werden konnte.

Da sowohl die THP-, als auch die Silylschutzgruppen in diesem funktionalisierten Baustein besonders leicht abgespalten werden, liegt der Grund für die Labilität dieser Verbindungen wohl in der Struktur des Verlängerungsbausteins.

Die Einführung einer Alternative zur Allylschutzgruppe eignet sich in diesem Baustein nicht, weshalb die alternativen Schutzgruppen erst nach Synthese und Entschützung des kompletten Arms **121** eingeführt werden.

5.1.3.4 Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls **S7** mittels Einführung einer Benzylschutzgruppe

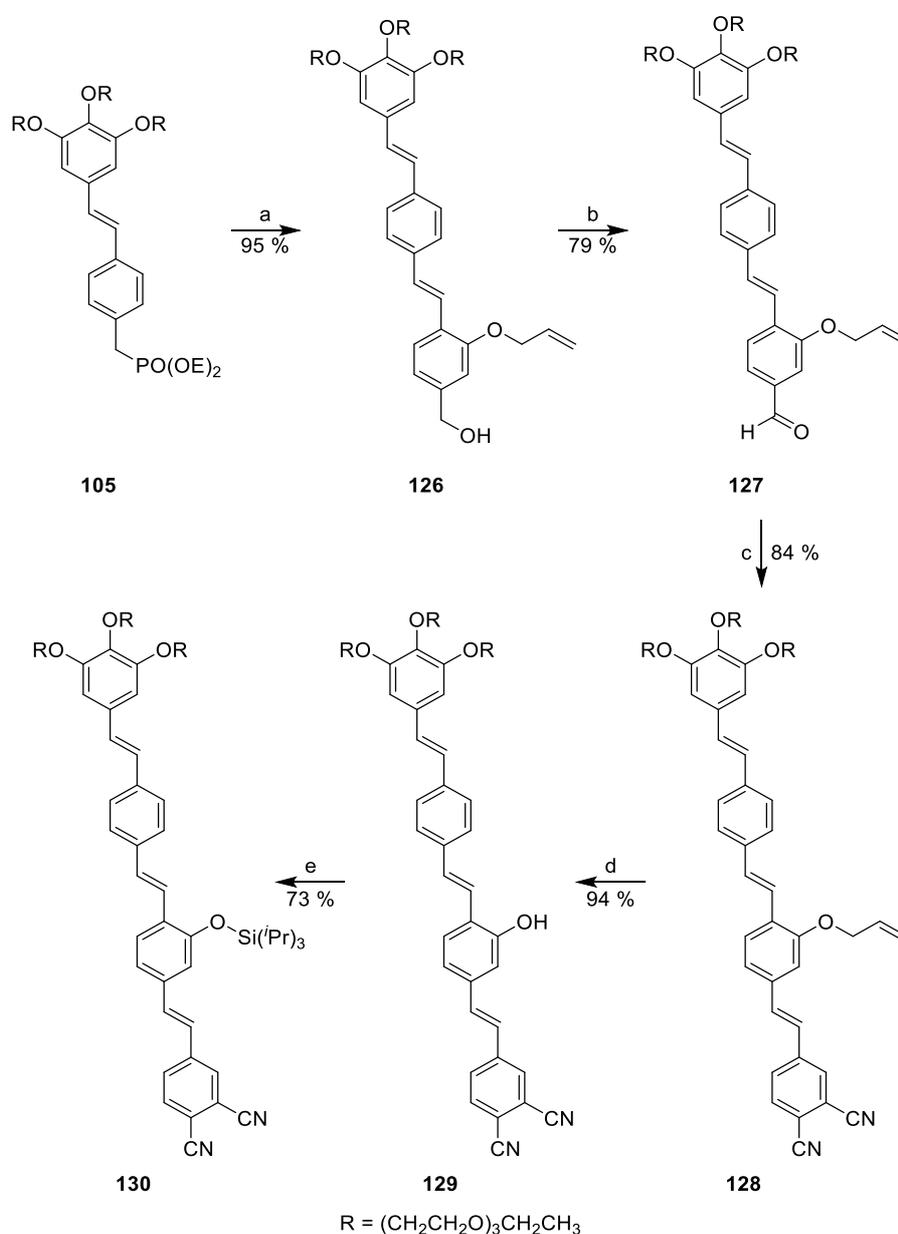
Zur Synthese des Phthalocyanins **S7** wurde in den entschützten Arm **121** nun die als sehr stabil geltende Benzylschutzgruppe eingeführt (Reaktionsschema 15).^[300] Zwar konnte zunächst der Arm **124** isoliert und anschließend das geschützte Phthalocyanin **125** analytisch mittels MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden, jedoch führte die Entschützung mit BBr_3 ^[301] in DCM zur Entstehung eines unlöslichen Feststoffes, was auf Nebenreaktionen, beispielsweise der Stilben-Arme mit der starken Lewis-Säure BBr_3 oder der Spaltung von Arylalkylethern, wie z.B. der Ketten an der Kopfgruppe, hindeutet.^[48]



Reaktionsschema 15: Fehlgeschlagene Synthese des Phthalocyanins **55** mit vier OH-Gruppen: a) Benzylchlorid, K_2CO_3 , DMF, RT^[302] b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, DMAE, 130 °C c) BBr_3 , DCM, -78 °C → RT.

5.1.3.5 Syntheseversuch des sterisch überfrachteten Moleküls **S8** mittels Einführung einer Silylschutzgruppe

Da sich die eingeführte Silylschutzgruppe in den funktionalisierten Armbaustein **117** (Kapitel 5.1.3.3), mutmaßlich aufgrund der speziellen elektronischen Eigenschaften dieses Bausteins, als zu labil erwiesen hat, wurde ebenfalls versucht, eine solche Schutzgruppe in den bereits vollständig aufgebauten Arm einzuführen. In der Literatur^[292] wurde bereits gezeigt, dass Silylschutzgruppen unter den Bedingungen einer Tetracyclomerisierung stabil bleiben können. Der silylgeschützte Arm **130** wurde analog zu Reaktionsschema 16 über fünf Stufen in einer Ausbeute von 43 % synthetisiert. Im letzten Schritt wurde dann die Silylschutzgruppe eingefügt.



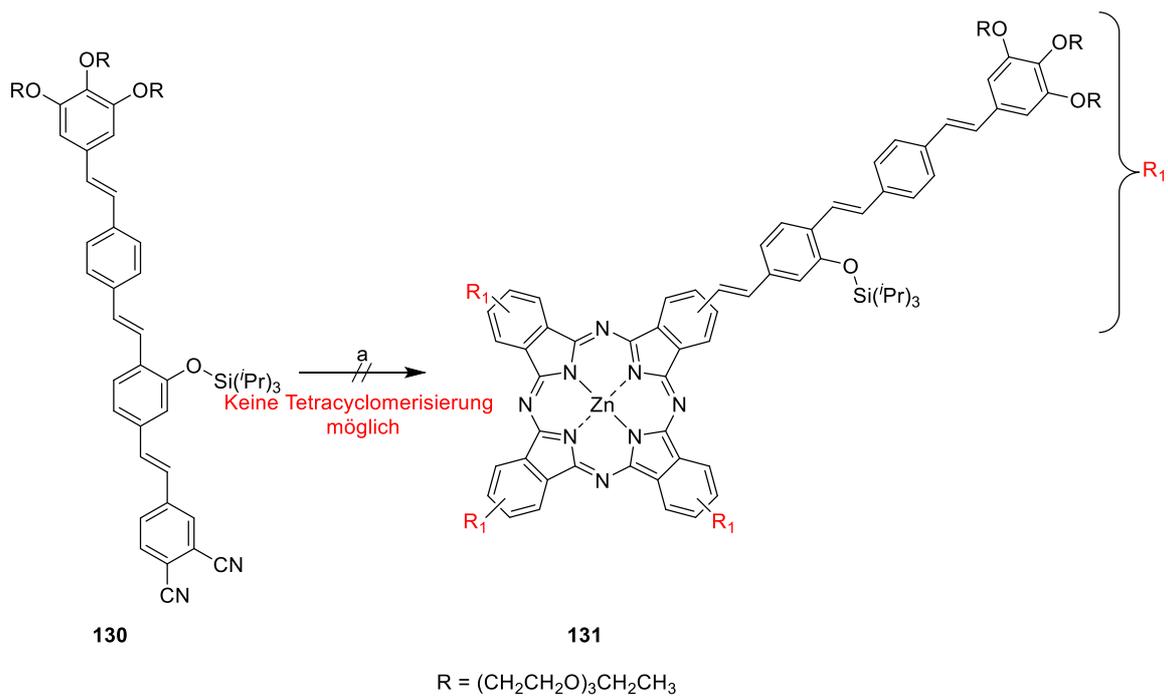
Reaktionsschema 16: Synthese des silylgeschützten Arms **130**: a) 1. **117**, KO^tBu , THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ 2. LiAlH_4 , THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ b) MnO_2 , DCM, RT c) **51**, KO^tBu , THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Morpholin, THF, RT e) TIPSOTf, 2,6-Lutidin, DMF, RT.

Im ersten Schritt wurde die verlängerte Kopfgruppe **105** mit dem funktionalisierten Kernbaustein **117** in einer Wittig-Horner-Reaktion umgesetzt, woraufhin eine Mischung aus dem Ester und der hydrolysierten Säure erhalten wurde, welche beide im Anschluss mit Hilfe von LiAlH_4 zum Alkohol **126** reduziert wurden. Dieser wurde nun mit Hilfe von MnO_2 in DCM in einer Ausbeute von 79 % zum Aldehyd **127** oxidiert, wobei der vollständige Umsatz am Verschwinden des Singulets der zur OH-Gruppe α -ständigen CH_2 -Gruppe bei 4.69 ppm mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden konnte. Nach erfolgter Aufarbeitung zeigte die Reinheitskontrolle per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein sauberes Produkt, wohingegen nach einigen Tagen mehrere schwache zusätzliche Aldehydsignale im Bereich von 9.8 ppm - 10.0 ppm zu erkennen waren. Dies deutet auf eine Zersetzung bei Raumtemperatur hin. Das Produkt wurde nach erneuter Synthese im Tiefkühlschrank gelagert, wobei keine zusätzlichen Signale mehr detektiert werden konnten. Die darauffolgende Wittig-Horner-Reaktion mit dem Kernvorläufer **51** verlief in einer Ausbeute von 84 %, die vollständige Umsetzung konnte am Verschwinden des charakteristischen Singulets des Aldehyds **127** bei 9.95 ppm mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden. Die Abspaltung der Allylschutzgruppe erfolgte dabei analog zum kürzeren Arm, wobei der Alkohol **129** in einer sehr guten Ausbeute von 94 % erhalten werden konnte.

Im ersten Ansatz wurde versucht, den Alkohol **129** mit TIPSCI mit Imidazol als Base in DMF zu schützen. Trotz mehrmaliger Zugabe der Edukte sowie einer erhöhten Reaktionsdauer von vier Tagen konnte mit Hilfe von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle nur ein geringer Umsatz von ca. 10 % beobachtet werden, weshalb die Reaktion abgebrochen wurde. Lediglich die zweite Variante mit dem reaktiveren Silylierungsreagenz^[303] TIPSOTf und 2,6-Lutidin als Base in DMF führte in Anlehnung an die Literatur^[304] zum Produkt **130** in einer Ausbeute von 73 %.

Anschließend wurde entsprechend Reaktionsschema 17 versucht, den geschützten Arm **130** in einer Tetracyclomerisierung zum entsprechenden geschützten Phthalocyanin **131** umzusetzen. Doch schon nach 20 Minuten der Reaktion unter Standardbedingungen zeigte sich eine Braunfärbung der Lösung, was auf eine Entschützung mit anschließender Nebenreaktion hindeutete. Nach Überprüfung mittels MALDI-Spektrometrie konnten weder Edukt- noch Produktsignale detektiert werden. Auch konnte bereits nach 20 Minuten mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle keinerlei Edukt mehr nachgewiesen werden, was die eben aufgestellte These untermauert.

Die Silylschutzgruppe erwies sich somit als nicht stabil genug für die Bedingungen der entsprechenden Synthese, weshalb nach einer Alternative gesucht werden musste.

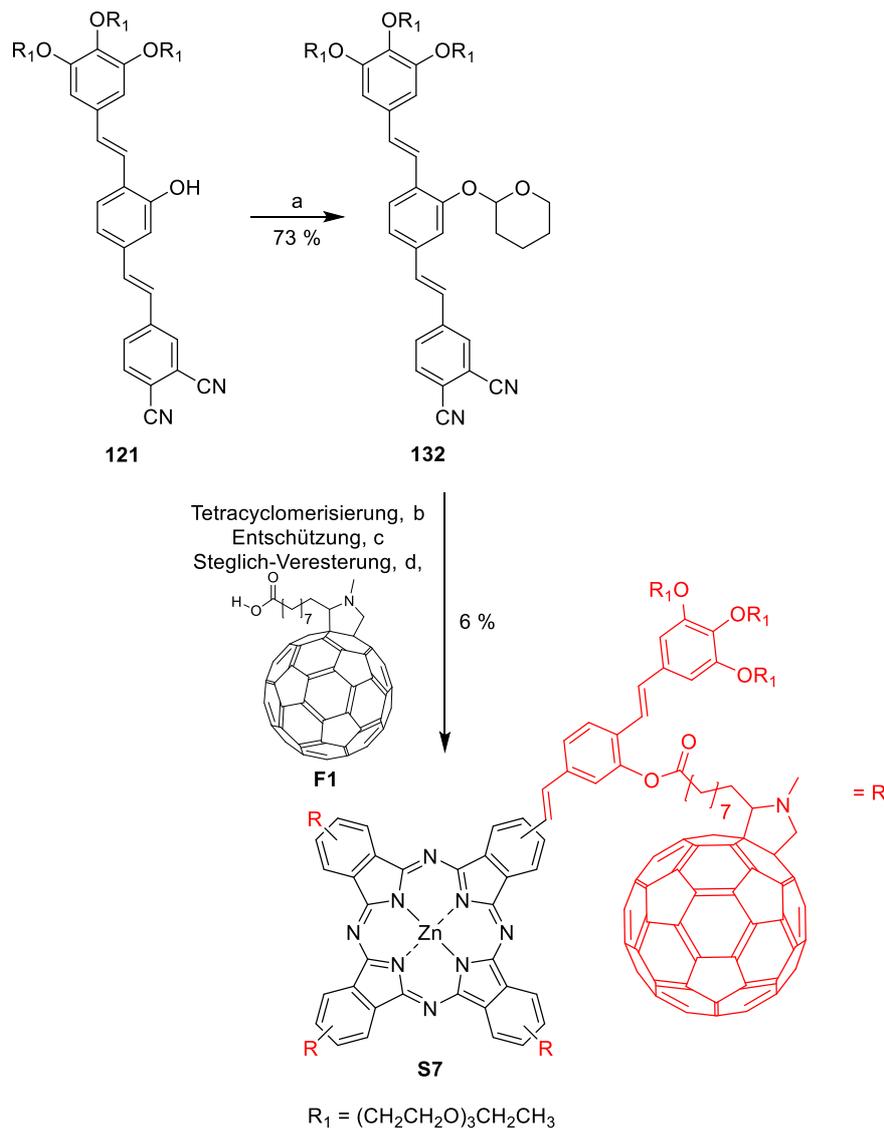


Reaktionsschema 17: Fehlgeschlagene Tetracyclomerisierung des Arms **130**: a) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, DMAE, 140°C .

5.1.3.6 Synthese der sterisch überfrachteten Moleküle **S7** und **S8** mittels Einführung einer THP-Schutzgruppe

Da die THP-Schutzgruppe eine hohe Stabilität im basischen Milieu aufweist und mit Hilfe saurer Reaktionsbedingungen vergleichsweise leicht entschützt werden kann, wurde diese in die entsprechenden Arme eingeführt.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese des kleineren Phthalocyanins **S7** ausgehend vom entschützten Arm **121** beschrieben (Reaktionsschema 18).



Reaktionsschema 18: Synthese des sterisch überfrachteten Zielmoleküls **S7**: a) 3,4-Dihydro-2H-pyran, PPTS, DCM, 0 °C → RT b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, DMAE, DBU, 130 °C c) TFA, DCM, -78 °C d) DIC, DPTS, DCM, RT.

Beim ersten Ansatz konnte Verbindung **132** nur in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden, da während der säulenchromatographischen Reinigung über azides Kieselgel das Produkt teilweise entschützt wurde. Durch den Einsatz von neutralisiertem Kieselgel konnte die Ausbeute auf 73 % gesteigert werden. Da dieser Arm entscheidend für die Synthese des Phthalocyanins ist, ist der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Zuordnung der entsprechenden Signale, welche mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren (HSQC, HMBC, COSY)

erfolgte, dargestellt (Abbildung 48). Das Verhältnis der Integration des einen Protons der *CH*-Gruppe der THP-Schutzgruppe (Einschub, lila) zu den charakteristisch aufgespaltenen Signalsätzen der aromatischen Protonen des Phthalonitrilrings von 1 : 1 (orange, grün, dunkelgelb) beweist dabei eindeutig die erfolgreiche Synthese der Verbindung **132**.

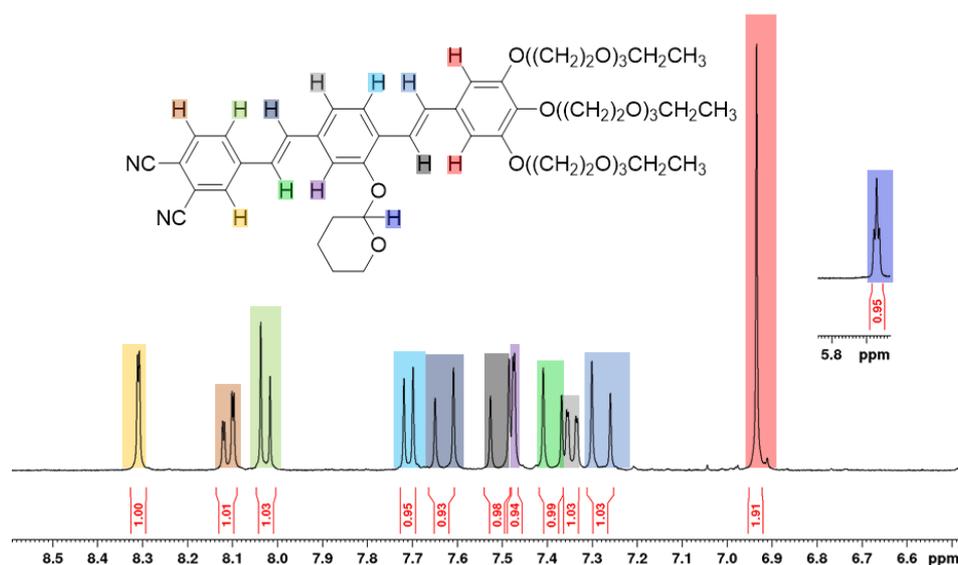


Abbildung 48: Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, RT, Aceton- d_6) des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe der Verbindung **132** mit Zuordnung der Signale.

Anschließend wurde die Verbindung **132** in DMAE bei 130 °C mit katalytischen Mengen von DBU als Hilfsbase tetracyclomerisiert, wobei das gewünschte, geschützte Produkt mittels MALDI-Spektrometrie nachgewiesen werden konnte. Die Entschützung wurde in Anlehnung an die Literatur^[305] mit Hilfe von TFA in DCM bei -78 °C durchgeführt. Im letzten Schritt fand die vierfache Steglich-Veresterung mit dem Fulleren mit Abstandshalter sowie mit DIC und DPTS statt.

Auf Basis einer 40%-igen Ausbeute der Tetracyclomerisierung, führt dies unter der Annahme, dass die Entschützung und Steglich-Veresterung jeweils in 79 % Ausbeute pro individuellem Arm verläuft, zu einer Gesamtausbeute von 6 %. Selbst eine Steigerung der Umsetzung pro Arm auf 90 %, würde nur eine Gesamtausbeute von 17 % liefern. Das Nadelöhr dieser Synthese sind also die Vierfachumsetzungen am fertigen Sternmolekül.

Aufgrund der starken Aggregation sowie der Überlagerung der Signale der unterschiedlichen Regioisomere wurden auch beim Phthalocyanin **S7** NMR-Spektren mit stark verbreiterten Signalen erhalten.

Die vier eingeführten Fullerene führen in diesem Fall zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.^[54, 143]

Der aromatische Bereich konnte durch eine ^1H -NMR-Messung von Verbindung **S7** bei Raumtemperatur in THF- d_8 jedoch akzeptabel aufgelöst werden (Abbildung 49), wobei ein Verhältnis von acht Protonen an der Kopfgruppe bei 6.8 ppm (Abbildung 49, rot) zu vier

Protonen der diastereotopen CH_2 -Gruppe bei 4.6 ppm (Abbildung 49, orange) des Pyrrolidinrings am Fulleren die erfolgreiche vierfache Veresterung bestätigt. Des Weiteren konnten alle relevanten Protonen im aromatischen Bereich detektiert werden, die Positionen und Integrale sind dabei in guter Übereinstimmung mit der Struktur. Auch die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums sind aufgrund der starken Aggregation sowie der vier zusätzlichen C_{60} -Einheiten extrem verbreitert und trotz einer Langzeitmessung an einem, mit einem Kryoprobenkopf, ausgestatteten 600 MHz-NMR-Gerät konnten einige tertiäre und quartäre Signale nicht zweifelsfrei detektiert werden. Dennoch bestätigen insbesondere die typischen Signale des Pyrrolidinrings bei 39.8 und 70.8 ppm, das Signal des Esters bei 172.2 ppm, sowie die Vielzahl der breiten Signale zwischen 134 ppm und 158 ppm die Existenz des Zielmoleküls.

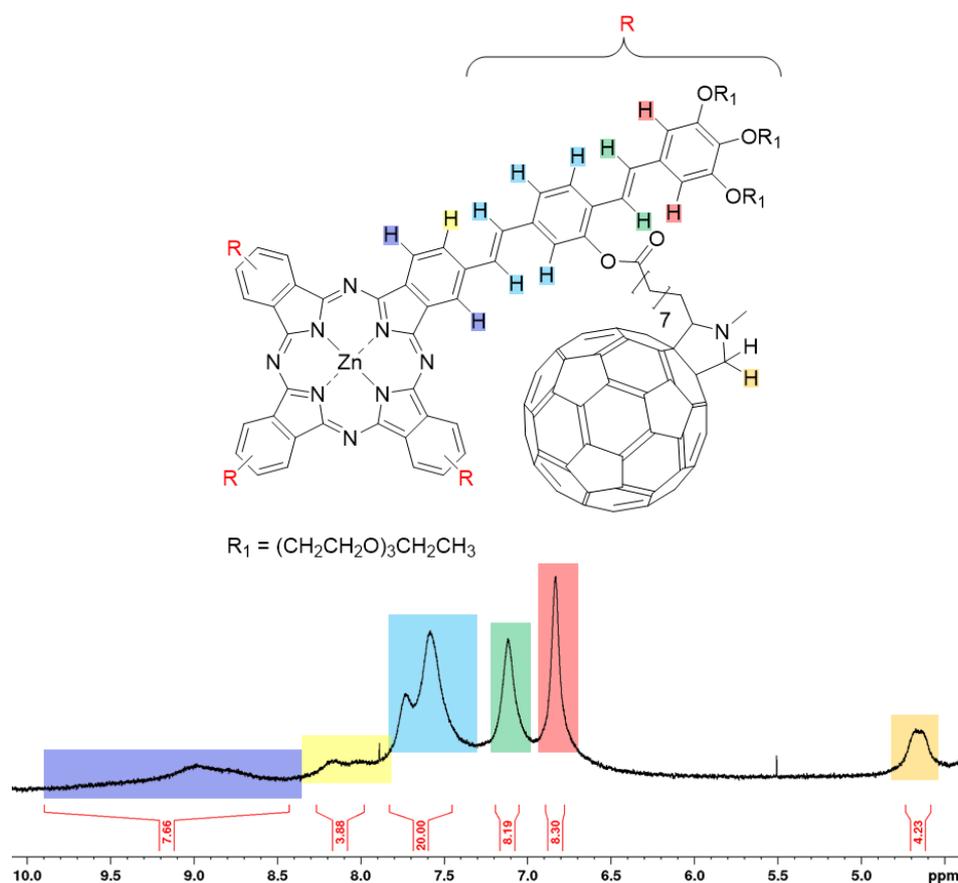


Abbildung 49: Darstellung des aromatischen Bereichs des 1H -NMR-Spektrums (400 MHz, RT, $THF-d_8$) der Verbindung **S7** zwischen 4.4 ppm und 10.1 ppm.

Abbildung 50 stellt den Vergleich eines 1H -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur (unten) und mit einem bei 370 K (oben) der Verbindung **S7** dar, wobei alle Protonen des Fullerenespacers erfolgreich zugeordnet werden konnten. Im Gegensatz zur Messung bei Raumtemperatur konnte insbesondere der aliphatische Bereich durch die hohen Temperaturen besser aufgelöst werden, was sich durch die erhöhte Mobilität der Fullerene mit Abstandshaltern erklären lässt. Das Signal der CH -Gruppe des Pyrrolidinrings (grün) wird von den Protonen der

Oligo(ethylenoxy)ketten zwischen 3.47 ppm und 3.84 ppm überlagert. Bei noch höheren Temperaturen kam es jedoch zur Zersetzung des Produktes, was durch die Anwesenheit von mehreren Spots bei der Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde.

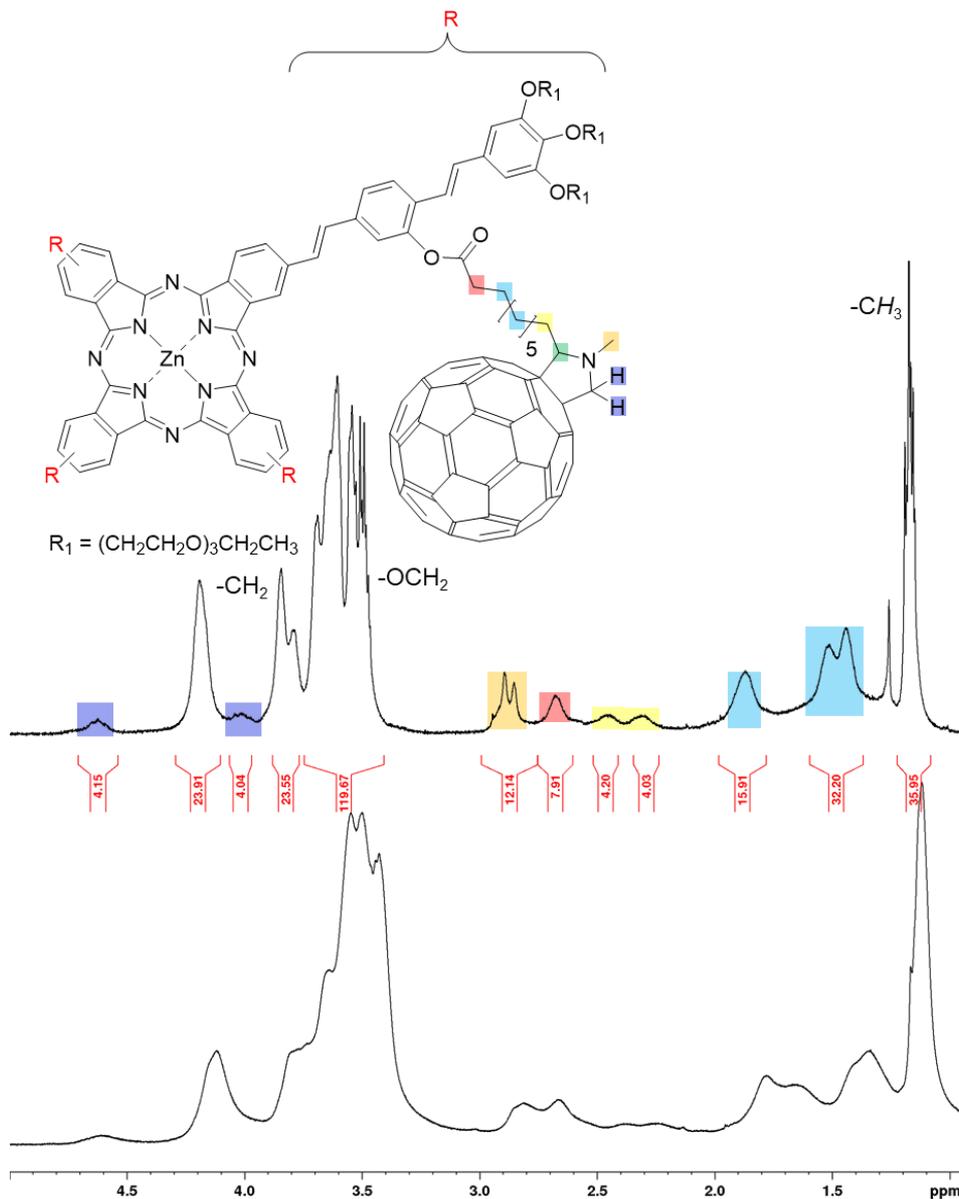


Abbildung 50: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, 370 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) der Verbindung **S7** zwischen 1.0 ppm und 5.0 ppm mit Zuordnung der Protonen des Fullerenespacers (oben), sowie das stark verbreiterte Spektrum (400 MHz, RT, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) bei Raumtemperatur zum Vergleich (unten).

Das MALDI-Spektrum (Abbildung 51) untermauert zweifelsfrei die Abwesenheit von nicht vollständig gekoppeltem Produkt, wobei die Pfeile die nicht gebildeten, eventuellen Nebenprodukte mit drei, zwei, einem oder gar keinem Fullerenspacer zeigen.

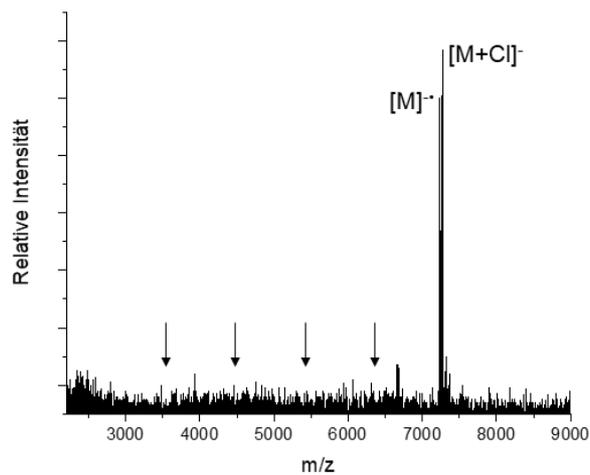
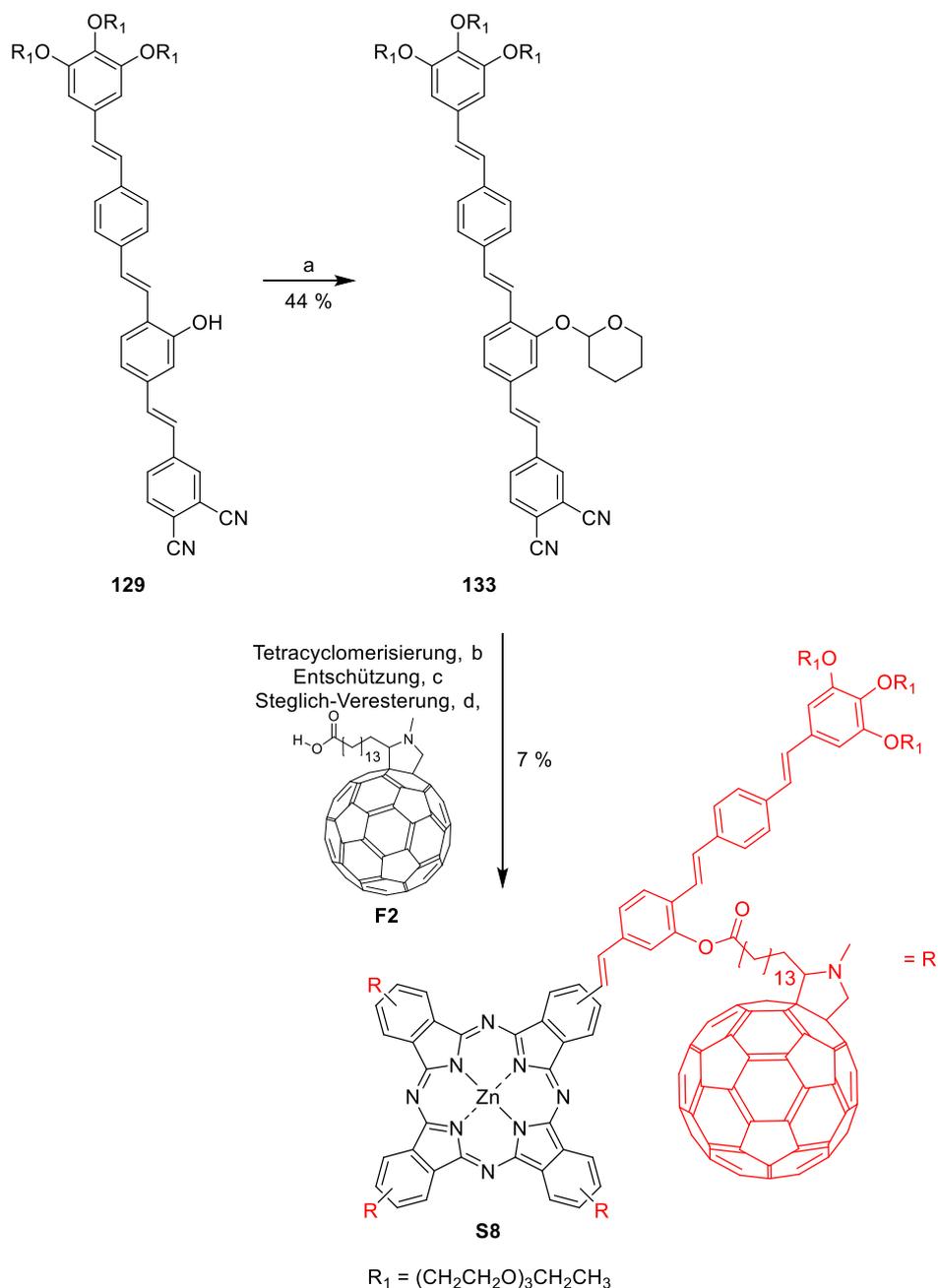


Abbildung 51: MALDI-Spektrum der Verbindung **S7**, gemessen mit negativer Spannungspolarität. Die Pfeile dienen der Hervorhebung der Massen der Nebenprodukte.

Da in der Literatur^[126] gezeigt wurde, dass sich bei größeren Armen insbesondere längere Abstandshalter am Fulleren anbieten, wurde das System **S8** ausgehend vom Arm **129** synthetisiert (Reaktionsschema 19).



Reaktionsschema 19: Synthese des Phthalocyanins **S8**: a) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, PPTS, DCM, RT b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, DBU, DMAE, 130 °C c) TFA, DCM, -78 °C d) DIC, DPTS, DCM, RT.

Analog zur Synthese von **132** wurde **133** ausgehend von **129** in einer Ausbeute von 44 % erhalten. Abbildung 52 stellt den aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **133** mit Zuordnung der einzelnen Protonen, welche mittels 2D-NMR-Spektren (COSY, HMBC, HSQC) bestimmt wurden, dar. Das Verhältnis der Integration des einen *CH*-Protons der THP-Schutzgruppe zu den aromatischen Protonen, insbesondere zu den charakteristischen Protonen des Phthalonitrilrings (gelb, orange, hellgrün), bestätigt zudem die vollständige Schützung des Alkohols.

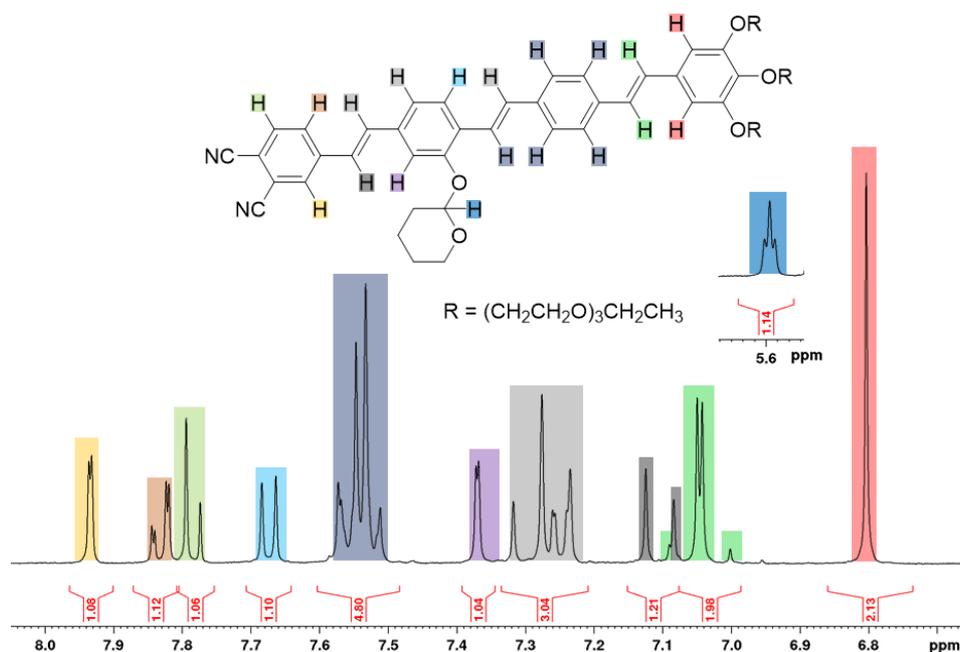


Abbildung 52: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe der Verbindung **133** mit Zuordnung der Signale.

Die Tetracyclomerisierung und die Entschützung wurden analog zum kleineren System **S7** durchgeführt. Die vierfache Steglich-Veresterung erfolgte mit dem Fulleren mit längerem Abstandshalter **F2**, die Ausbeute über diese letzten drei Stufen betrug insgesamt 7 %.

Während in CD_2Cl_2 nur sehr breite $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern erhalten wurden, welche auf eine zusätzliche Aggregation der Fullerene hindeuten, konnte die Aggregation durch Zugabe von zwei Tropfen Pyridin- d_5 verringert werden.^[189, 192-195, 282] Abbildung 53 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, wobei die Integration der Kopfgruppenprotonen bei 6.8 ppm (rot) und des einen Protons der diastereotopen CH_2 -Gruppe des Pyrrolidinrings bei 4.6 ppm (grün) wieder ein Verhältnis von acht zu vier zeigt, was die erfolgreiche vierfache Veresterung bestätigt. Das zweite diastereotope Proton dieser Gruppe sowie das der CH -Gruppe des Pyrrolidinrings sind von den Signalen der Oligo(ethylenoxy)ketten zwischen 3.4 ppm und 4.0 ppm überlagert. Des Weiteren fällt im Bereich von 1.0 ppm bis 2.0 ppm ein Großteil der Protonen des Spacers (blau) mit den CH_3 -Gruppen der Ketten zusammen. Trotzdem konnten alle relevanten Signale identifiziert und durch Vergleiche mit **S7** sowie der Literatur^[126] und teilweise mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren zugeordnet werden, wobei die Positionen und Integrale in guter Übereinstimmung mit der Struktur sind.

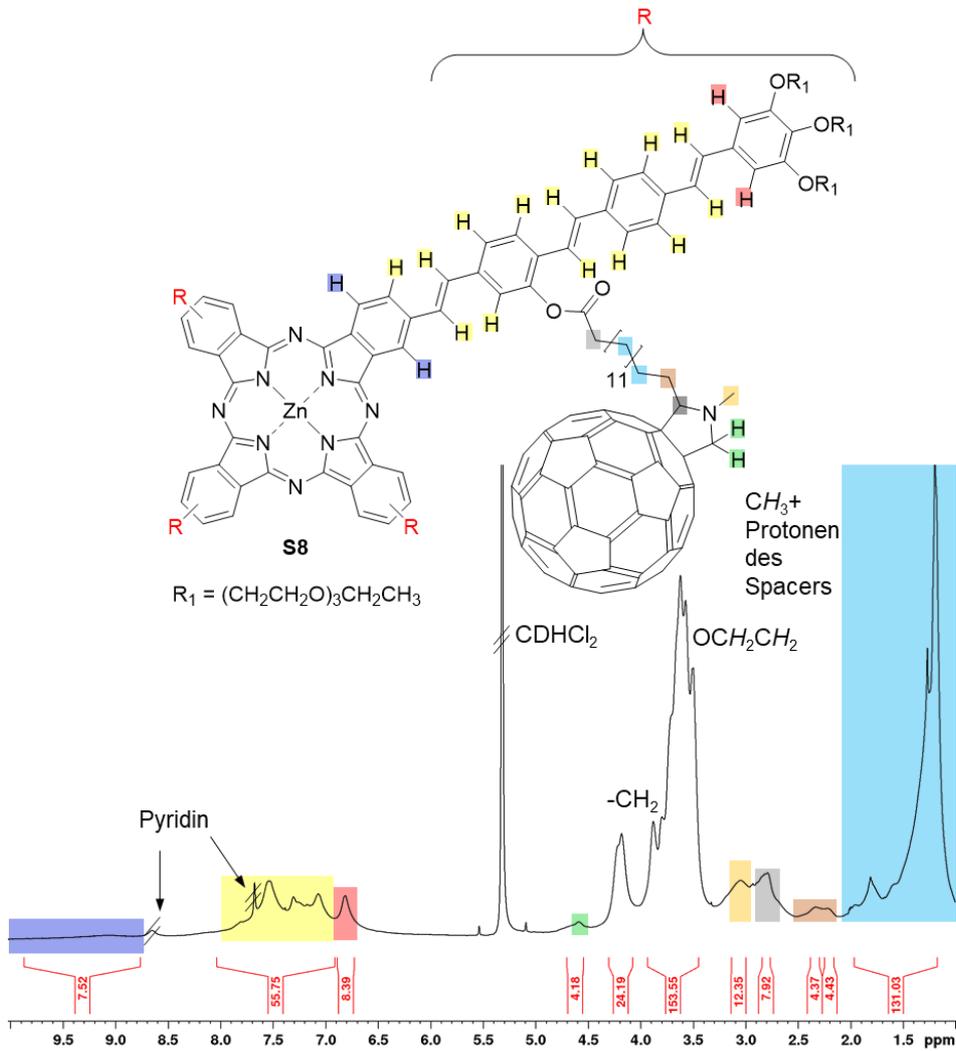


Abbildung 53: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD₂Cl₂ + zwei Tropfen Pyridin-*d*₅) der Verbindung **S8** mit Zuordnung der Signale.

Zudem zeigt der Vergleich der IR-Spektren der Verbindung vor der Veresterung mit vier freien OH-Gruppen (Abbildung 54, schwarz, oben) und des Zielmoleküls **S8** (Abbildung 54, rot, unten), dass keine Bande für eine freie OH-Gruppe bei 3245 cm⁻¹ mehr sichtbar ist, dafür kann ein scharfes Signal der Carbonylschwingung des Esters bei 1750 cm⁻¹ im Zielmolekül beobachtet werden.

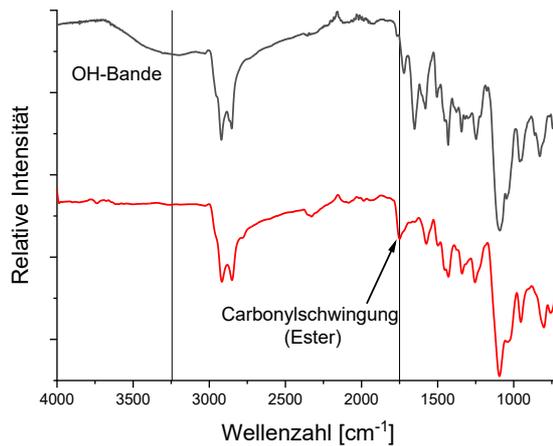


Abbildung 54: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen **56** (schwarz, oben) und des Zielmoleküls **S8** (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale.

Beim Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (rot) mit dem experimentell erhaltenen (schwarz) fällt eine nahezu exakte Übereinstimmung auf, was die erfolgreiche Synthese des Zielmoleküls zusätzlich bestätigt (Abbildung 55).

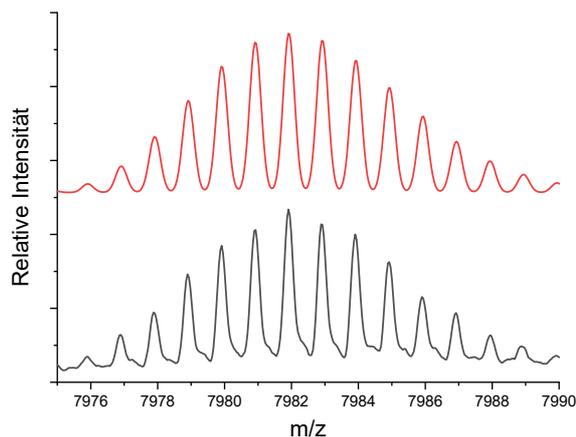


Abbildung 55: Vergleich des simulierten MALDI-HRMS-Spektrums (rot) mit dem experimentellen (schwarz) der Verbindung **S8** (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverreibung mit DCTB).

Beide Zielmoleküle **S7** und **S8** wurden mittels GPC gereinigt, wobei das Produkt **S7** im dritten Zyklus isoliert wurde (Abbildung 56, A), das Elugramm von **S8** zeigte beim Auftragen der reinen Verbindung nur ein Signal (Abbildung 56, B).

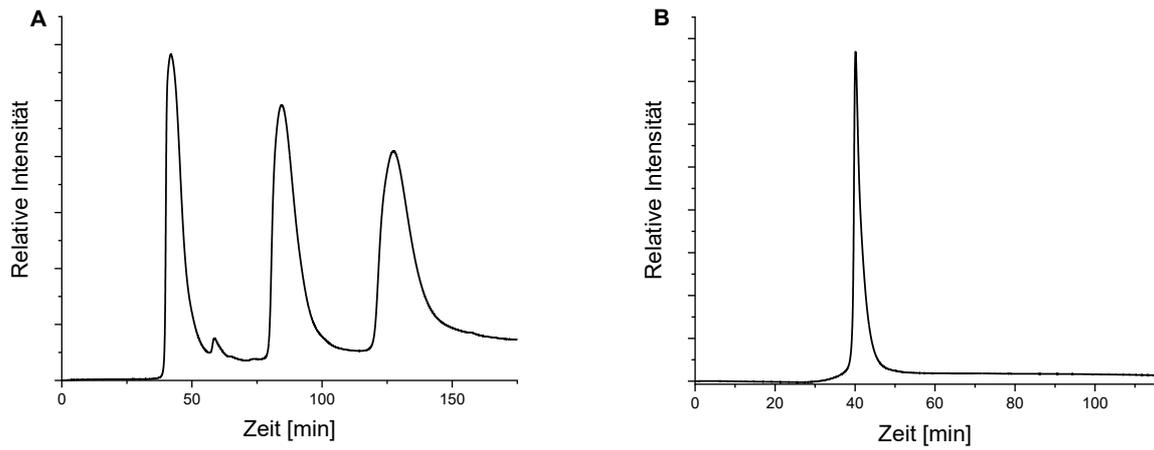


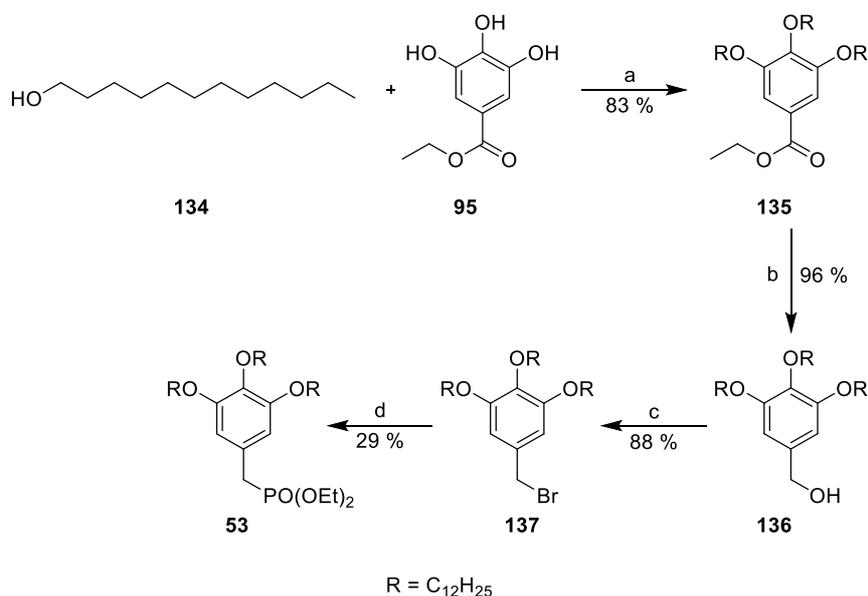
Abbildung 56: GPC-Eluogramm von **S7** nach erfolgreicher Reinigung (A) und von **S8** nach neuerlichem Test der Reinheit (B).

5.2 Synthese der Stilbensterne mit aliphatischen Ketten

Zum Vergleich der thermotropen Eigenschaften wurden ebenfalls die Stilben-Sternmesogene **S4-S6** sowie das sterisch überfrachtete Molekül **S9** synthetisiert, die aliphatische Ketten in der Peripherie besitzen. Es wurde davon ausgegangen, dass aliphatische Ketten geringere Wechselwirkungen mit einer Glasoberfläche zeigen, wodurch eine homöotrope Orientierung auf einem Substrat erleichtert werden könnte. In der Masterarbeit^[56] konnten bereits geringe Mengen des kleinsten Sternmesogens **S4** synthetisiert werden, wobei die Synthese in diesem Kapitel auch noch einmal kurz zusammengefasst wird. Die vollständige Charakterisierung und weiterführende Messungen erfolgten jedoch erst im Zuge dieser Arbeit.

5.2.1 Synthese der Sternmesogene S4-S6

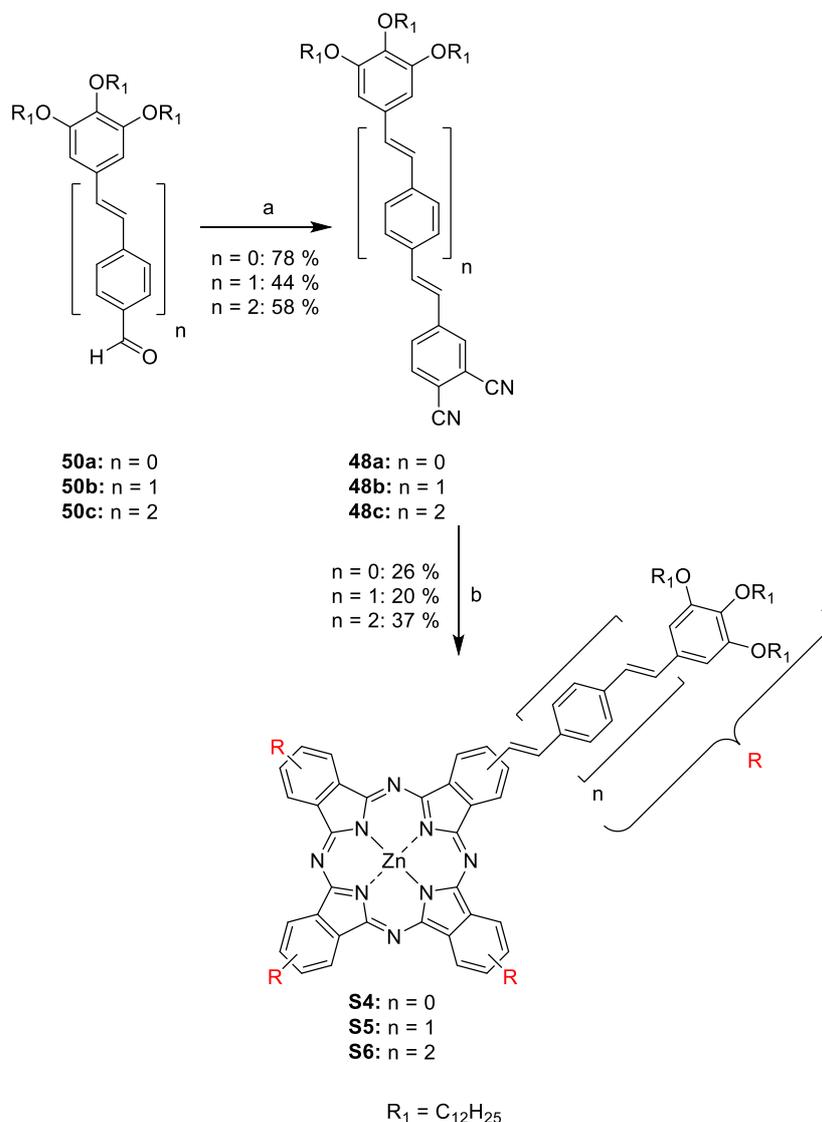
Für die Sternmesogene mit aliphatischen Ketten wurde zunächst die literaturbekannte Kopfgruppe mit C₁₂-Ketten **53** analog zu Reaktionsschema 20 über vier Stufen in einer Ausbeute von 20 % erfolgreich synthetisiert.



Reaktionsschema 20: Synthese der Kopfgruppe **53**: a) K₂CO₃, KI, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C^[306] b) LiAlH₄, THF, 0 °C → RT^[306] c) PBr₃, DCM, RT^[69, 307] d) P(OEt)₃, 130 °C^[308].

Die Zielmoleküle **S4-S6** konnten nun in einer zweistufigen Synthese ausgehend von den Aldehyden **50a**, **50b**^[309] und **50c** analog zu Reaktionsschema 21 erfolgreich synthetisiert werden. Die Verbindung **50a** wurde von Herrn Dr. Philipp Maier und die Verbindung **50c** von Herrn Dr. Markus Hügel zur Verfügung gestellt, Verbindung **50b** wurde analog zu dem entsprechenden Arm mit Oligo(ethylenoxy)ketten aus der Kopfgruppe **53** synthetisiert. Im ersten Schritt wurden die Aldehyde **50a-c** in einer Wittig-Horner-Reaktion mit dem

Kernvorläufer **51** umgesetzt, wobei die Arme in einer Ausbeute zwischen 44 % und 78 % erhalten wurden. Im Anschluss wurden die Arme **48a**, **48b** und **48c** in einer Tetracyclomerisierungsreaktion zu den gewünschten Phthalocyaninen **S4**, **S5** und **S6** umgesetzt, wobei die Ausbeuten zwischen 20 % und 37 % lagen. Die Sternmesogene wurden zudem alle mittels Säulenchromatographie, GPC und Umkristallisation gereinigt.



Reaktionsschema 21: Synthese der Sternmesogene **S4**, **S5** und **S6**: a) **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT b) DMAE, Zn(OAc)₂·2(H₂O), 130 °C.

Aufgrund der starken Aggregation sowie dem Vorhandensein unterschiedlicher Regioisomere und dem Überlapp von deren Signalen, wurden hier, sowohl im ¹H-, als auch im ¹³C-NMR-Spektrum breite Signale erhalten,^[187-191] wobei im Gegensatz zu den entsprechenden Molekülen mit Oligo(ethylenoxy)ketten (**S1-S3**) auch der Einsatz von THF-*d*₈ als deuteriertes Lösungsmittel keine Verbesserung mit sich brachte. Die Aggregation der Phthalocyaninkerne wird hier durch die linearen aliphatischen Ketten zusätzlich unterstützt, wohingegen die eher gefalteten Oligo(ethylenoxy)ketten^[62] zu einer Verminderung der Aggregation beitragen. Durch

Zugabe von einigen Tropfen Pyridin- d_5 konnte die Aggregation jedoch soweit verringert werden, dass alle relevanten Protonensignale identifiziert werden konnten,^[189, 192-195] wobei eindeutig eine stärkere Verbreiterung der Spektren vom kleinsten (**S4**) zum größten Mesogen (**S6**) beobachtet werden konnte. Die Positionen sowie Integrale der Protonen sind dabei in guter Übereinstimmung mit der Struktur der Moleküle. Aufgrund der breiten Signale erfolgte die Zuordnung der Signale in erster Linie im Vergleich mit der Literatur^[189, 280, 310] sowie mit Hilfe der Simulation der Verschiebung der Signale mittels ChemDraw. Die erfolgreiche Synthese wurde zudem durch die Aufnahme von MALDI-Spektren untermauert. Abbildung 57 zeigt beispielsweise das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **S4** in CD_2Cl_2 mit zwei Tropfen Pyridin- d_5 , wobei die Signale im aromatischen Bereich zugeordnet wurden.^[56]

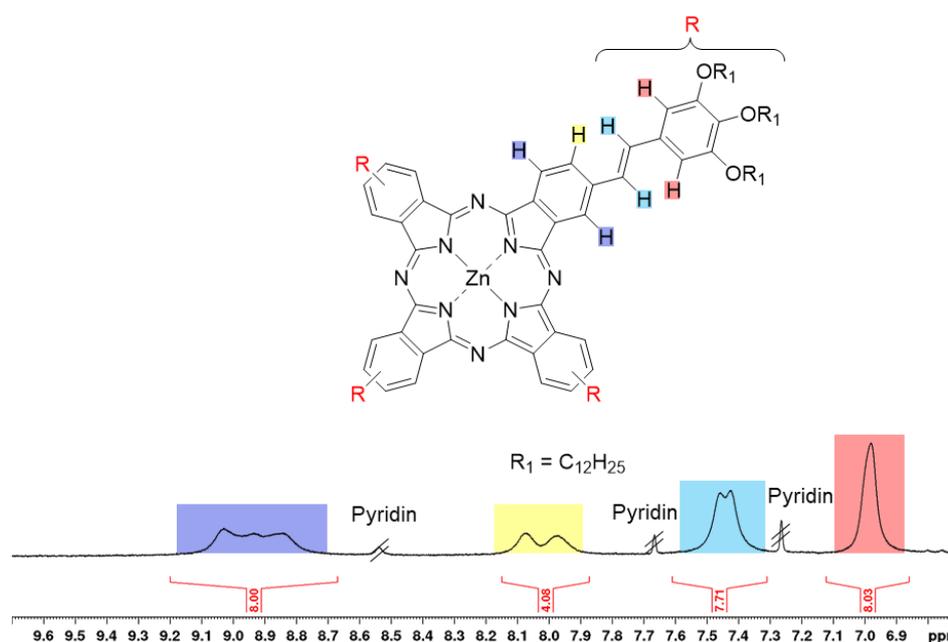


Abbildung 57: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2 + zwei Tropfen Pyridin- d_5) der Verbindung **S4** mit Zuordnung der Signale.

Der aromatische Bereich von **S5** ist in Abbildung 58 dargestellt, wobei alle relevanten Protonen durch Vergleiche mit anderen Phthalocyaninen^[189, 280, 310] sowie mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC) zugeordnet werden konnten.

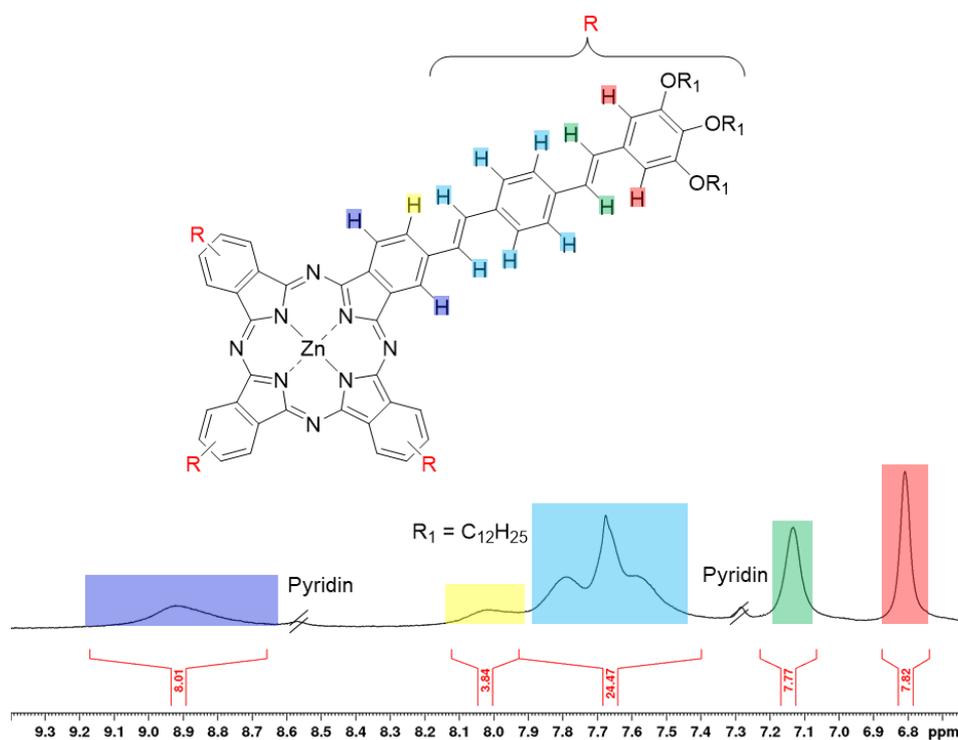


Abbildung 58: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2 + zwei Tropfen Pyridin-d_5) der Verbindung **S5** mit Zuordnung der Signale.

Insbesondere im Fall von **S6** kann eine zusätzliche Verbreiterung der Signale beobachtet werden, weshalb das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hier nicht dargestellt wird. Dies liegt an der stärkeren Aggregation dieser Verbindungen, da durch die längeren Arme und die somit steigende Zahl an Wiederholungseinheiten ein zusätzlicher π - π -Überlapp der Mesogene möglich ist. Auch durch vermehrte Zugabe von Pyridin-d_5 konnte die Auflösung der Spektren nicht optimiert werden.

Durch erneutes Auftragen der aufgereinigten Verbindungen auf die GPC konnte allerdings die Reinheit der Verbindungen bestätigt werden, da in den Elugrammen jeweils nur noch ein schmaler Peak beobachtet werden konnte (Abbildung 59).

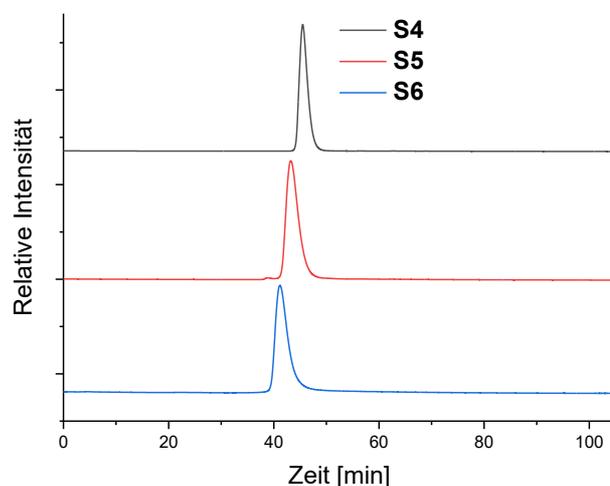
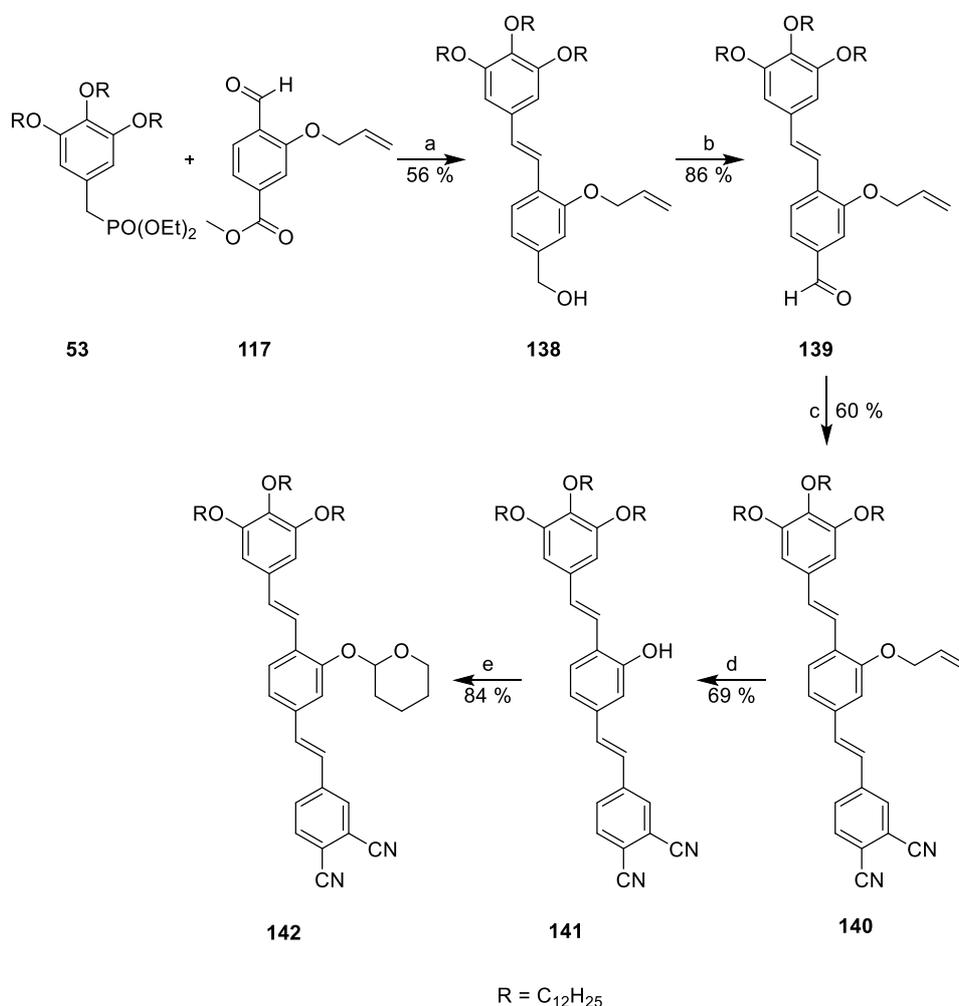


Abbildung 59: GPC-Elugramme nach neuerlichem Test der Reinheit der Verbindungen **S4-S6**.

5.2.2 Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls **S9**

Zur Synthese der Verbindung **S9** wurde zunächst der entsprechende THP-geschützte Arm **141** analog zur entsprechenden Verbindung mit Oligo(ethylenoxy)ketten in einer Gesamtausbeute von 17 % über fünf Stufen erfolgreich synthetisiert (Reaktionsschema 22).



Reaktionsschema 22: Synthese des geschützten Arms **142**: a) 1. KO^tBu, THF, 0 °C → RT 2. LiAlH₄, THF, 0 °C → RT b) MnO₂, DCM, RT c) **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT d) Pd(PPh₃)₄, Morpholin, THF, RT e) 3,4-Dihydro-2H-pyran, PPTS, DCM, RT.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **142** beweist anhand des Integrationsverhältnisses des Protons der CH-Gruppe an der THP-Schutzgruppe (lila) zu den Kopfgruppenprotonen (rot) von 1:2 die vollständige Umsetzung des Alkohols **141**, des Weiteren kann auch die charakteristische Aufspaltung der Protonen des Phthalonitrilringes beobachtet werden (Abbildung 60). Die Zuordnung erfolgte dabei durch die Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC).

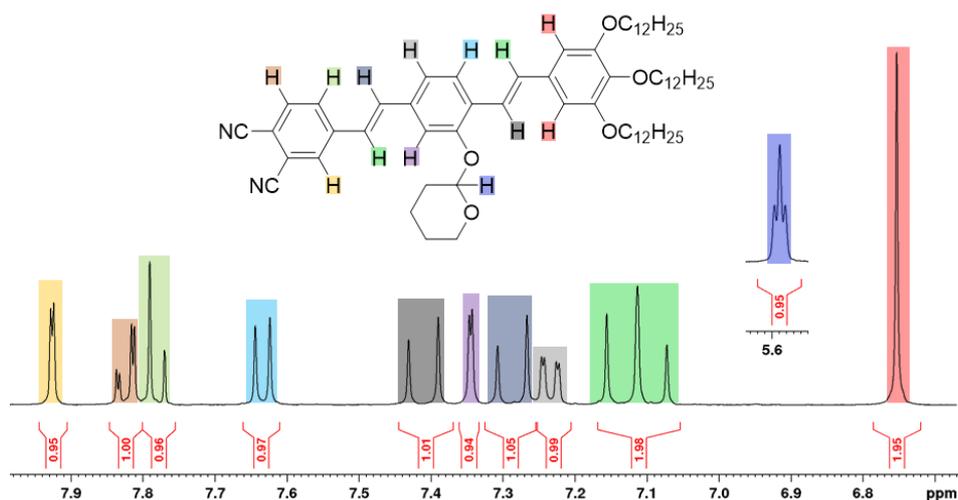
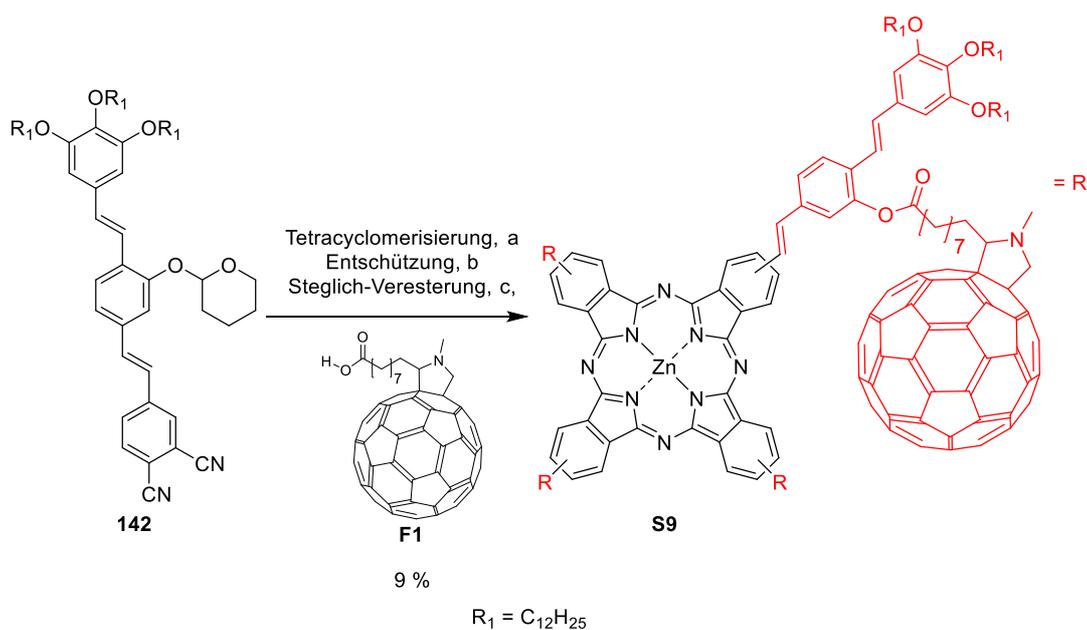


Abbildung 60: Darstellung des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) der Verbindung **142** mit Zuordnung der Signale.

Die sterisch überfrachtete Verbindung **S9** konnte analog zu Reaktionsschema 23 in einer Ausbeute von 9 % über drei Stufen synthetisiert werden.



Reaktionsschema 23: Synthese des sterisch überfrachteten Zielmoleküls **S9**: a) DMAE, DBU, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ b) TFA, DCM, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ c) DIC, DPTS, DCM, RT.

Zunächst wurde der Arm **142** in DMAE bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ mit drei Tropfen DBU als Hilfsbase und $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tetracyclomerisiert. Die Entschützung erfolgte analog zum System mit Oligo(ethylenoxy)ketten mit Hilfe von TFA in DCM. Im Anschluss wurde der erhaltene Alkohol in einer vierfachen Steglich-Veresterung mit Hilfe von DIC und DPTS mit dem Fullerenespacer **F1** zur Zielverbindung **S9** umgesetzt.

Durch die vier C_{60} -Fullerene konnte eine zusätzliche Verbreiterung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet werden.^[54, 143]

Das aussagekräftigste $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde dabei in CD_2Cl_2 mit zwei Tropfen Pyridin- d_5 erhalten (Abbildung 61). Es konnten alle relevanten Protonen des Phthalocyanins im aromatischen Bereich sowie des Fulleren-Spacers identifiziert werden. Das Integrationsverhältnis der Protonen der Kopfgruppe (rot, 6.7 ppm) mit einem Proton der diastereotopen CH_2 -Gruppe des Pyrrolidinrings (orange, 4.6 ppm) von 2 : 1 deutet auf eine vollständige, vierfache Veresterung hin. Das Proton der CH -Gruppe sowie das zweite Proton der CH_2 -Gruppe des Pyrrolidinrings sind von den OCH_2 -Ketten der Dodecyloxyketten im Bereich von 3.8 ppm - 4.1 ppm überdeckt, die restlichen Signale des Spacers werden von den CH_2 -Gruppen der Ketten im Bereich von 0.7 ppm - 1.8 ppm überlagert. Des Weiteren zeigen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das Signal des Esters bei 172 ppm, die typischen Signale des Pyrrolidinrings bei 40 ppm und 70 ppm sowie die Vielzahl der breiten Signale des Fullerenes zwischen 136 ppm und 157 ppm, dass das Zielmolekül erfolgreich synthetisiert wurde.

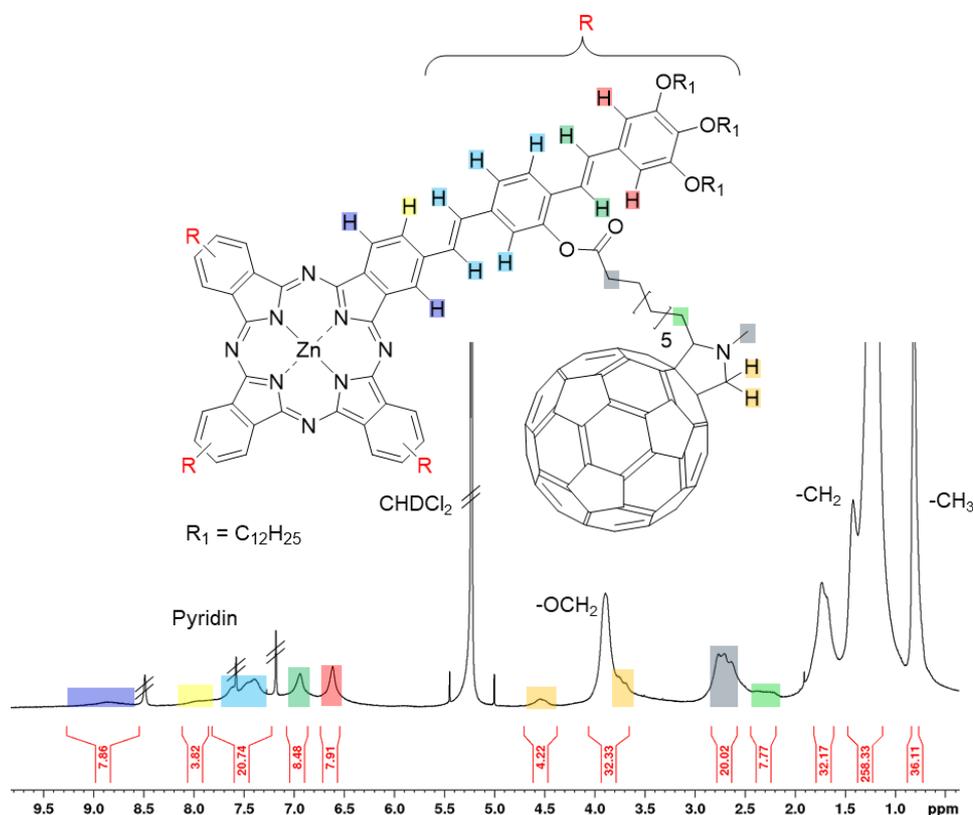


Abbildung 61: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2 + zwei Tropfen Pyridin- d_5) der Verbindung **S9** mit Zuordnung der Signale.

Beim Vergleich der IR-Spektren des Produktes **S9** sowie des Phthalocyanins mit vier freien OH-Gruppen **57** fällt die Abwesenheit des breiten Signals bei 3202 cm^{-1} der OH-Gruppe bei gleichzeitiger Anwesenheit eines scharfen Signals bei 1750 cm^{-1} des Esters in der Zielverbindung **S9** auf (Abbildung 62), was bestätigt, dass die vierfache Steglich-Veresterung erfolgreich war.

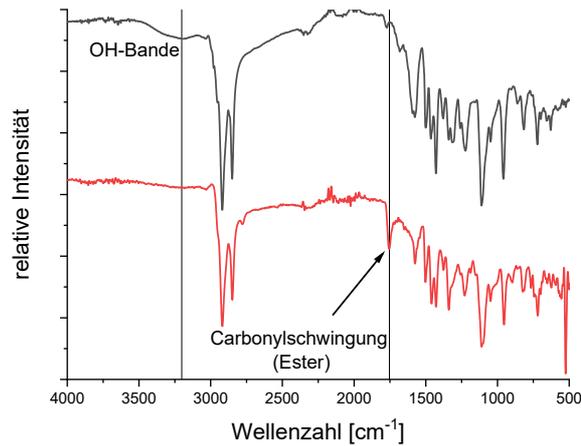


Abbildung 62: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen **57** (schwarz, oben) und des Zielmoleküls **S9** (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale.

Das experimentelle Isotopenmuster von **S9** ist zudem in perfekter Übereinstimmung mit dem Simulierten, was die erfolgreiche Synthese noch untermauert (Abbildung 63).

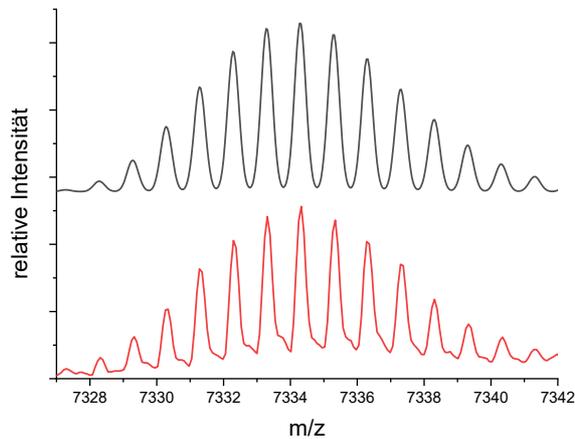


Abbildung 63: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (schwarz) mit dem experimentellen (rot) der Verbindung **S9** (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverschleibung mit DCTB).

Nach vollständiger Aufreinigung wurde die Verbindung **S9** erneut auf die GPC aufgetragen, wobei das Eluogramm aus nur einem einzigen Signal bestand, was die Reinheit der Verbindung zusätzlich unterstreicht (Abbildung 64).

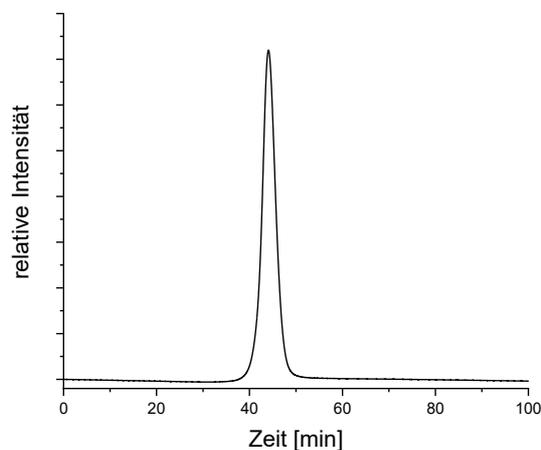
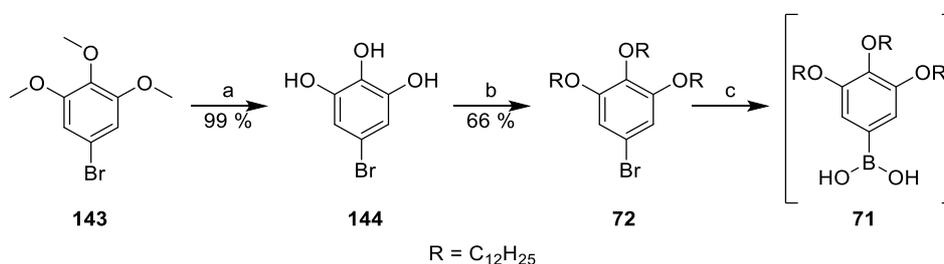


Abbildung 64: GPC-Eluogramm nach neuerlichem Test der Reinheit von **S9**.

5.3 Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)armen

5.3.1 Synthese der Vorstufen **71**, **79** und **75**

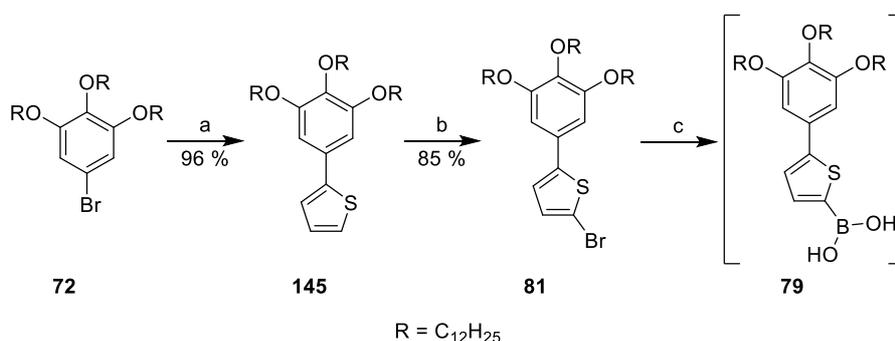
Als periphere Gruppe soll über die Suzuki-Kopplung ein 3,4,5-Trialkoxy-substituierter Aromat eingeführt werden. Dazu muss ausgehend von **72** die Verbindung zu **71** boryliert werden. Dies gelingt in einer dreistufigen, teilweise literaturbekannten Synthese^[48] ausgehend vom kommerziell erhältlichen **143** (Reaktionsschema 24), wobei die Lithiierung in Anlehnung an die Literatur^[311] durchgeführt wurde. Die Strategie, das Brom erst zu einem späteren Zeitpunkt einzuführen, hatte sich nicht bewährt. Dieser Weg liefert das Produkt nur in sehr geringen Ausbeuten.^[312]



Reaktionsschema 24: Synthese der bromierten Kopfgruppe **72**: a) BBr₃, DCM, -78 °C → RT b) BrC₁₂H₂₅, KI, K₂CO₃, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C, c) 1. nBuLi, THF, -78 °C → -20 °C 2. B(OMe)₃, THF, -78 °C → RT 3. HCl aq., H₂O.

Die Reaktionskontrolle der Verbindung **71** erfolgte nur mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie, da bekannt ist, dass solche Boronsäuren zur Bildung von Dimeren und Trimeren neigen, was eine Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie erheblich erschweren würde. Aufgrund der weitaus höheren Polarität des Produktes **71** im Vergleich mit dem Edukt **72** bzw. dem Zerfallsprodukt 1,2,3-Trisdodecyloxybenzol und der damit verbundenen sehr guten Auftrennung der Spots, konnte eine Aussage mit Hilfe von dünnschichtchromatographischer Kontrolle über den Umsatz der Reaktion sowie über die Reinheit des Produktes getroffen werden. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt, weshalb in diesem Fall auf die Angabe von Ausbeuten verzichtet wird.

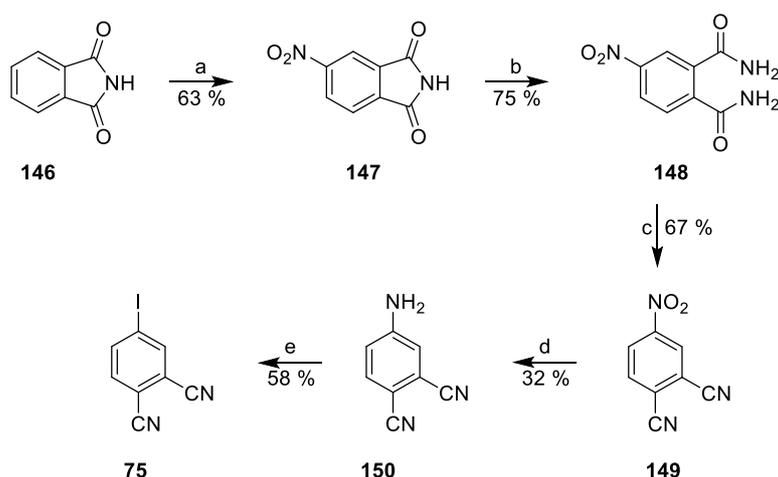
Für die Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls **S14** wurde ebenfalls eine verlängerte Kopfgruppe **79**, analog zu Reaktionsschema 25, über drei Stufen synthetisiert.



Reaktionsschema 25: Synthese der Boronsäure **79**: a) 2-Thiophenboronsäure (**74a**), Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) NBS, THF, 0 °C → RT c) 1. *n*BuLi, THF, -78 °C → -20 °C 2. B(OMe)₃, THF, -78 °C → RT 3. HCl aq., H₂O.

Im ersten Schritt wurde die Kopfgruppe **72** mit 2-Thiophenboronsäure (**74a**) in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt, wobei die Verbindung **145** in einer Ausbeute von 96 % isoliert werden konnte.^[48] Die anschließende Bromierung mit NBS in THF ergab das Produkt **81** in einer Ausbeute von 85 %.^[48] Die Boronsäure **79** wurde jeweils vor Verwendung frisch synthetisiert, wobei neben der dünnstschichtchromatographischen Reaktionskontrolle auf weitere Charakterisierung und Reinigung verzichtet wurde, weshalb für den letzten Schritt keine Ausbeute angegeben wird.

Der Iod-substituierte Kernvorläufer **75**, welcher ebenfalls für den Einsatz in Suzuki-Reaktionen vorgesehen ist, konnte in einer fünfstufigen Synthese entsprechend Reaktionsschema 26 erfolgreich synthetisiert werden.



Reaktionsschema 26: Synthese des Kernvorläufers **75**: a) HNO₃, H₂SO₄ 35 °C b) NH₄OH, RT c) SOCl₂, DMF, RT d) Fe, HCl konz., 65 °C e) 1. H₂SO₄, NaNO₂, -10 °C 2. KI, RT.

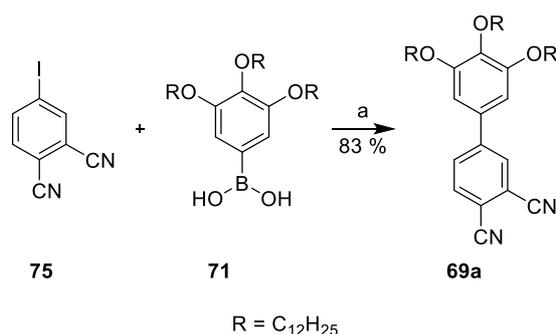
Im ersten Schritt wurde Phthalsäureimid (**146**) mit Hilfe von *in situ* hergestellter Nitriersäure analog zur Literatur^[313] in einer Ausbeute von 63 % selektiv nitriert. Hierbei kam es auch zur Entstehung des an der *ortho*-Position nitrierten Nebenprodukts, welches jedoch durch Umkristallisation aus Ethanol entfernt werden konnte. Anschließend wurde Verbindung **147**

mit Hilfe von wässriger Ammoniaklösung ähnlich zur Literatur^[313] in einer Ausbeute von 75 % zum entsprechenden Phthalimid **148** umgesetzt. Zur Synthese des Phthalonitrils **149** wurde **148** mit Thionylchlorid in DMF ähnlich zur Literatur^[313] zur Reaktion gebracht, woraufhin Verbindung **149** in einer Ausbeute von 43 % erhalten werden konnte. Die Nitroverbindung **149** wurde anschließend mit Hilfe von Eisenspänen und aq. HCl zum Amin **150** reduziert.^[314] Die relativ geringe Ausbeute von nur 32 % im Vergleich zur Literaturausbeute von 80 % lässt sich damit erklären, dass es trotz erhöhter Reaktionsdauer sowie mehrmaliger Zugabe von Eisenspänen nicht zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes kam. Im letzten Schritt der Synthese wurde die Verbindung **150** zunächst mit Hilfe von 1.1 Äquivalenten Natriumnitrit in Schwefelsäure diazotiert und anschließend mit 1.1 Äquivalenten Kaliumiodid in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum gewünschten Kernvorläufer **75** umgesetzt. Die Ausbeute konnte hierbei im Vergleich zur Literatur^[315] auf 58 % gesteigert werden, da eine leicht modifizierte Synthesevorschrift, bei der das Diazoniumsalz in wässriger Lösung vor der Umsetzung mit KI zunächst filtriert wird, befolgt wurde.^[271]

5.3.2 Synthese der Arme als Edukte für die Phthalocyanine S10-S13

Als Edukte für die Tetracyclomerisierung wurden zunächst die benötigten Arme **69a-d** synthetisiert.

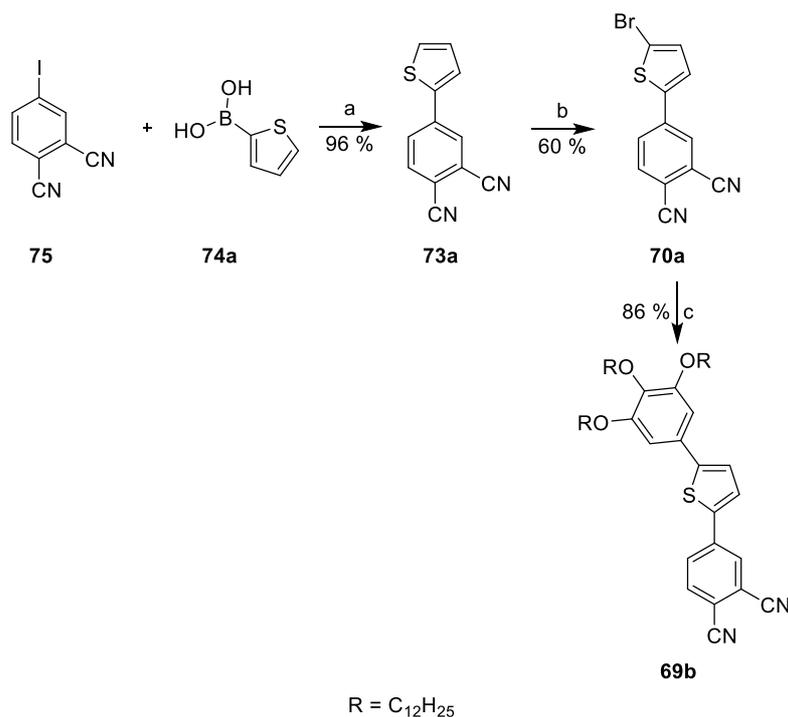
Gemäß Reaktionsschema 27 wurde der Arm **69a** durch Umsetzung des Kernvorläufers **75** in einer Suzuki-Reaktion mit der Boronsäure **71** in einer Ausbeute von 83 % erhalten.



Reaktionsschema 27: Synthese des Arms **69a**: a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

1,2,3-Trisdodecyloxybenzol, welches durch Abspaltung der Boronsäure während der Aufarbeitung der Reaktion entstand, konnte trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung aufgrund der nahezu identischen Polarität im Vergleich zum Produkt **69a** nicht abgetrennt werden, weshalb das Rohprodukt zusätzlich mit Hilfe der GPC gereinigt werden musste.

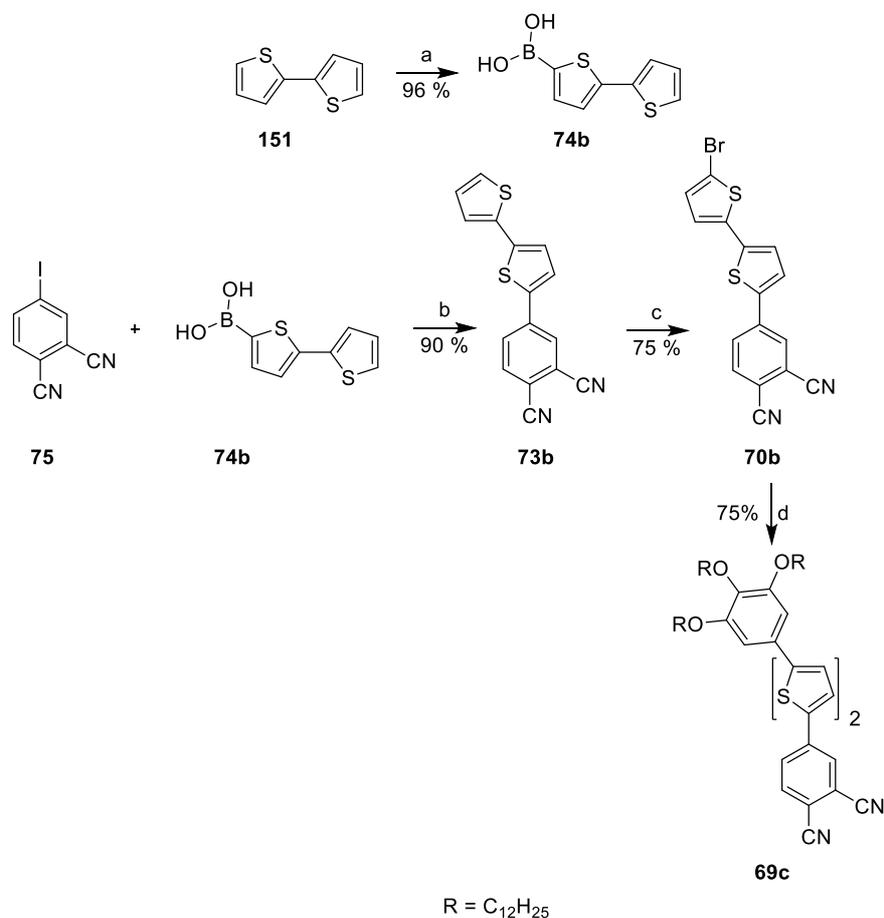
Der Arm **69b** mit einer Thiopheneinheit konnte wie in Reaktionsschema 28 zu sehen, in einer Ausbeute von 49 % über drei Stufen synthetisiert werden.



Reaktionsschema 28: Synthese des Arms **69b**: a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) NBS, THF, 0 °C → RT c) **71**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

Im ersten Schritt wurde der Kernvorläufer **75** mit 1.2 Äquivalenten der kommerziell erhältlichen Boronsäure **74a** in einer Suzuki-Reaktion in Anlehnung an die Literatur^[180] umgesetzt, wobei die literaturunbekannte Verbindung **73a** in einer sehr guten Ausbeute von 96 % isoliert wurde. Die anschließende Bromierung analog zur Literatur^[316] unter Lichtausschluss mit 1.1 Äquivalenten NBS in THF ergab Verbindung **70a** in einer Ausbeute von 60 %. Durch Umsetzung mit 1.6 Äquivalenten der frisch synthetisierten borylierten Kopfgruppe **71** konnte der Arm **69b** in einer Ausbeute von 86 % dargestellt werden.

Der verlängerte Arm **69c** konnte entsprechend Reaktionsschema 29 erfolgreich in einer Gesamtausbeute von 51 % über drei Stufen synthetisiert werden.

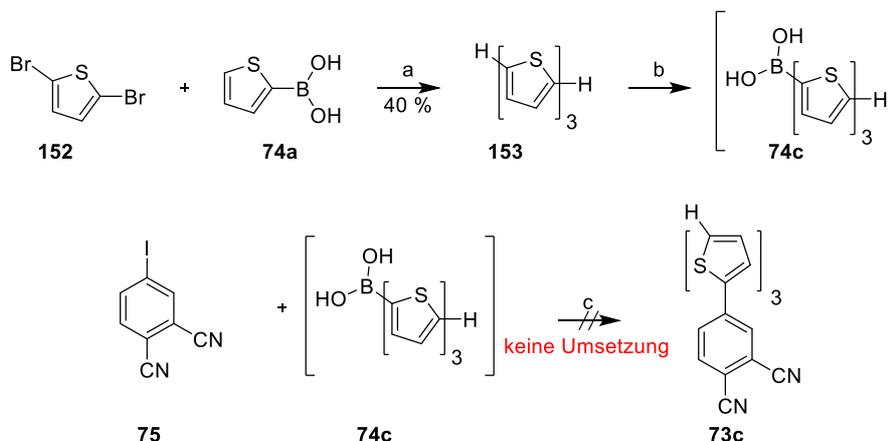


Reaktionsschema 29: Synthese des Arms **69c**: a) *n*BuLi, THF, -78 °C → -20 °C 2. B(OMe)₃, THF, -78 °C → RT 3. HCl aq., H₂O b) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C c) NBS, THF, 0 °C → RT d) **71**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

Zunächst musste die Boronsäure des Bithiophens **74b** in Anlehnung an die Literatur^[317] dargestellt werden. Diese Boronsäure wurde im nächsten Schritt ohne weitere Aufarbeitung im Überschuss eingesetzt.

In einer Suzuki-Reaktion konnte der Kernvorläufer **75** mit der frisch synthetisierten Boronsäure **74b** verlängert werden, wodurch die Verbindung **73b** in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden konnte. Die anschließende Bromierung mit NBS ergab das Bromid **70b** in einer Ausbeute von 75 %. Da aufgrund des nahezu identischen Elutionsverhaltens auf der Dünnschichtchromatographie des Eduktes und des Produktes keine Aussage über eine vollständige Umsetzung getroffen werden konnte, wurde die Reaktionskontrolle mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt, was die Vollständigkeit der Reaktion bewies. Durch die abschließende Suzuki-Kupplung des Bromids **70b** mit der frisch synthetisierten borylierten Kopfgruppe **71** konnte der Arm mit zwei Thiophenen **69c** in einer Ausbeute von 75 % dargestellt werden.

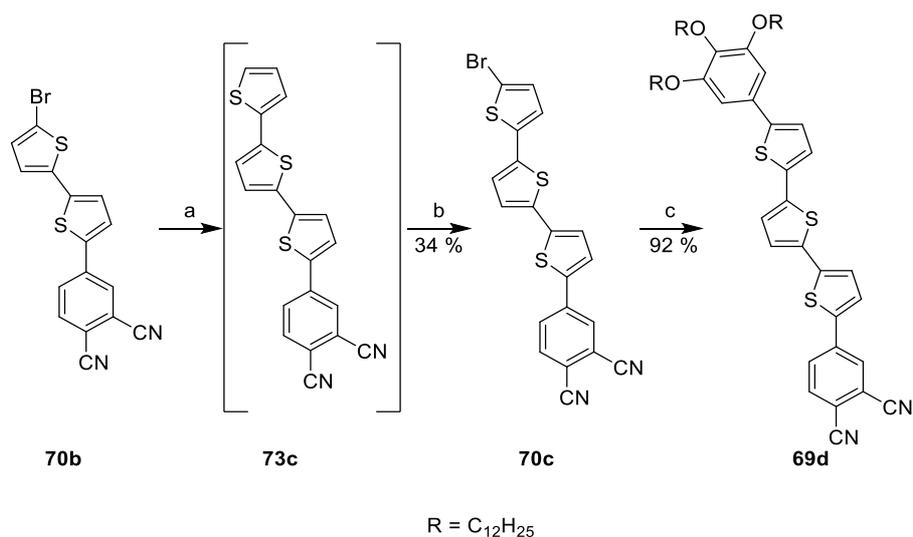
Zur Synthese des Arms mit drei Thiophenen **69d** sollte zunächst der verlängerte Kernvorläufer **73c** entsprechend Reaktionsschema 30 synthetisiert werden.



Reaktionsschema 30: Syntheseversuch der Verbindung **73c**: a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) 1. *n*BuLi, THF, -78 °C → -20 °C 2. B(OMe)₃, THF, -78 °C → RT 3. HCl aq., H₂O c) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

Im ersten Schritt wurde das Trithiophen in Anlehnung an die Literatur^[318] in einer Suzuki-Reaktion ausgehend von den kommerziell erhältlichen Edukten 2,5-Dibromthiophen (**152**) und 2.2 Äquivalenten 2-Thiophenboronsäure (**74a**) in einer Ausbeute von 40 % isoliert. Zur Synthese der Boronsäure **74c** wurde das Terthiophen **153** boryliert, woraufhin die Verbindung **74c** in quantitativer Ausbeute erhalten wurde, welche ohne Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde. Der vollständige Umsatz wurde mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie bestätigt. Zur Synthese des Arms **73c** wurde der Kernvorläufer **75** mit 1.5 Äquivalenten der Boronsäure **74c** in einer Suzuki-Reaktion zur Reaktion gebracht. Jedoch kam es hier laut dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle zu keiner Reaktion, weshalb nur das Edukt **75** sowie die deborylierte Verbindung **153** isoliert wurden. Das Problem hierbei war die extrem geringe Löslichkeit der Boronsäure **74c**.

Zur Umgehung dieses Problems wurde die Verbindung **69d** entsprechend Reaktionsschema 31 synthetisiert.

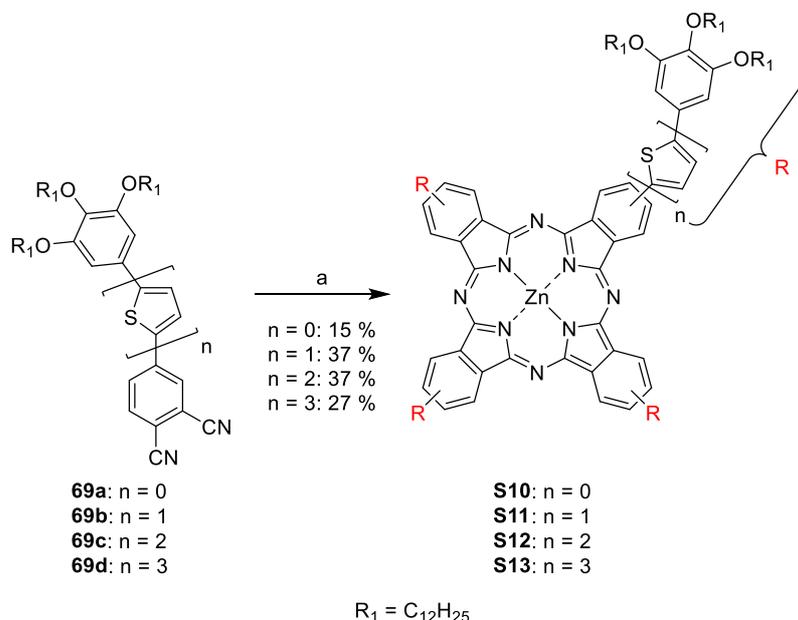


Reaktionsschema 31: Synthese des Arms **69d**: a) 2-Thiophenboronsäure (**74a**), Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) NBS, THF, 0 °C → RT c) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

Hierzu wurde im ersten Schritt die gut lösliche Verbindung **70b** in einer Suzuki-Reaktion mit 1.2 Äquivalenten 2-Thiophenboronsäure (**74a**) umgesetzt, woraufhin die Verbindung **73c** gebildet wurde. Jedoch wies auch diese Verbindung eine extrem schlechte Löslichkeit auf, wobei das Produkt nur mit Hilfe von MALDI-Spektrometrie und nicht mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Zwar wurde versucht, einen Teil des Produktes zunächst säulenchromatographisch zu reinigen, jedoch konnte die Verbindung **73c** aufgrund der geringen Löslichkeit nicht mehr von der Säule eluiert werden, weshalb bei der Aufreinigung des restlichen Rohprodukts auf die Säulenchromatographie verzichtet wurde. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Verbindung **73c** direkt im Anschluss mit 1.1 Äquivalenten NBS bromiert. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf wurde die zunächst trübe Suspension nach fünfstündigem Rühren klar, was auf eine erhöhte Löslichkeit des Produkts **70c** hindeutete. Dieses konnte anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet werden, wobei die Ausbeute über diese beiden Stufen 34 % betrug. Dies wird auf den Verlust eines Teils der Substanz bei der fehlgeschlagenen Säulenchromatographie der Verbindung **73c** zurückgeführt. Die abschließende Suzuki-Kupplung mit der borylierten Kopfgruppe **71** wurde insgesamt zweimal durchgeführt. Beim ersten Versuch wurde, wie bei den Synthesen der Arme mit einem und zwei Thiophenen, Pd(PPh₃)₄ als Katalysator eingesetzt, wobei jedoch nur eine Ausbeute von 26 % erreicht wurde. Ebenfalls als Katalysator für Suzuki-Reaktionen hat sich der Einsatz von Pd(dppf)Cl₂ bewährt, wodurch im zweiten Ansatz die Ausbeute der Verbindung **69d** auf 92 % gesteigert werden konnte.^[319, 320] Möglicherweise spielt der größere Bisswinkel, welcher zwischen dem Palladium und dem zweizähligen Liganden dppf ausgebildet wird, eine wichtige Rolle, da durch diesen die reduktive Eliminierung beschleunigt werden kann.^[69, 321]

5.3.3 Synthese der Sternmesogene **S10-S13**

Die Arme **69a**, **69b**, **69c** und **69d** wurden anschließend in einer Tetracyclomerisierungsreaktion zu den entsprechenden Phthalocyaninen gemäß Reaktionsschema 32 umgesetzt.



Reaktionsschema 32: Synthese der Sternmesogene **S10-S13**: a) DMAE, DBU, $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$, 130 °C.

Die Ausbeuten betragen dabei zwischen 15 % und 37 %. Die Zielmoleküle wurden alle mittels Säulenchromatographie, GPC sowie abschließender Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt. Die 1H -NMR-Spektren zeigen aufgrund starker Aggregation und dem Vorhandensein der unterschiedlichen Regioisomere auch wieder sehr breite Signale,^[187-191] weshalb die entsprechenden Protonen in erster Linie durch Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen sowie durch Inkrementrechnung der Verschiebung der Protonen mit Hilfe von *ChemDraw* zugeordnet wurden.^[189, 280, 310] Die erfolgreiche Synthese und Reinheit wurde zudem durch MALDI-Messungen und erneutes Auftragen auf die GPC untermauert (Abbildung 69).

Im Fall von **S10** und **S11** konnten gut aufgelöste Spektren in THF- d_3 durch Zugabe eines Tropfens Pyridin- d_5 gewonnen werden.^[189, 192-195] Abbildung 65 zeigt den Vergleich des Spektrums der Verbindung **S10** ohne (unten) sowie mit Pyridin- d_5 (oben) mit Zuordnung der einzelnen aromatischen Protonen. Während das Spektrum ohne Pyridin extrem breit erscheint, zeigen sich nach Zugabe von Pyridin klar definierte Signalsätze, die den entsprechenden Protonen zugeordnet werden konnten. Das Auftreten mehrerer Signale für ein Proton, für welches normalerweise ein Singulett erwartet werden würde, z.B. für die Protonen der Kopfgruppe (rot), liegt an dem Vorhandensein und der Überlagerung der Signalsätze der unterschiedlichen Regioisomere.^[56, 143, 280]

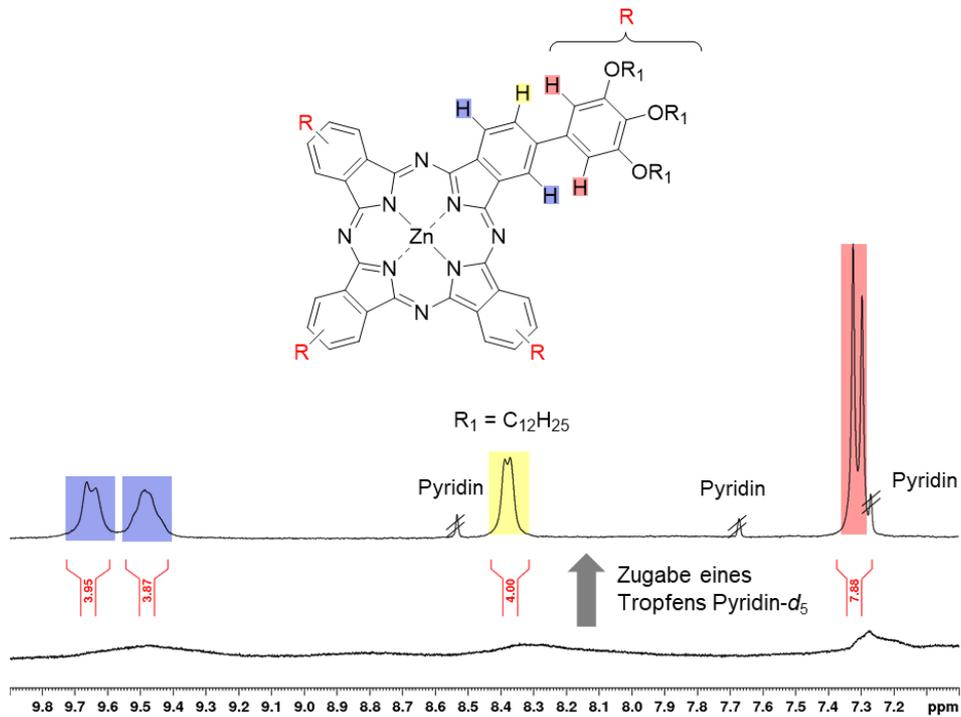


Abbildung 65: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD₂Cl₂) der Verbindung **S10** vor (unten) sowie nach Zugabe eines Tropfens Pyridin-d₅ (oben) mit Zuordnung der Signale.

Alle relevanten Signale konnten auch bei Verbindung **S11** zugeordnet werden, wobei das ¹H-NMR-Spektrum in THF-d₈ mit zwei Tropfen Pyridin-d₅ in Abbildung 66 dargestellt ist.

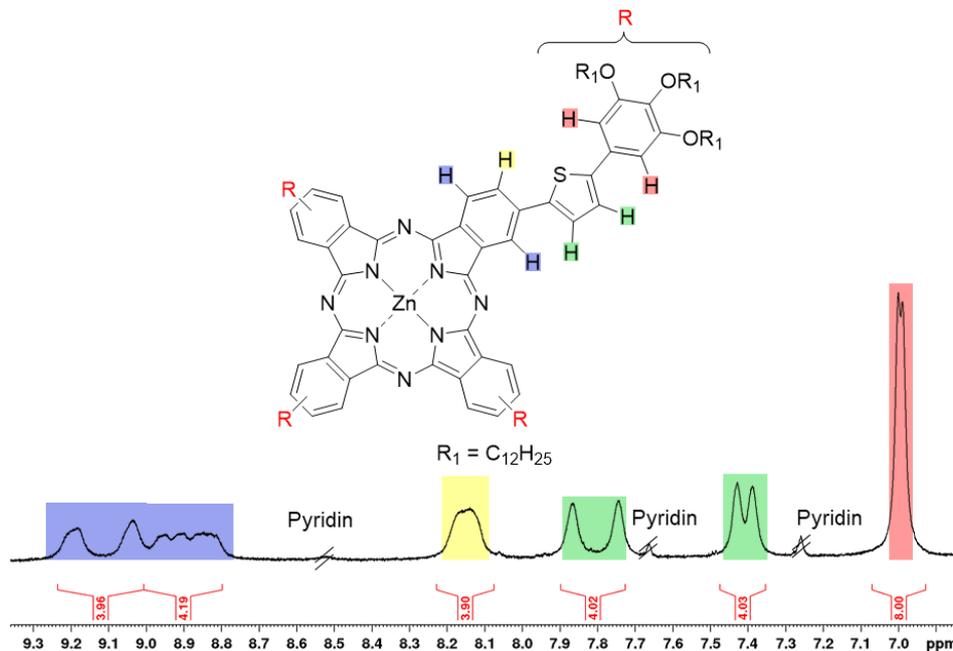


Abbildung 66: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD₂Cl₂ + zwei Tropfen Pyridin-d₅) der Verbindung **S11** mit Zuordnung der Signale.

Im Falle von **S12** konnten zufriedenstellende Spektren in reinem THF-d₈ gewonnen werden (Abbildung 67), wohingegen das Spektrum der Verbindung **S13** auch durch Zugabe von Pyridin-d₅ nicht besser aufgelöst werden konnte.

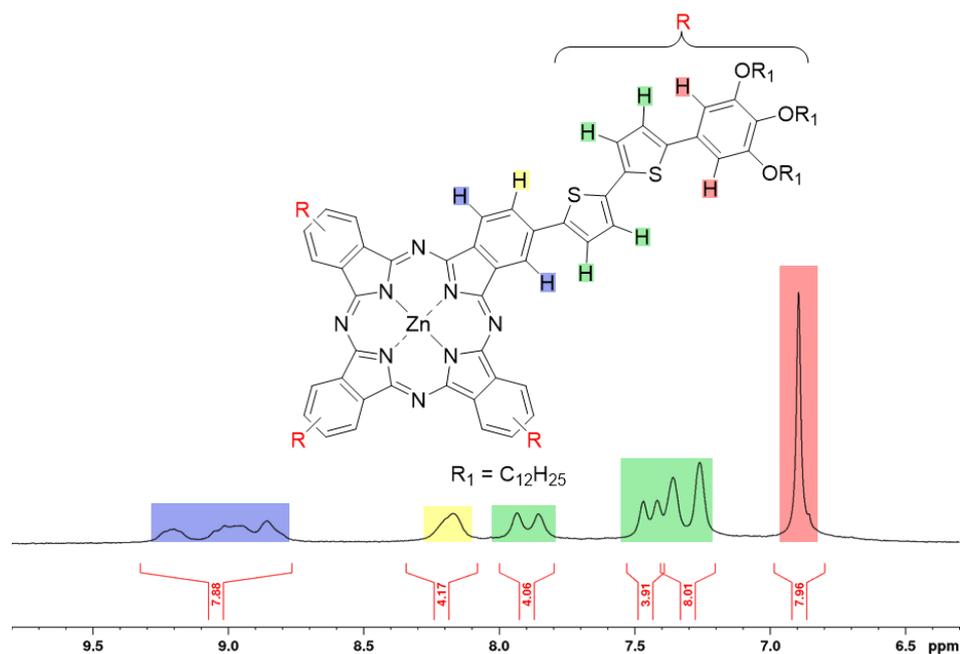


Abbildung 67: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, THF-*d*₈) der Verbindung **S12** mit Zuordnung der Signale.

Durch Aufnahme einer Hochtemperaturmessung bei 378 K konnten die relevanten aromatischen Signale der Verbindung **S13** detektiert werden, wobei die Signale immer noch sehr breit erschienen und somit nicht komplett individuell zugeordnet werden konnten (Abbildung 68). Dies lässt sich mit der erhöhten Zahl an Thiophenen in den Armen erklären, wodurch zusätzliche π - π -Wechselwirkungen zwischen den Armen unterschiedlicher Moleküle zu verstärkter Aggregation führen.^[48]

Bei allen Spektren sind die Integrale und Positionen der Signale jedoch in guter Übereinstimmung mit der Struktur der Sternmesogene.

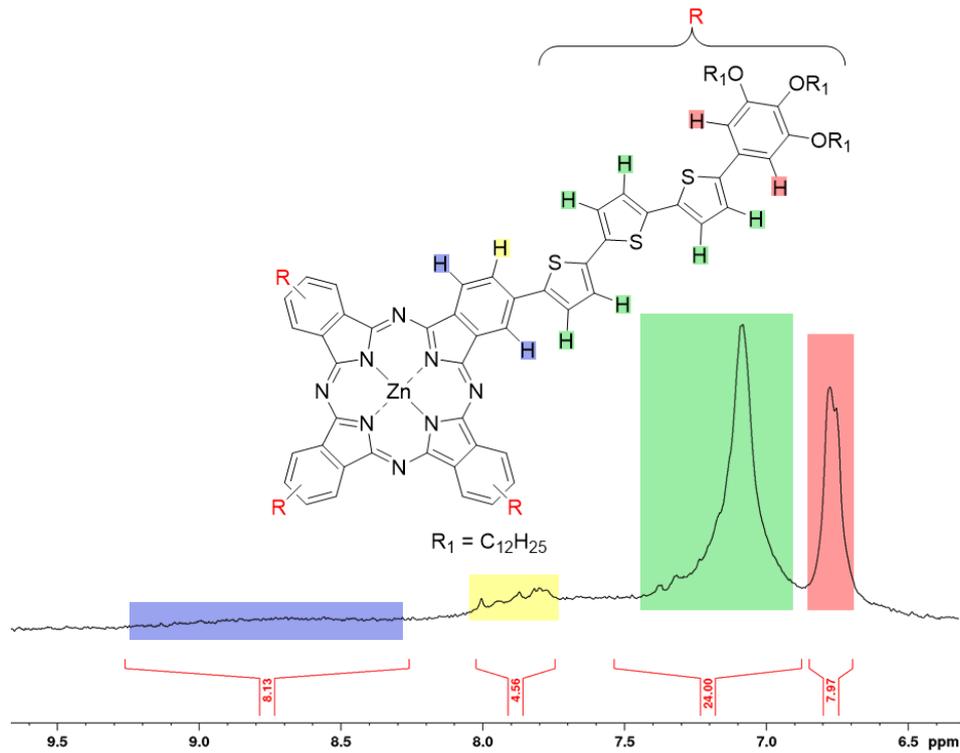


Abbildung 68: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, 378 K, C₂D₂Cl₄) der Verbindung **S13** mit vermuteter Zuordnung der Signale.

Nach erfolgter Reinigung wurden die Substanzen **S10-S13** erneut auf die GPC aufgetragen, wobei in allen Elugrammen nur ein einziges Signal, welches zum Produkt gehört, detektiert werden konnte, was als zusätzlicher Beweis für die Reinheit angesehen werden kann (Abbildung 69).

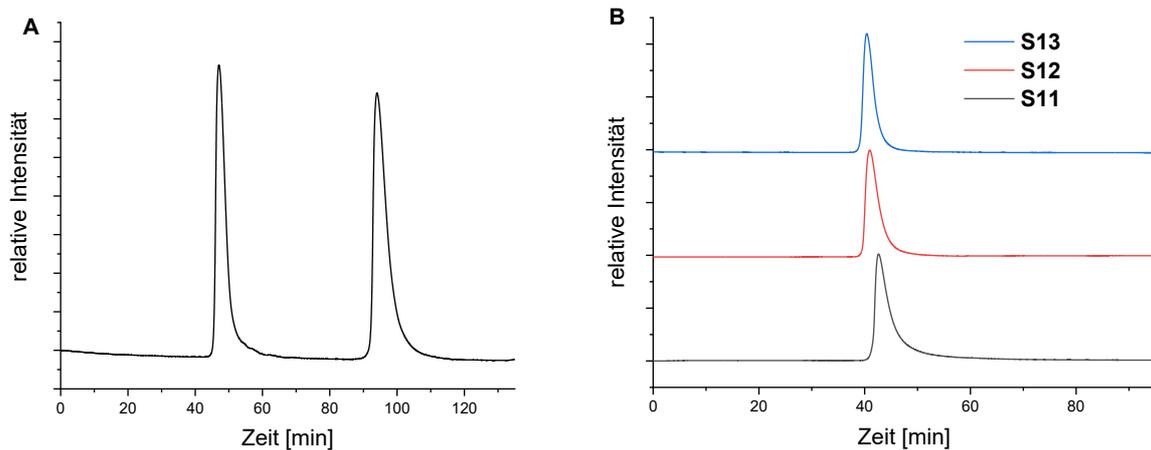
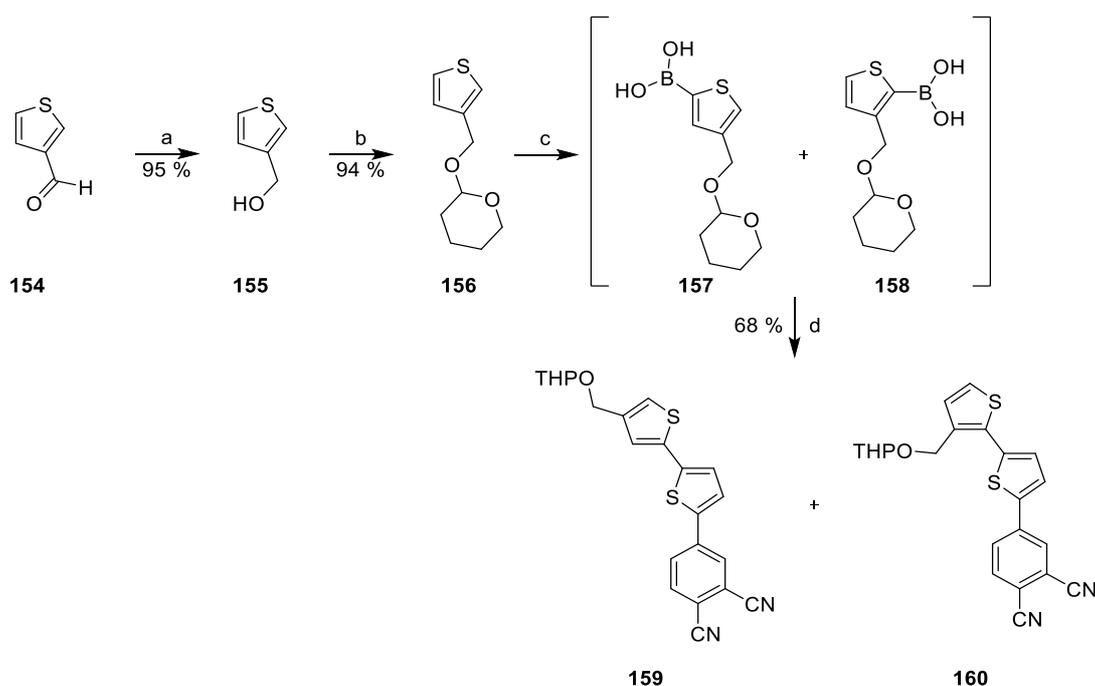


Abbildung 69: GPC-Elugramme nach neuerlichem Test der Reinheit von **S10** (A) und **S11-S13** (B).

5.3.4 Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls S14

Zur Synthese der sterisch überfrachteten Zielverbindung **S14** musste analog zu den stilbenbasierten Molekülen ein funktionalisierter Baustein für die Kupplung mit den Fullerenpacern gesucht werden, wobei Verbindung **156** analog zum Reaktionsschema 33 in einer Ausbeute von 89 % über zwei Stufen synthetisiert werden konnte.



Reaktionsschema 33: Synthese der Verbindung **156**: a) LiAlH₄, THF, 0 °C → RT b) 3,4-Dihydro-2H-pyran, PPTS, DCM, RT c) 1. n-BuLi, THF, -78 °C → -20 °C 2. B(OMe)₃, THF, -78 °C → RT 3. HCl aq., H₂O d) **70a**, Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C.

Der kommerziell erhältliche Aldehyd **154** sollte zunächst im ersten Versuch in Anlehnung an die Literatur^[322] mit Hilfe von NaBH₄ in Methanol reduziert werden. Doch auch nach dreitägigem Rühren sowie mehrmaliger Zugabe von NaBH₄ konnte anhand von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle nur ein geringer Umsatz beobachtet werden, weshalb die Reaktion abgebrochen und der Ansatz verworfen wurde. In einem zweiten Ansatz wurde das stärkere Reduktionsmittel LiAlH₄ in trockenem THF eingesetzt, wodurch der Alkohol **155** in einer Ausbeute von 95 % isoliert werden konnte. Nach Schützung als THP-Ether sollte dieser funktionalisierte Baustein **156** nun in Anlehnung an die Literatur^[323, 324] selektiv an der 2-Position, *ortho* zur CH₂OTHP-Gruppe, boryliert und anschließend direkt in einer Suzuki-Kupplung mit dem verlängerten Kernvorläufer **70a** entsprechend Reaktionsschema 33 umgesetzt werden. Jedoch führte diese Reaktionssequenz zu einem nicht trennbaren Produktgemisch, da anhand von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle gezeigt wurde, dass sich die Polarität der Verbindungen nicht unterschied. Dieses Gemisch, welches aus ca. 70 % des gewünschten Produkts **160** sowie ca. 30 % des

Nebenproduktes **159** besteht, wurde durch die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums belegt (Abbildung 70).

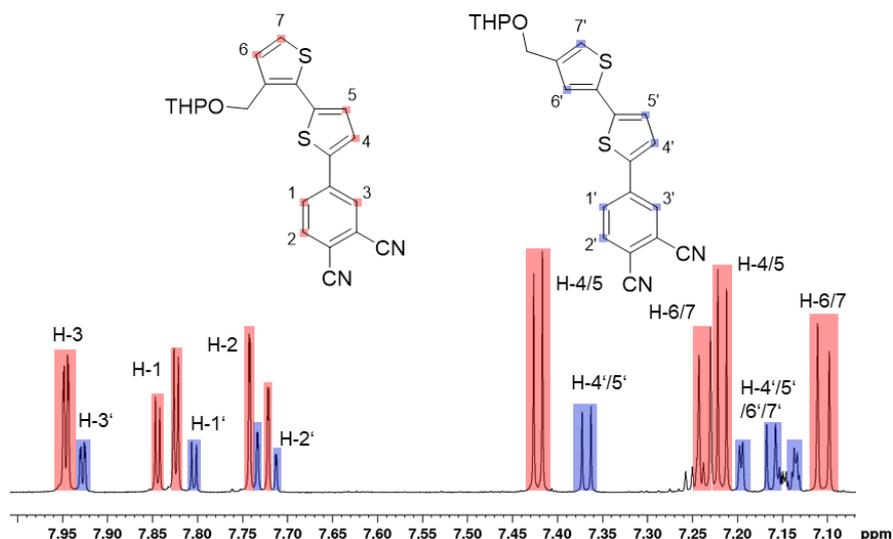
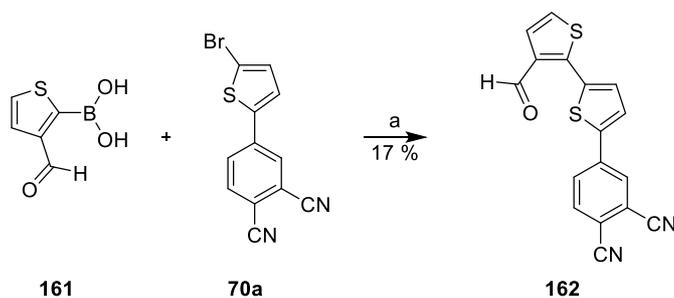


Abbildung 70: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) des Gemisches des gewünschten Hauptproduktes **160** (rot) sowie des Nebenproduktes **159** (blau) mit Zuordnung der Signale.

Die roten Signale gehören hierbei eindeutig zum Produkt, was durch die beiden Dubletts der Protonen H-4/5 sowie H-6/7 bestätigt wird. Die blau markierten Signale sind dem Nebenprodukt zuzuordnen, wobei die Protonen H-6' sowie H-7' des peripheren Thiophens kompliziertere Aufspaltungsmuster ergeben, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Dubletts der Protonen H-4' und H-5' lassen sich ebenfalls gut erkennen. Vor allem die Signale der Protonen H-1/2/3 bzw. H-1'/2'/3', welche die typischen Aufspaltungsmuster der Protonen des Phthalonitrilringes ausbilden, deuten auf das Vorhandensein dieser beiden Verbindungen hin.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine selektive Borylierung an der 2-Position des Thiophens sowie eine Abtrennung des Nebenproduktes mittels Säulenchromatographie oder GPC nicht möglich war.

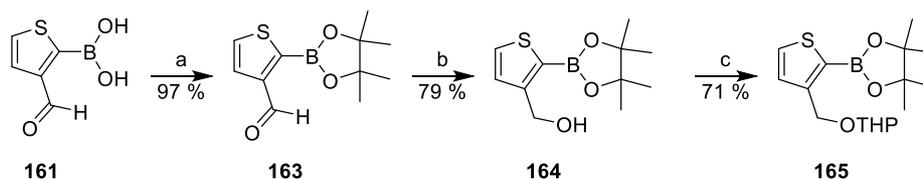
Aufgrund dieser Tatsache wurde eine alternative Syntheseroute, ausgehend von dem bereits borylierten Baustein **161** ausgearbeitet.



Reaktionsschema 34: Synthese des Aldehyds **162**: a) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, K_2CO_3 , H_2O , THF, 80°C .

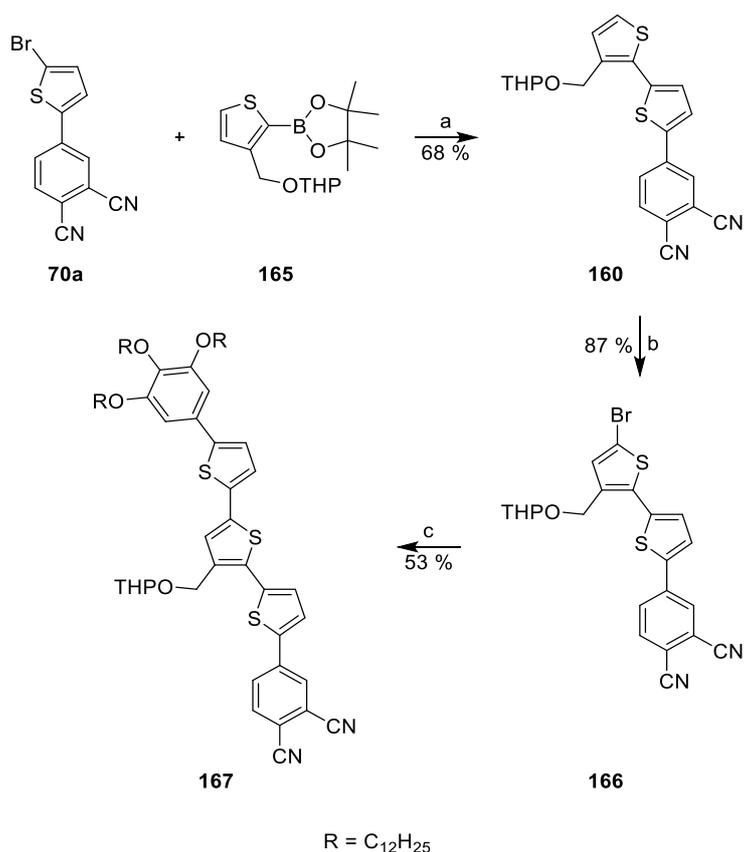
Die borylierte, kommerziell erhältliche Verbindung **161** wurde in einer Suzuki-Reaktion mit dem verlängerten Kernvorläufer **70a** umgesetzt, wobei das gewünschte Produkt **162** allerdings nur in einer Ausbeute von 17 % isoliert werden konnte (Reaktionsschema 34). Trotz eines Überschusses von 1.5 Äquivalenten des Aldehyds **161** konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung neben geringen Mengen des Produkts **162** noch ein Großteil des Edukts **70a** nachgewiesen werden. Anscheinend kam es aufgrund der basisch-wässrigen Bedingungen der Suzuki-Reaktion zu einer Cannizzaro-Reaktion der Aldehydfunktion des Eduktes **161**, da auch nach mehrmaliger Zugabe der Boronsäure **161** bei der Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kein Signal der Aldehydgruppe von **161** mehr identifiziert werden konnte. Interessant ist hierbei, dass die Aldehydgruppe des Produktes anscheinend nicht reagierte, da auch nach mehreren Reaktionskontrollen keine Veränderung der Intensitäten bezüglich des Produkts im Vergleich zum Edukt **70a** beobachtet werden konnte.

Zur Erhöhung der Ausbeute und zur Verhinderung solcher unerwünschter Nebenreaktionen wurde die Boronsäure **161** entsprechend Reaktionsschema 35 in die geschützte Verbindung **165** überführt. Die Gesamtausbeute über diese drei Stufen betrug insgesamt 54 %.



Reaktionsschema 35: Synthese des geschützten, funktionalisierten Bausteins **165**: a) Pinakol, Et_2O , $\text{RT}^{[325]}$ b) NaBH_4 , THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ c) 3,4-Dihydro-2H-pyran, PPTS, DCM, RT.

Der geschützte Arm **167**, welcher für eine Umsetzung zum geschützten Phthalocyanin benötigt wurde, konnte analog zu Reaktionsschema 36 in einer Gesamtausbeute von 31 % über drei Stufen erfolgreich synthetisiert werden.



Reaktionsschema 36: Synthese des geschützten Arms **167**: a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF b) NBS, THF, 0 °C → RT c) **79**, Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF.

Im ersten Schritt wurde der verlängerte Kernvorläufer **70a** mit dem funktionalisierten Verlängerungsbaustein **165** in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt. Die anschließende Bromierung wurde zur Optimierung der Ausbeute zweimal durchgeführt. Im ersten Ansatz wurden neben dem gewünschten Produkt **166** ebenfalls die entschützte Verbindung **168** sowie die oxidierte Verbindung **169** isoliert (Abbildung 71), was die schlechte Ausbeute von nur 31 % erklärt. Nach fünfstündigem Rühren konnte anhand von dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle zunächst nur ein weiterer Spot neben dem Edukt detektiert werden. Durch den größeren Überschuss an NBS (1.7 Äquivalente) und die längere Reaktionsdauer von 72 Stunden wurde zunächst die THP-Schutzgruppe durch den sauren Charakter von NHS sowie dem, in geringen Mengen entstehenden HBr, abgespalten. Anschließend wurde der entstandene Alkohol durch die oxidativen Eigenschaften des Bromierungsreagenzes teilweise oxidiert.

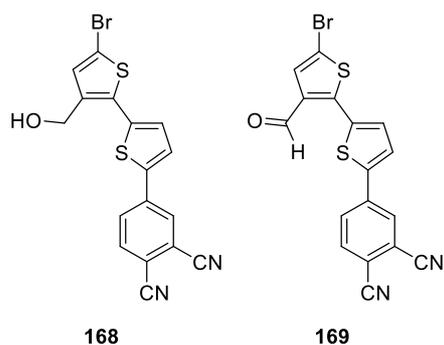
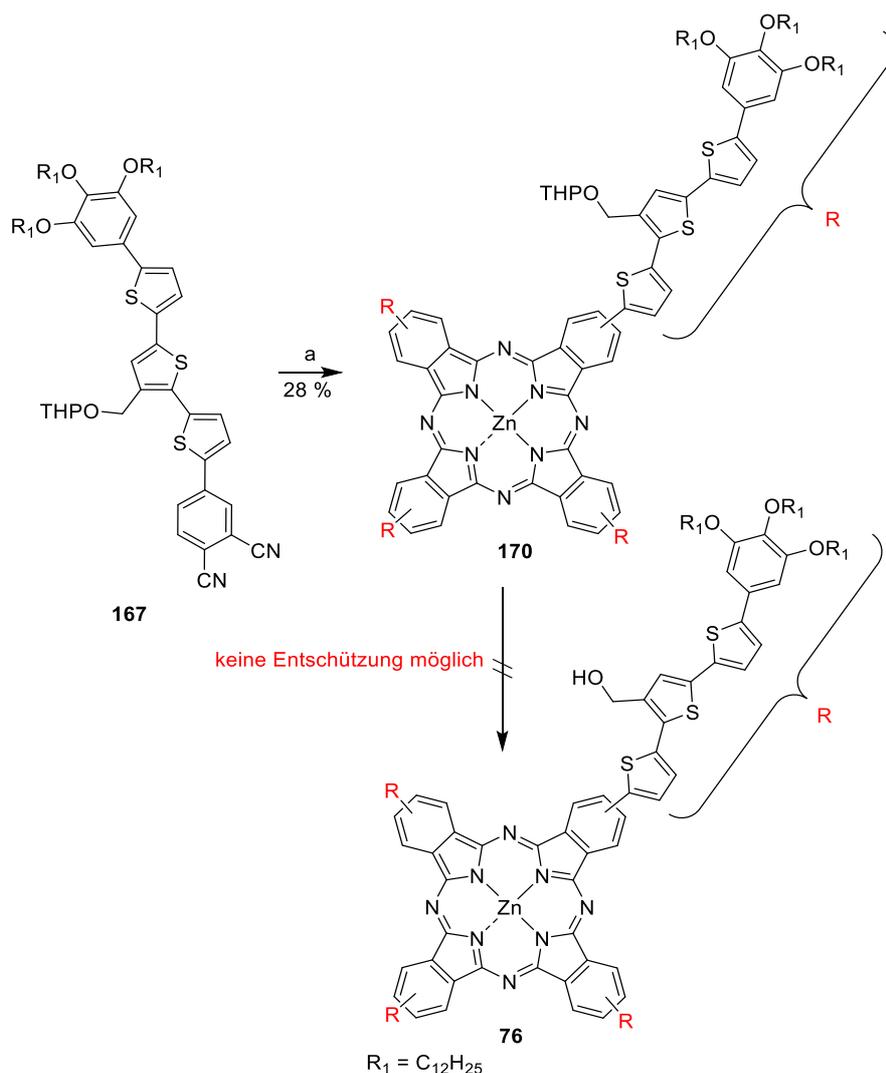


Abbildung 71: Gebildete Nebenprodukte der Bromierung der Verbindung **160**.

Durch Verringerung der Reaktionsdauer sowie der Verwendung von nur 1.1 Äquivalenten NBS konnte die Ausbeute auf 87 % gesteigert werden. Im abschließenden Schritt wurde das Bromid **166** in einer Suzuki-Reaktion mit der borylierten, verlängerten Kopfgruppe **79** zum geschützten Arm **167** in einer Ausbeute von 53 % umgesetzt. Neben dem gewünschten Produkt kam es ebenfalls zur Entstehung von größeren Mengen des Homokupplungsproduktes der Kopfgruppe, welches anhand von MALDI-Spektrometrie identifiziert werden konnte. Dies erklärt die verminderte Ausbeute von 53 %, da somit das Edukt **166** nicht vollständig umgesetzt wurde.

Der geschützte Arm **167** konnte nun entsprechend Reaktionsschema 37 zum geschützten Phthalocyanin **170** umgesetzt werden.



Reaktionsschema 37: Fehlgeschlagene Synthese des Phthalocyanins **76**: a) DMAE, DBU, $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ b) siehe nächster Abschnitt.

Im ersten Schritt wurde der Arm **167** zum geschützten Phthalocyanin **170** tetracyclomerisiert. Aufgrund der starken Aggregation wurde die Verbindung mit Hilfe von MALDI-Spektrometrie nachgewiesen.

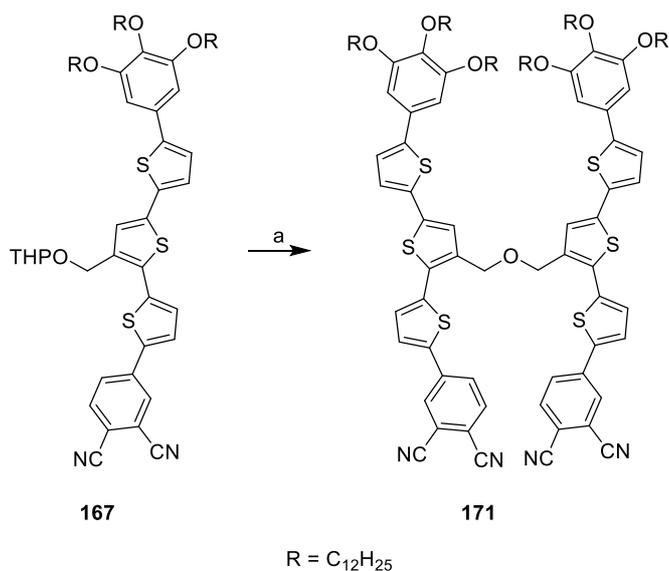
Analog zu den sterisch überfrachteten Molekülen sollte die THP-Schutzgruppe nun mit Hilfe von TFA in DCM abgespalten werden. Direkt nach Zugabe der Säure kam es jedoch zur Bildung eines braunen, unlöslichen Feststoffes, in welchem mittels IR-Spektroskopie keine OH-Gruppen nachgewiesen werden konnten. Zudem konnte mit Hilfe von MALDI-Spektrometrie gezeigt werden, dass weder Edukt noch Produkt vorhanden war. Da vermutet wurde, dass die Nebenreaktion durch den stark sauren Charakter von TFA hervorgerufen wurde, wurde zunächst das als besonders mild geltende Entschützungsreagenz PPTS eingesetzt.^[326] Hierbei kam es jedoch auch nach fünftägigem Rühren zu keinerlei Umsatz, weshalb die Reaktion abgebrochen wurde. In der Literatur^[327] konnten ähnliche Grundsysteme, in diesem Fall Thiophene mit einer benzyliischen OTHP-Gruppe in der 3-Position, effizient mit Hilfe von Campher-10-sulfonsäure entschützt

werden. In diesem Fall zeigte sich jedoch keinerlei Umsatz anhand von dünnenschichtchromatographischer Reaktionskontrolle. Ein weiteres System zur selektiven Entschützung von THP-Gruppen stellt der Einsatz von Kieselgel, welches mit Natriumhydrogensulfat beladen ist, dar, welches ebenfalls zu keiner Entschützung führte.^[328] Da diese Methoden zu keinerlei Reaktion des Eduktes führten, wurde die stärkere Säure *p*-TsOH in einer Mischung aus THF und MeOH eingesetzt.^[329] Nach zweistündigem Rühren kam es jedoch wieder zum Ausfallen eines unlöslichen Feststoffes, weshalb die Reaktion abgebrochen wurden.

Anhand dieser Ergebnisse wurde darauf geschlossen, dass sich die THP-Gruppen im Fall der thiophenhaltigen Phthalocyanine nicht als Schutzgruppen eignen.

Aufgrund dieser Problematik wurde eine alternative Synthesestrategie befolgt. Im Gegensatz zu den stilbenbasierten funktionalisierten Systemen, bei denen der funktionalisierte Arm eine phenolische OH-Gruppe aufweist und die Reaktion mit der freien OH-Gruppe aufgrund einer möglichen Polymerisation fehlschlug, handelt es sich beim Armbaustein mit der THP-Schutzgruppe **167** um eine quasi-benzylische OH-Gruppe mit einem weitaus höheren pK_s -Wert. Aufgrund dieser Tatsache wurde die Hypothese aufgestellt, dass es während der Tetracyclomerisierung zu keiner Nebenreaktion kommen sollte.^[190, 284, 285]

Da vermutet wurde, dass die Entschützung nur aufgrund der speziellen elektronischen Eigenschaften der Phthalocyanine nicht funktioniert, sollte der Arm **167** zunächst mit Hilfe von TFA entschützt werden. Jedoch zeigte sich schon nach einigen Minuten anhand von dünnenschichtchromatographischer Reaktionskontrolle, dass es auch hier zu unerwünschten Nebenreaktionen kam und keinerlei Produkt gebildet wurde, da der R_f -Wert des Produkts aufgrund der erhöhten Polarität der freien OH-Gruppe kleiner als der des Edukts sein sollte. Es konnte jedoch nur ein Hauptprodukt mit einem größeren R_f -Wert identifiziert werden. Zur Reinigung und nachfolgenden Strukturaufklärung wurde das Nebenprodukt zunächst auf die GPC aufgetragen. Interessanterweise wurde das Hauptsignal bereits nach 46 Minuten eluiert, wohingegen die typische Umlaufzeit eines solchen Arms normalerweise im Bereich von 55 Minuten liegt. Dies deutet darauf hin, dass das gebildete Nebenprodukt größer als das Edukt sein muss (Reaktionsschema 38). Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-Spektrometrie konnte die Struktur der gebildeten Verbindung analysiert werden, wobei sich herausstellte, dass das Dimer **171** ($[\text{M}]^{2+} = 2047.17 \text{ m/z}$) gebildet wurde (Abbildung 72).



Reaktionsschema 38: Fehlgeschlagene Entschützung des Arms **167**: a) TFA, DCM, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

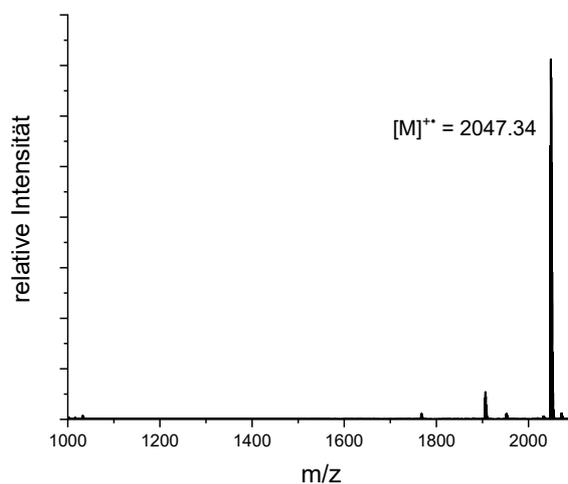
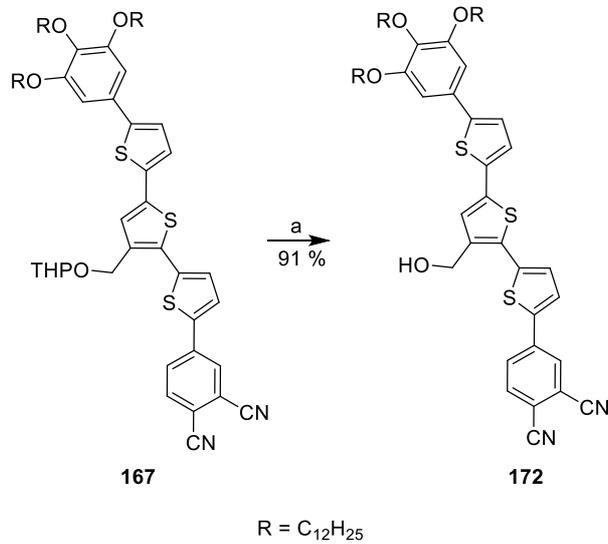


Abbildung 72: MALDI-Spektrum der Verbindung **171** (gemessen mit positiver Spannungspolarität).

Anscheinend wurde durch die starke Säure TFA zunächst die THP-Schutzgruppe abgespalten und anschließend die freie OH-Gruppe protoniert. Unter Abspaltung von Wasser wurde ein primäres Carbokation an der CH_2 -Gruppe gebildet, an welchem ein nukleophiler Angriff der OH-Gruppe eines weiteren Moleküls unter Protonenabspaltung erfolgen konnte. Somit wurde das Dimer **171** erhalten (Reaktionsschema 38).

Eine solche Reaktion würde auch die Beobachtung bei der versuchten Abspaltung der THP-Schutzgruppe im vierfach geschützten Phthalocyanin **170** erklären. Aufgrund der vier freien OH-Gruppen nach der Entschützung in Verbindung **76** ist somit eine Polymerisation der Phthalocyanine untereinander möglich, was zur nicht vorhandenen Löslichkeit führen würde. Somit wurde in Anlehnung an die Literatur^[329] die Entschützung der THP-Gruppe mit 0.5 Äquivalenten *p*-TsOH in einer Mischung aus THF und Methanol durchgeführt. Nach zwei-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Vollständigkeit der Reaktion festgestellt,

woraufhin das Produkt nach Aufarbeitung, entsprechend Reaktionsschema 39, in einer Ausbeute von 91 % erhalten wurde.



Reaktionsschema 39: Synthese des Alkohols **172**: a) *p*TsOH, Methanol, THF, RT.

Abbildung 73 stellt den aromatischen Bereich des Armes **172**, sowie das in diesem Fall charakteristische Dublett der CH₂-Gruppe und das Triplet der OH-Gruppe dar. Die Zuordnung erfolgte durch die Auswertung der 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC). Das Verhältnis der Integration der Protonen der CH₂-Gruppe (grün) zu der der CH-Protonen der Kopfgruppe (rot) von 1 : 1 beweist eindeutig die erfolgreiche Synthese.

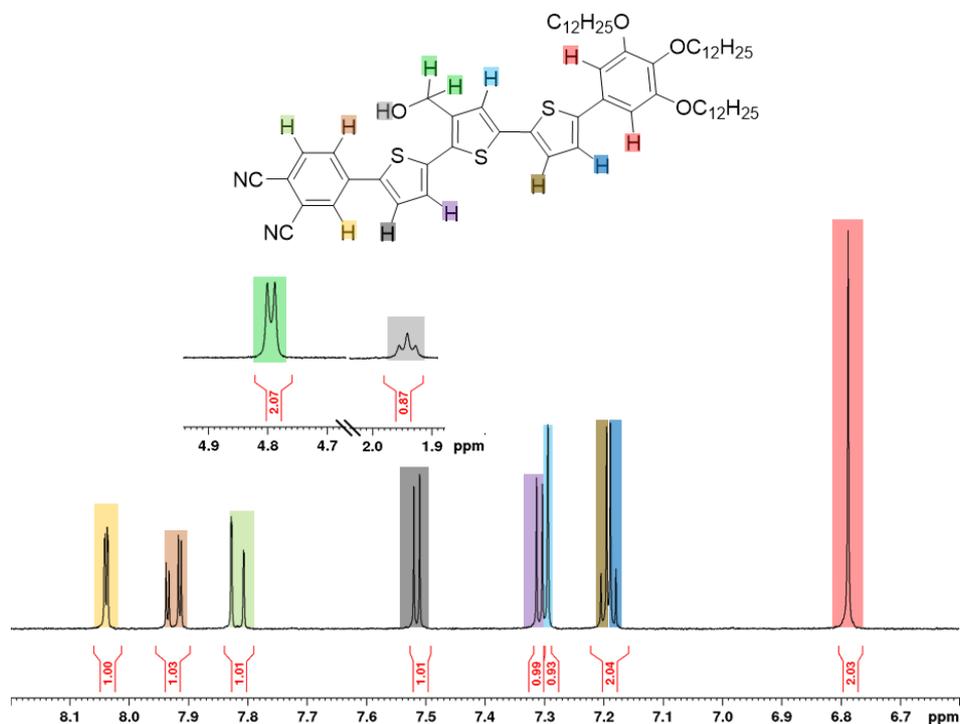
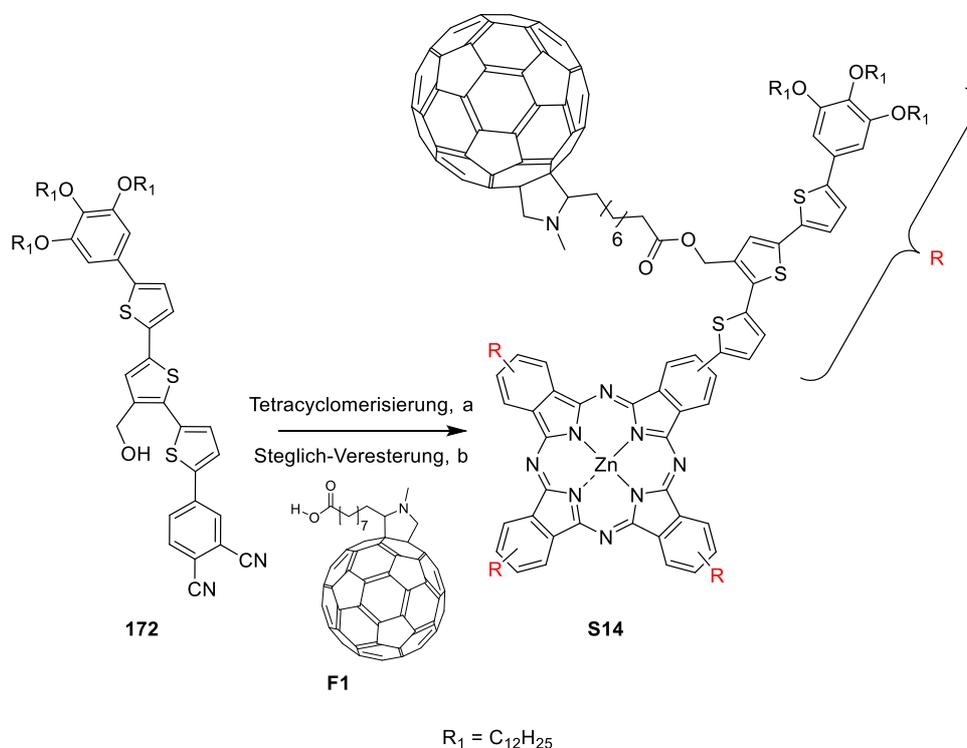


Abbildung 73: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD₂Cl₂) der Verbindung **172** mit Zuordnung der Signale.

Die Zielverbindung **S14** konnte entsprechend Reaktionsschema 40 ausgehend von dem entschützten Arm **172** in einer Ausbeute von 24 % über zwei Stufen erfolgreich synthetisiert werden.



Reaktionsschema 40: Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins **S14**: a) DMAE, $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$, 130 °C b) DIC, DPTS, DCM, RT.

Im ersten Schritt wurde der Alkohol **172** in Anwesenheit von DMAE und $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ tetracyclomerisiert, wobei in diesem Fall aufgrund der freien OH-Gruppe auf DBU als Hilfsbase verzichtet wurde. Das Zwischenprodukt konnte anhand von MALDI-Spektrometrie sowie IR-Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert werden. Anschließend fand die vierfache Steglich-Veresterung mit DIC und DPTS sowie dem Fulleren-Spacer **F1** statt, woraufhin das Produkt nach Säulenchromatographie, GPC sowie Umkristallisation aus einem Gemisch aus THF und Methanol in einer Ausbeute von 24 % erhalten wurde.

Auch in diesem Fall wurden aufgrund der Aggregation, dem Vorhandensein der unterschiedlichen Stereoisomere sowie vor allem durch die vier C_{60} -Einheiten sehr breite und auch schwache Signale im 1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert.^[54, 143] Durch Aufnahme einer Hochtemperatur- 1H -NMR-Messung in $C_2D_2Cl_4$ bei 398 K konnten dennoch alle relevanten Protonensignale des Phthalocyanins im aromatischen Bereich sowie des Fullerenespacers identifiziert werden (Abbildung 74). Das Verhältnis von 2 : 3 : 1 der acht Kopfgruppenprotonen im Bereich von 6.7 ppm (rot), der zwölf Protonen der CH_3 -Gruppe am Stickstoff bei 2.6 ppm (dunkelgrau) sowie der vier Protonen der CH -Gruppe des Pyrrolidinrings (orange) beweist die erfolgreiche, vierfache Steglich-Veresterung.

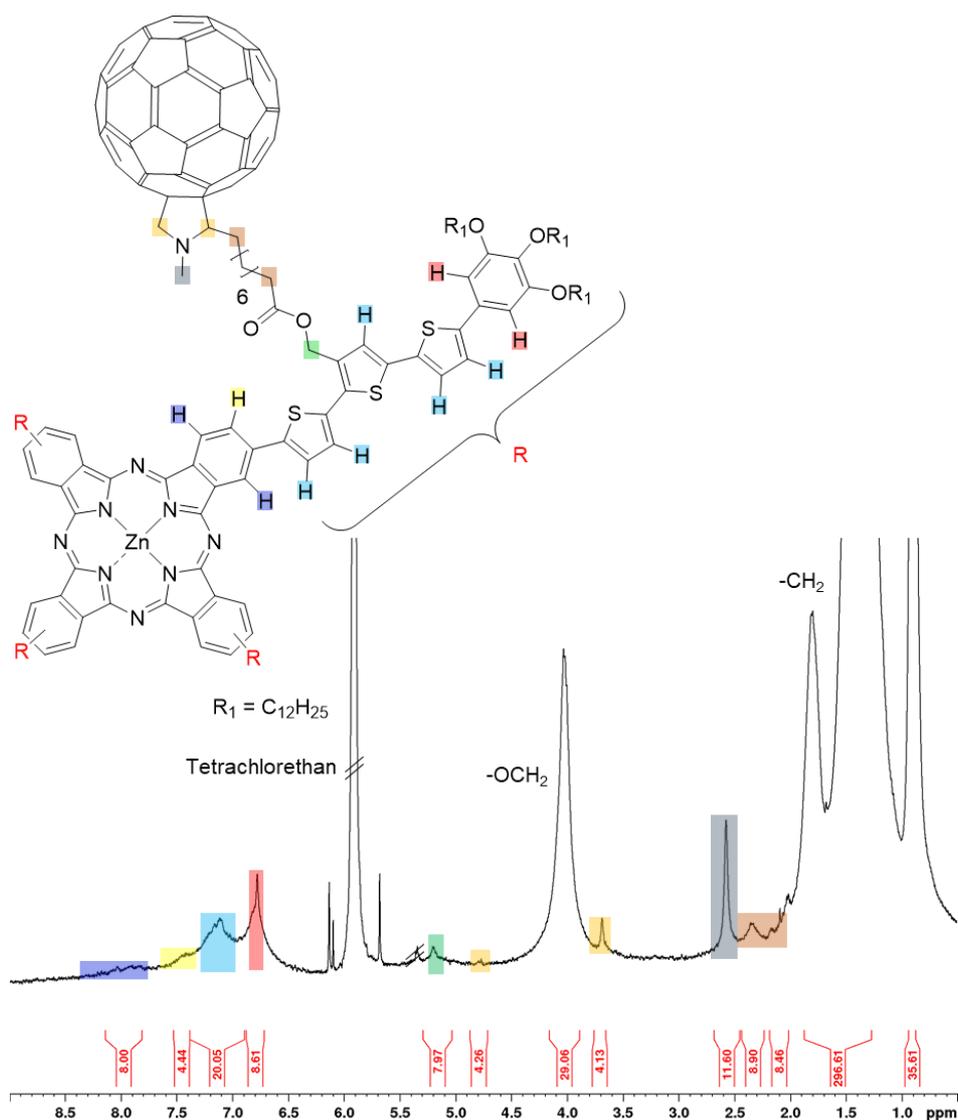


Abbildung 74: Darstellung des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, 398 K, C₂D₂Cl₄) der Verbindung **S14**. Anhand von Vergleichen mit ähnlichen Verbindungen (**S7**, **S8**) sowie teilweise durch 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC) postulierte Zuordnung der relevanten Signale.

Eines der Protonen der diastereotopen CH₂-Gruppe des Pyrrolidinrings wird vom Signal der OCH₂-Ketten im Bereich von 4.0 ppm überlagert, die restlichen Protonen des Spacers werden von den Protonen der Ketten im Bereich von 0.9 ppm - 1.9 ppm überdeckt. Der Vergleich der IR-Spektren des Phthalocyanins **76** mit vier freien OH-Gruppen und dem sterisch überfrachteten Molekül **S14** zeigt die Abwesenheit einer OH-Bande in der Zielverbindung, sowie das Vorhandensein der Bande des Esters bei 1730 cm⁻¹ (Abbildung 75).

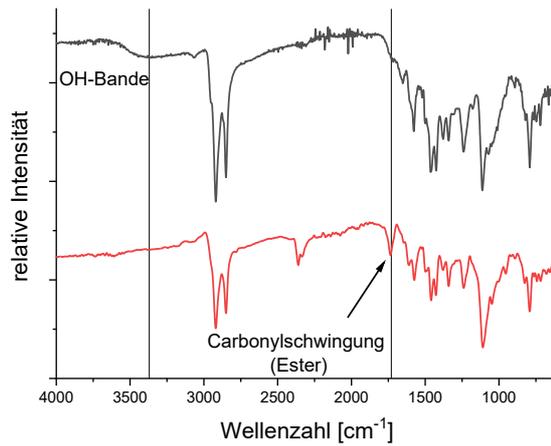


Abbildung 75: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen **76** (schwarz, oben) und des Zielmoleküls **S14** (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale.

Das experimentelle, mittels MALDI-Spektrometrie erhaltene Isotopenmuster ist zudem in sehr guter Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum (Abbildung 76), was zusätzlich die erfolgreiche Synthese stützt.

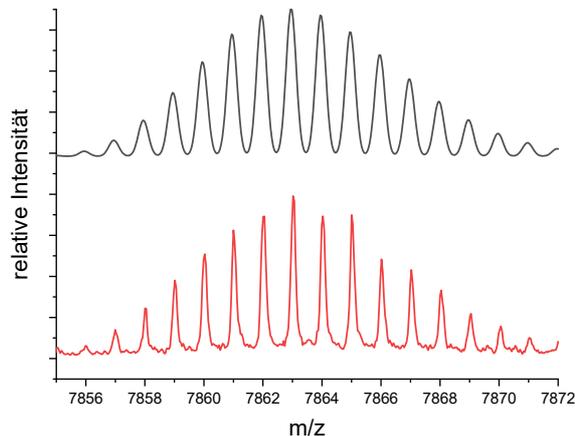


Abbildung 76: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (schwarz) mit dem experimentellen (rot) der Verbindung **S14** (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverschleibung mit DCTB).

Die Zielverbindung wurde außerdem erneut auf die GPC aufgetragen, wobei nur ein einzelnes Signal des Produkts erhalten wurde, was ebenfalls als Nachweis für die Reinheit der Verbindung angesehen werden kann (Abbildung 77)

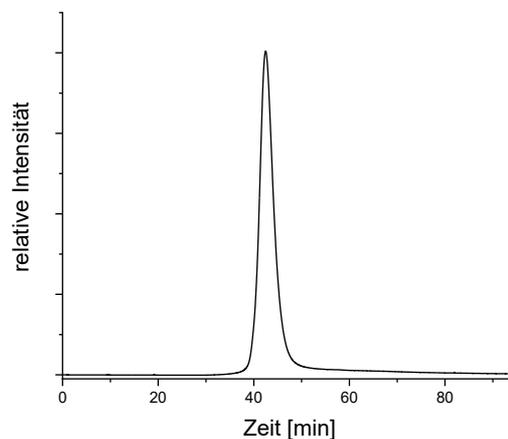


Abbildung 77: GPC-Eluogramm nach neuerlichem Test der Reinheit von **S14**.

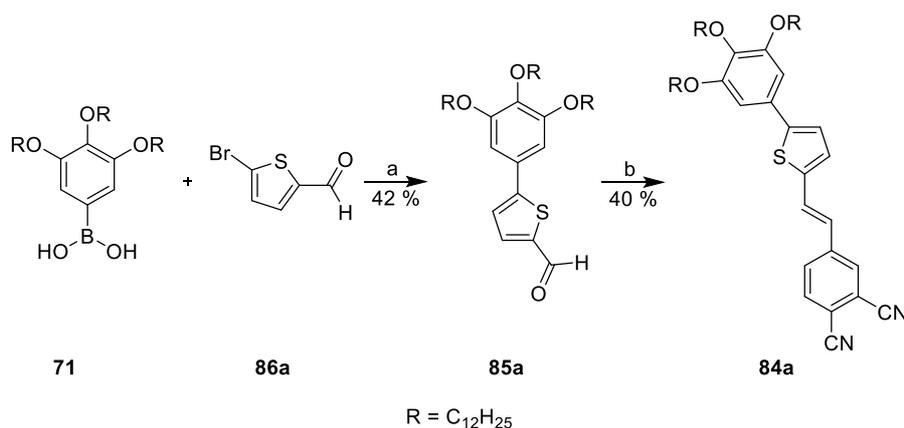
5.4 Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen

Im Vergleich zu Sternen mit direkt gekoppelten Thiophenen **S10-S14** werden im folgenden Kapitel Sternmesogene über eine *E*-Doppelbindung mit Oligo(thiophen)armen verknüpft. Es wird erwartet, dass durch die höhere Flexibilität des Systems andere mesomorphe Eigenschaften beobachtet werden können.

5.4.1 Synthese der Arme als Edukte für die Phthalocyanine S15-S17

Als Edukte für die Tetracyclomerisierung wurden zunächst die benötigten Arme **84a-c** synthetisiert.

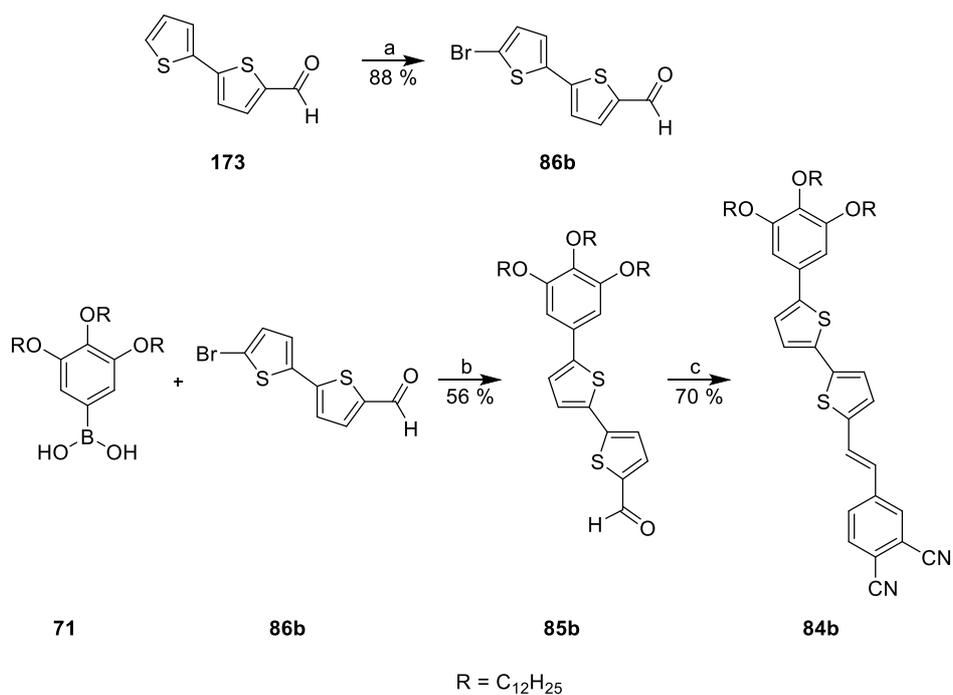
Der Arm **84a** konnte analog zu Reaktionsschema 41 in einer Gesamtausbeute von 17 % über zwei Stufen erfolgreich synthetisiert werden.



Reaktionsschema 41: Synthese des Arms **84a**: a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) 1. **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT 2. I₂, Toluol, 110 °C.

Neben dem gewünschten *E*-Isomer **84a** wurden jedoch auch ca. 40 % des entsprechenden *Z*-Isomers gebildet. Das Rohprodukt wurde deshalb in Anwesenheit von I₂ in Toluol isomerisiert,^[221-224] woraufhin das Produkt **84a** in einer Ausbeute von 40 % isoliert werden konnte.

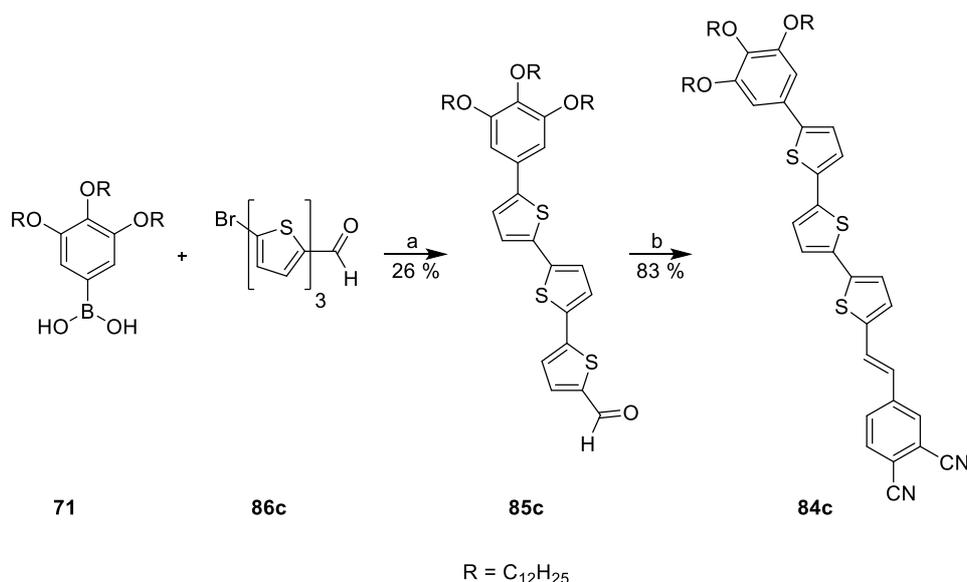
Für die Synthese des verlängerten Arms **84b** musste zunächst das Bithiophen **86b** präpariert werden. Anschließend konnte die Verbindung **84b** analog zu Reaktionsschema 42 in einer Ausbeute von 39 % über zwei Stufen dargestellt werden.



Reaktionsschema 42: Synthese des Arms **84b**: a) NBS, THF, 0 °C → RT b) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) 1. **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT 2. I₂, Toluol, 110 °C.

Die von Herrn Martin Lambov zur Verfügung gestellte Verbindung **173** wurde im ersten Schritt mit Hilfe von NBS in einer Ausbeute von 88 % bromiert.^[330] Die frisch synthetisierte Boronsäure **71** wurde anschließend mit dem Bromid **86b** in einer Suzuki-Reaktion zum verlängerten Arm **85b** in einer Ausbeute von 56 % umgesetzt. Die abschließende Wittig-Horner-Reaktion mit dem Kernvorläufer **51** ergab den Arm **84b**. Auch in diesem Fall wurde erneut ein Gemisch aus dem *E*- und *Z*-Isomer erhalten, welches im Anschluss mit Hilfe von I₂ in Toluol isomerisiert werden musste. Schließlich konnte das Phthalonitril **84b** in einer Ausbeute von 70 % isoliert werden.

Der Arm **84c** konnte entsprechend Reaktionsschema 43 in einer Gesamtausbeute von 22 % über zwei Stufen erfolgreich synthetisiert werden.

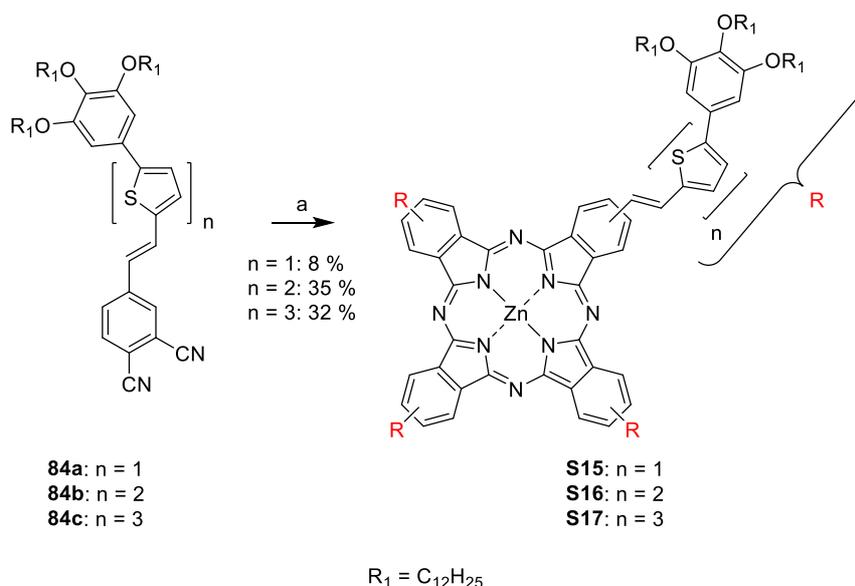


Reaktionsschema 43: Synthese des Arms **84c**: a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT.

Im ersten Schritt wurde das von Herrn Dr. Tapas Ghosh zur Verfügung gestellte Bromid **86c** mit der frisch synthetisierten Boronsäure **71** in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt, wobei die Verbindung **85c** in einer Ausbeute von 26 % isoliert werden konnte. Diese geringe Ausbeute lässt sich damit erklären, dass nach der säulenchromatographischen Reinigung große Mengen der Verbindung [2,2':5',2''-Terthiophen]-5-carbaldehyd isoliert wurden, welche dem Edukt von **86c** vor der Bromierung entspricht. Anscheinend wurde somit ein Gemisch von **86c** und dessen Edukt eingesetzt, weshalb kein vollständiger Umsatz der Kopfgruppe **71** möglich war. Der verlängerte Arm **85c** wurde im abschließenden Schritt in einer Wittig-Horner-Reaktion mit dem Kernvorläufer **51** zum Arm **84c** in einer Ausbeute von 83 % erhalten.

5.4.2 Synthese der Sternmesogene S15-S17

Im letzten Schritt konnten die Sternmesogene entsprechend Reaktionsschema 44 erfolgreich synthetisiert werden.



Reaktionsschema 44: Synthese der Phthalocyanine **S15-S17**: a) $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$, DMAE, 140 °C.

Die Arme **84a-c** wurden in DMAE bei 140 °C in Anwesenheit von $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ zu den entsprechenden Phthalocyaninen tetracyclomerisiert, wobei die Sternmesogene **S15-S17** in Ausbeuten zwischen 8 % und 35 % isoliert werden konnten. Die geringe Ausbeute bei der Synthese des kleinsten Mesogens **S15** lässt sich dadurch erklären, dass es während der Reinigung mittels GPC zu größeren Verlusten beim Überführen der Lösung kam.

Auch bei diesen Phthalocyaninen wurden aufgrund von Aggregation sowie dem Vorliegen unterschiedlicher Regioisomere sehr breite 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten.^[187-191] Trotz der Durchführung von Langzeitmessungen an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit empfindlichem Kryoprobenkopf konnten keine bzw. nur wenig aussagekräftige 2D-Spektren (HSQC, HMBC, COSY) gewonnen werden. Die Signale der Kohlenstoffatome konnten deshalb nicht alle individuell beziehungsweise nur teilweise zugeordnet werden, wobei insbesondere einige tertiäre und quartäre Signale nicht zweifelsfrei detektiert werden konnten.^[143, 158, 190, 196]

Im Fall von **S15** konnten zufriedenstellende Spektren in $THF-d_8$ aufgenommen werden, wohingegen auch die Zugabe von Pyridin- d_5 die Aggregation bei **S16** und **S17** nicht entscheidend verringern konnte. Trotz der sehr breiten Signale konnten im 1H -NMR-Spektrum die relevanten Protonen alle detektiert und in erster Linie durch Vergleiche zugeordnet werden,^[189, 280, 310] wobei die erfolgreiche Synthese zudem durch die Aufnahme von MALDI-Spektren untermauert wurde.

Abbildung 78 zeigt beispielsweise den aromatischen Bereich des 1H -NMR-Spektrums der Verbindung **S15** unter Zuordnung der Signale.

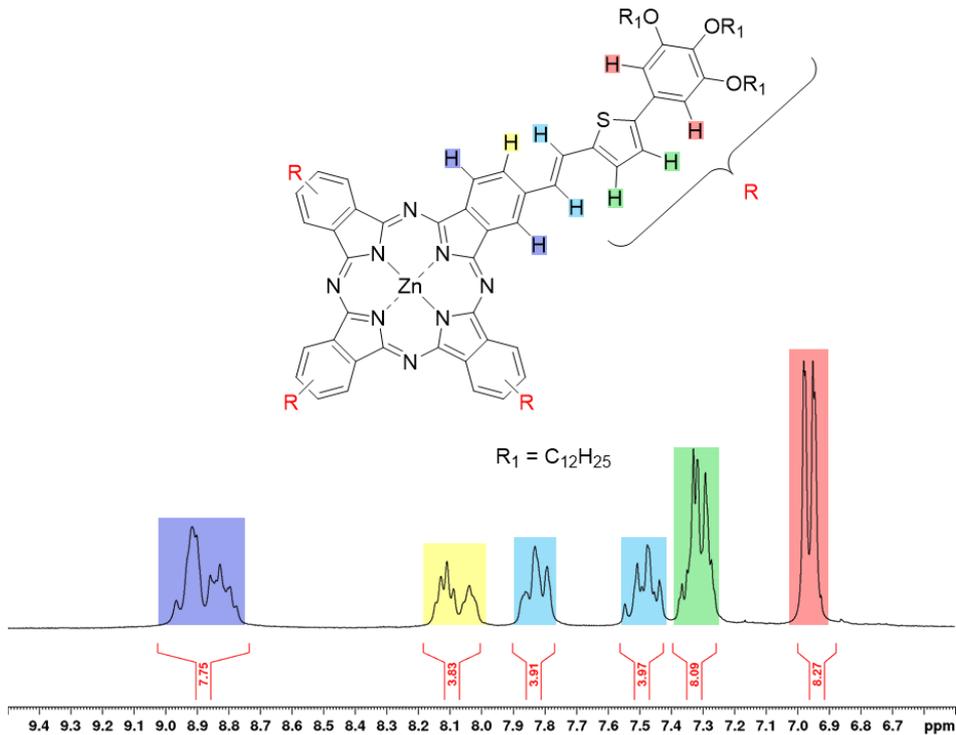


Abbildung 78: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, THF-d_8) der Verbindung **S15** mit Zuordnung der Signale.

Nach erfolgter Reinigung wurden die Zielverbindungen noch einmal auf die GPC aufgetragen, wobei in allen Fällen nur ein einzelner Peak im Eluogramm erhalten wurde, was als zusätzlicher Beweis für die Reinheit der Mesogene angesehen werden kann (Abbildung 79).

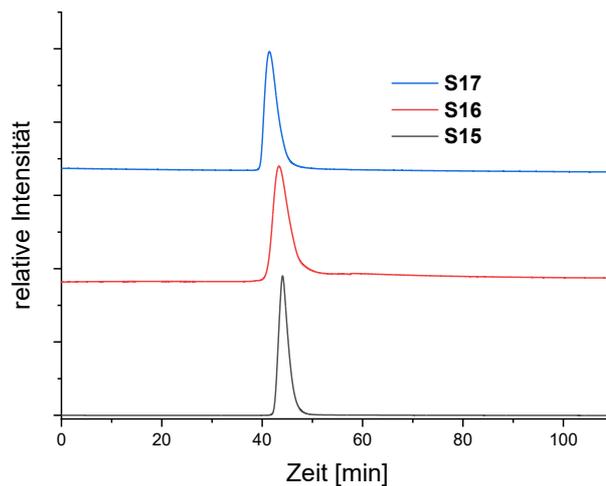
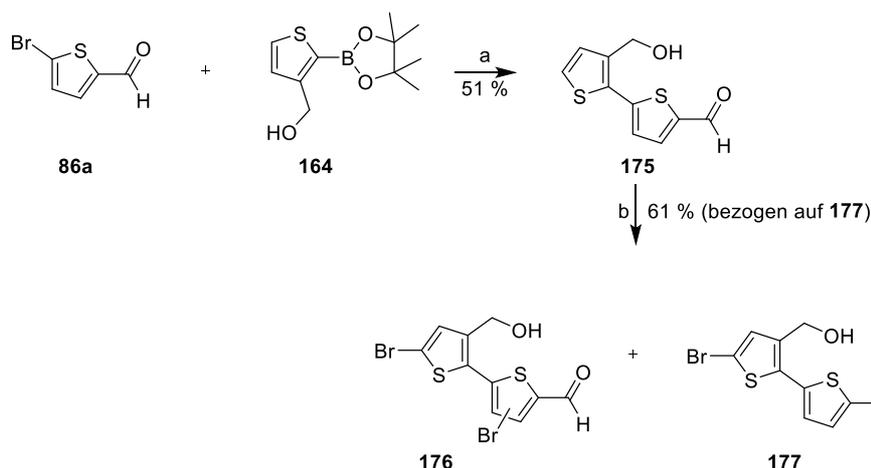


Abbildung 79: GPC-Eluogramme nach neuerlichem Test der Reinheit von **S15-S17**.

5.4.3 Synthese des sterisch überfrachteten Moleküls **S18**

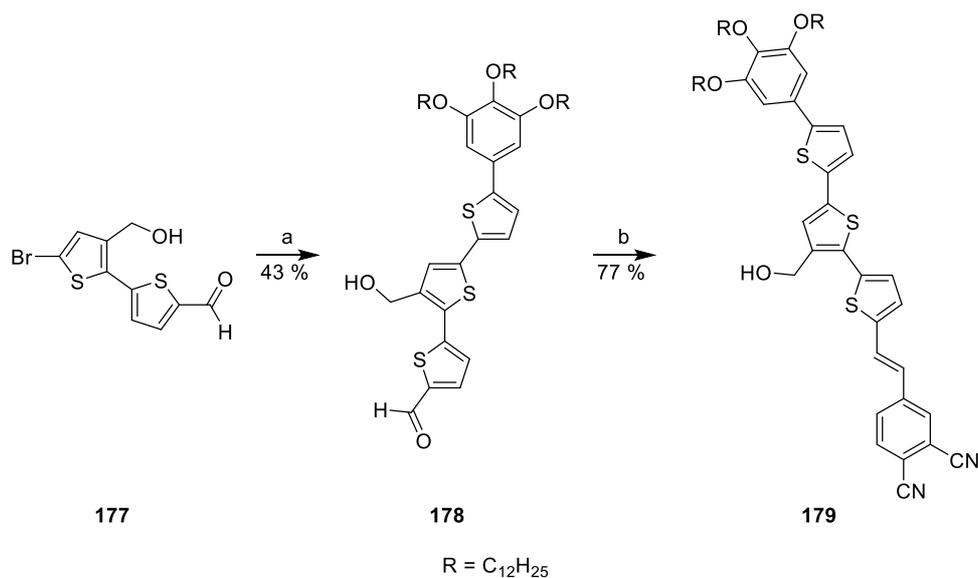
Zur Synthese der sterisch überfrachteten Verbindung **S18** wurde nun zunächst ein funktionalisiertes Bithiophen **177** anhand von Reaktionsschema 45 in einer Gesamtausbeute von 31 % synthetisiert. Da sich bei der Synthese der sterisch überfrachteten Verbindung **S14** die quasi-benzyliche OH-Gruppe als relativ unreaktiv erwies, wurde auf die Einführung einer Schutzgruppe in den Verlängerungsbaustein **164** verzichtet.



Reaktionsschema 45: Synthese des funktionalisierten Verlängerungsbausteins **177**: a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) NBS, DMF, 0 °C.

Nach der Suzuki-Kopplung im ersten Schritt wurde die Bromierung der Verbindung **175** in DMF in Anlehnung an die Literatur^[331] durchgeführt, wobei dieser Syntheseschritt zur Optimierung zweimal durchgeführt wurde. Im ersten Ansatz wurden 1.1 Äquivalente NBS zugegeben, wobei die Reaktion für insgesamt 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt nur in einer Ausbeute von 5 % isoliert werden, wobei neben restlichem Edukt ebenfalls größere Mengen der zweifach bromierten Spezies **176** im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert werden konnte. Unklar war, an welcher Position sich das Brom befand, was darauf hindeutet, dass die bromierte Spezies **177** wohl eine höhere Reaktivität als das Edukt aufweist. Das Nebenprodukt konnte aufgrund der Anwesenheit von nur zwei Singulets im aromatischen Bereich identifiziert werden. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion wurde im zweiten Ansatz die Reaktionsdauer auf nur vier Stunden herabgesetzt, außerdem wurde die gesamte Reaktion bei 0 °C durchgeführt. Da nur 0.8 Äquivalente NBS eingesetzt wurden, konnte zwar nicht das gesamte Edukt umgesetzt werden, jedoch wurde das Nebenprodukt aufgrund der kürzeren Reaktionsdauer sowie der tiefen Temperaturen ebenfalls nur in sehr geringen Mengen gebildet. Das funktionalisierte Bithiophen **177** wurde somit in einer Ausbeute von 61 % isoliert.

Der Arm konnte nun, entsprechend Reaktionsschema 46, in einer Gesamtausbeute von 33 % über zwei Stufen synthetisiert werden.



Reaktionsschema 46: Synthese des funktionalisierten Arms **179**: a) **79**, Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, H₂O, THF, 80 °C b) **51**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT.

Da der Arm **179** entscheidend für die Synthese des sterisch überfrachteten Zielmoleküls **S18** ist, ist der aromatische Bereich dieser Verbindung in Abbildung 80 dargestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch die Auswertung der entsprechenden 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC). Die charakteristische Aufspaltung der Protonen der CH₂OH- (grün) sowie der OH-Gruppe (grau) und das Integrationsverhältnis der Protonen der CH₂OH-Gruppe (grün) zu den Kopfgruppenprotonen (rot) von 1 : 1 beweist eindeutig, dass das gewünschte Produkt erfolgreich synthetisiert werden konnte.

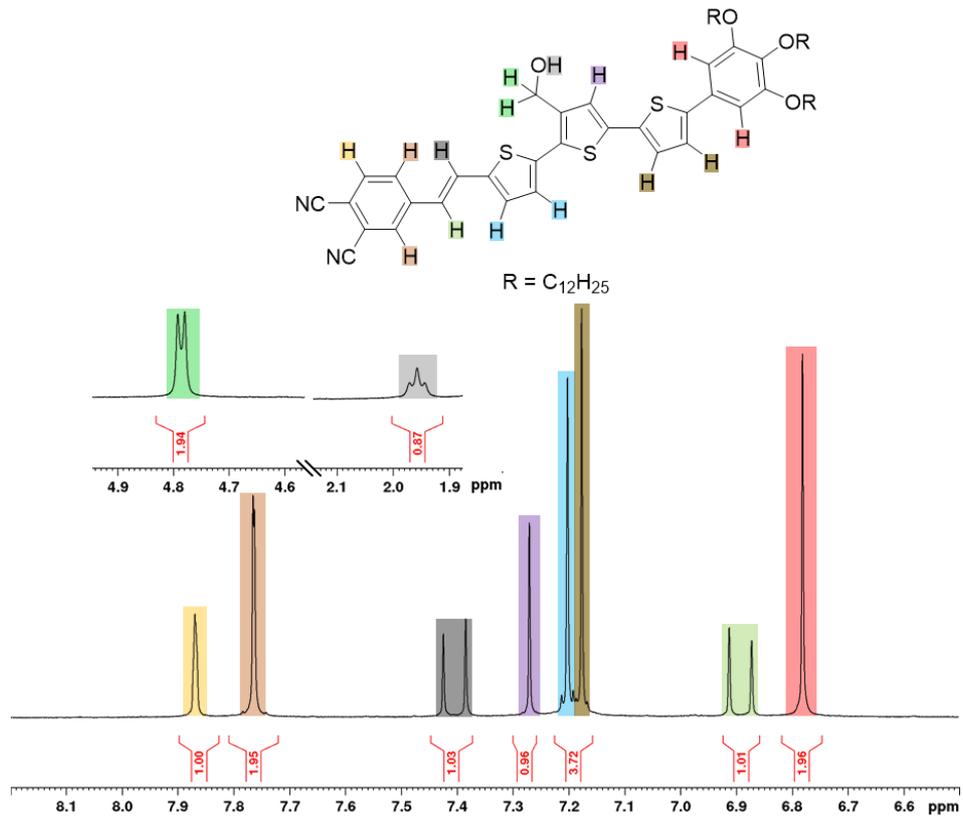
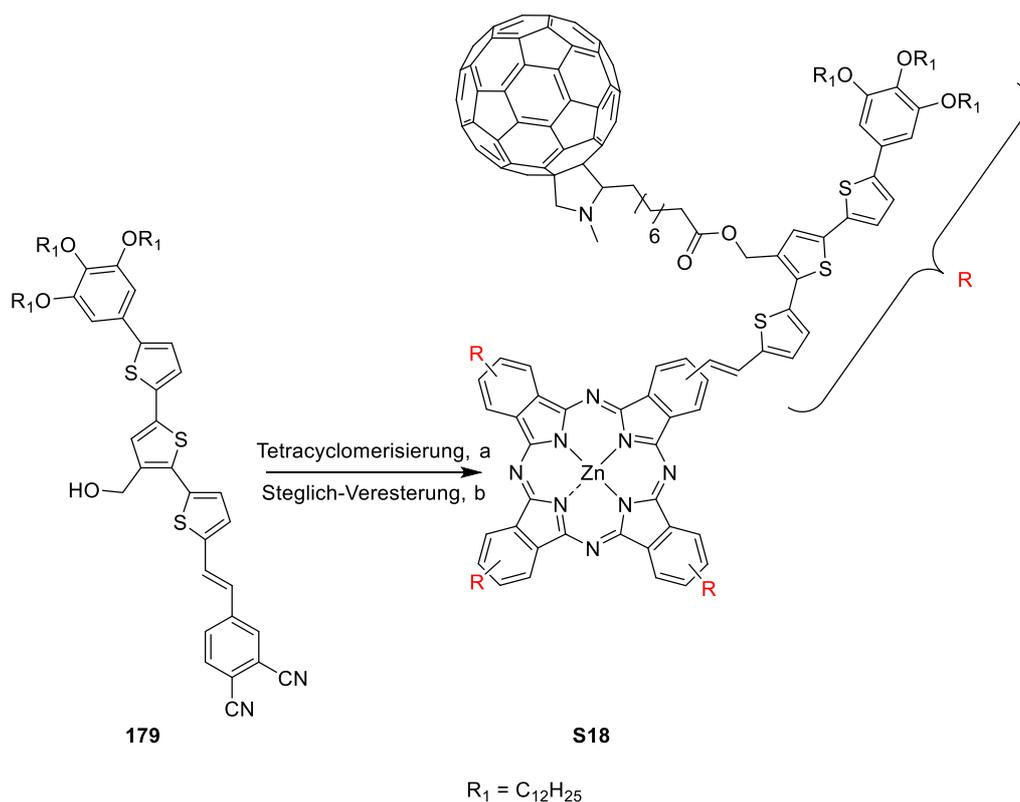


Abbildung 80: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD₂Cl₂) der Verbindung **179** mit Zuordnung der Signale. Der Einschub zeigt die charakteristische Aufspaltung der CH₂OH-Gruppe.

Dieser Arm konnte anschließend entsprechend Reaktionsschema 47 zum sterisch überfrachteten Molekül **S18** umgesetzt werden.



Reaktionsschema 47: Synthese des Phthalocyanins **S18**: a) DMAE, $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$, 135 °C b) **F1**, DIC, DPTS, DCM, RT.

Im ersten Schritt wurde die Verbindung **179** in DMAE zum vierfachen Alkohol tetracyclomerisiert, welcher mit Hilfe von MALDI-Spektrometrie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die vierfache Steglich-Veresterung mit **F1**, DIC und DPTS ergab das Produkt in einer Ausbeute von 16 % über beide Stufen.

Aufgrund der zusätzlichen C_{60} -Fullerene wurden auch bei diesem Molekül sehr breite Spektren erhalten,^[54, 143] wobei trotz Durchführung eines 1H -Hochtemperatur-NMRs die Auflösung nicht entscheidend verbessert werden konnte. Die relevanten Signale konnten dennoch zugeordnet werden. Insbesondere die Signale im ^{13}C -NMR bei 40 ppm (NCH_3), die Vielzahl der breiten Signale im Bereich von 136 ppm bis insgesamt 157 ppm sowie das Signal der Carbonylgruppen der Ester bei 173 ppm deuten auf die korrekte Struktur des gewünschten Zielmoleküls hin. Die erfolgreiche Synthese wurde darüber hinaus durch die Aufnahme eines MALDI-Spektrums untermauert. Der Vergleich der IR-Spektren des vierfachen Alkohols vor der Steglich-Veresterung und des Produkts **S18** zeigt eindeutig die fehlende breite OH-Bande im Spektrum des Produkts (rot, Abbildung 81) und ein scharfes Signal der Carbonylvalenzschwingung des Esters.

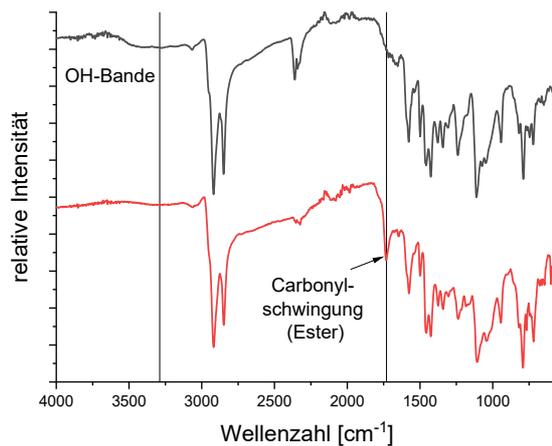


Abbildung 81: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen (schwarz, oben) und des Zielmoleküls **S18** (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale.

Die Reinheit wurde durch das erneute Auftragen auf die GPC bestätigt, wobei nur ein einzelnes Signal erhalten wurde (Abbildung 82).

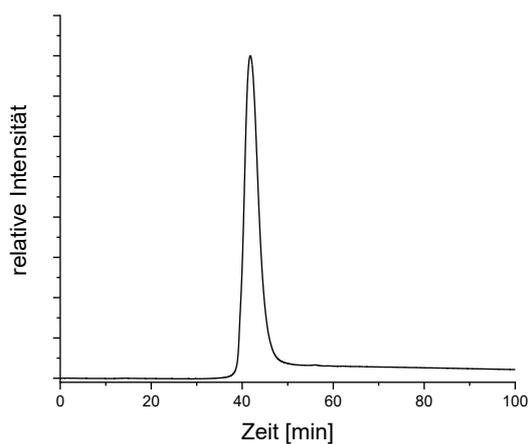
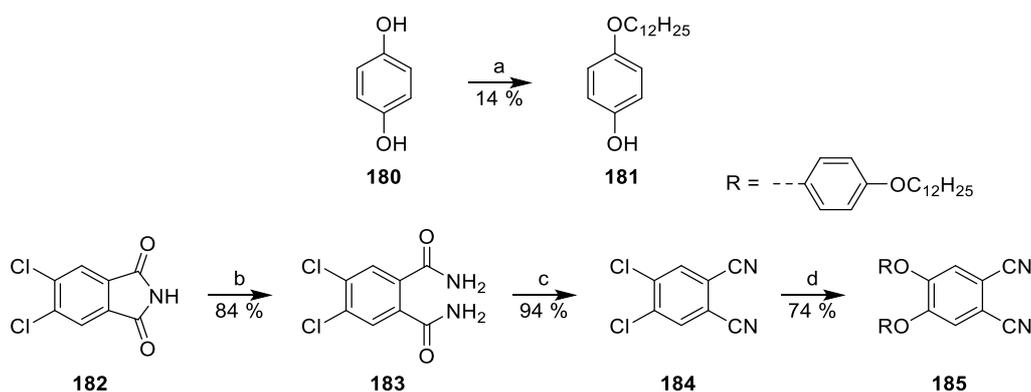


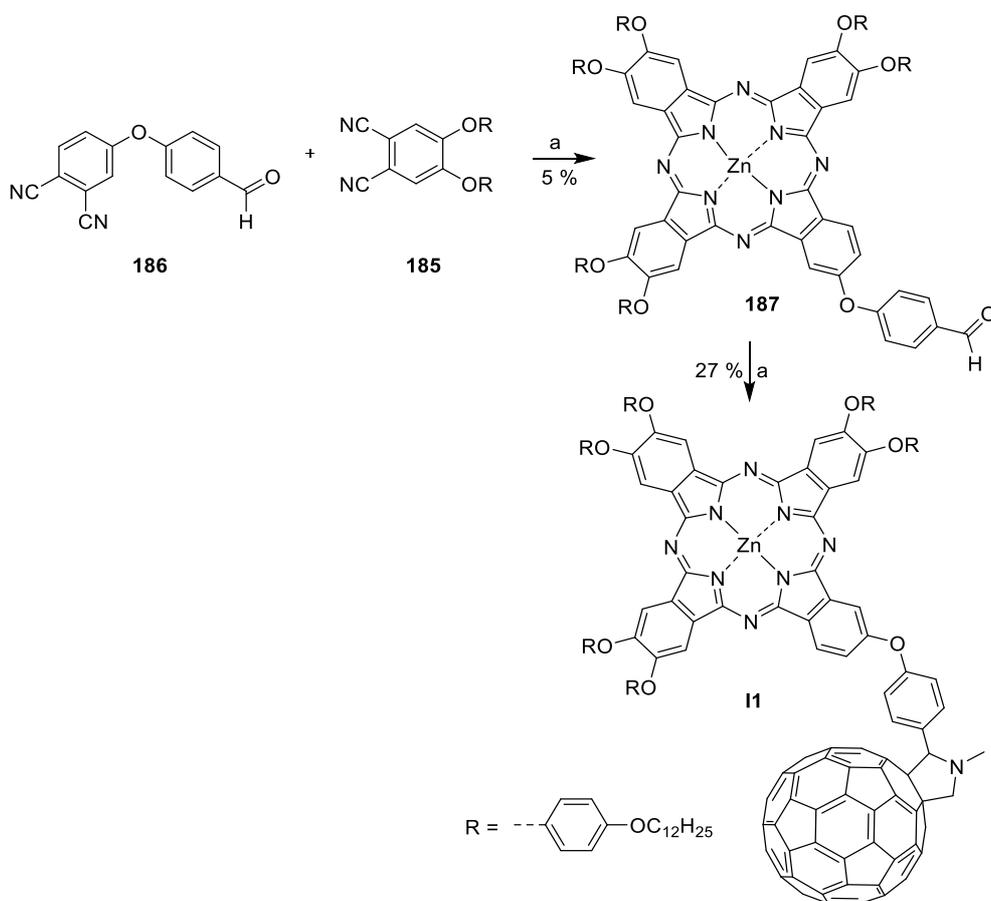
Abbildung 82: GPC-Eluogramm nach neuerlichem Test der Reinheit von **S18**.

5.5 Synthese der literaturbekannten Verbindungen O1 und I1^[332]

Die Synthese der Verbindung **I1**, welche in der von Imahori *et al.* diskutierten helikal kolumnaren Phase einen effizienten ambipolaren Ladungstransport aufweist, wurde entsprechend Reaktionsschema 49 synthetisiert.^[68] Die Vorstufe **185** wurde analog zu Reaktionsschema 48 dargestellt.



Reaktionsschema 48: Synthese des Phthalonitrils **185**: a) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, KI, K_2CO_3 , 18-Krone-6, Aceton, 70°C ^[333] b) NH_4OH , H_2O , RT^[334] c) SOCl_2 , DMF, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ^[334] d) **181**, K_2CO_3 , DMF, 110°C .



Reaktionsschema 49: Synthese des Phthalocyanins **I1**: a) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, 1-Pentanol, DBU, 140°C b) C_{60} , *N*-Methylglycine, Toluol, 110°C .

Die beiden Phthalonitrile **185** und **186**, von denen **186** bereits in einer Bachelorarbeit^[335] synthetisiert wurde, wurden anschließend entsprechend Reaktionsschema 49 im Verhältnis 3 : 1 (**185** : **186**) in einer Tetracyclomerisierung zum Phthalocyanin **187** umgesetzt. Da es sich hierbei um eine statistische Kondensation handelt, wurden neben dem gewünschten Produkt **187** auch größere Mengen der symmetrischen Verbindung, die nur aus dem Baustein **185** aufgebaut ist, sowie des entsprechenden Dialdehyds erhalten. Da im letzten Schritt nach Einführung des Fullerenes eine Trennung nicht mehr möglich war, mussten alle Nebenprodukte auf dieser Stufe sorgfältig abgetrennt werden. Durch wiederholte Säulenchromatographie (neutralisiertes Kieselgel, Cyclohexan : Pyridin = 10 : 1 (v/v)) konnte die Zwischenstufe **187** in einer Ausbeute von 5 % isoliert werden. Aufgrund des starken Tailings der Substanzen musste die Reinigung mehrmals wiederholt werden. Des Weiteren adsorbierte immer ein Teil des Rohproduktes auf dem Kieselgel, welches nicht mehr eluiert werden konnte. Durch die Zugabe von Pyridin als Laufmittel konnte die Aggregation soweit verringert werden, dass letztendlich eine Abtrennung der Nebenprodukte gelang, was durch MALDI-Spektrometrie belegt wurde, da in diesem nur noch das Signal des Molekülradikalkations der Verbindung **187** detektiert werden konnte (Abbildung 83).^[332]

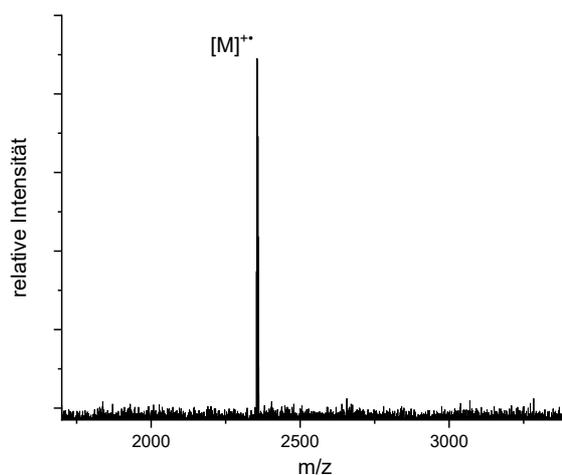


Abbildung 83: MALDI-HRMS Spektrum der Verbindung **187** (gemessen mit positiver Spannungspolarität).

Den abschließenden Schritt bildete die Prato-Reaktion mit C_{60} sowie *N*-Methylglycin in Toluol, wobei das Mesogen **I1** in einer Ausbeute von 27 % isoliert werden konnte. Die erfolgreiche Synthese wurde zudem mittels MALDI-Spektrometrie durch einen Vergleich des simulierten Isotopenpatterns mit dem Experimentellen untermauert (Abbildung 84).

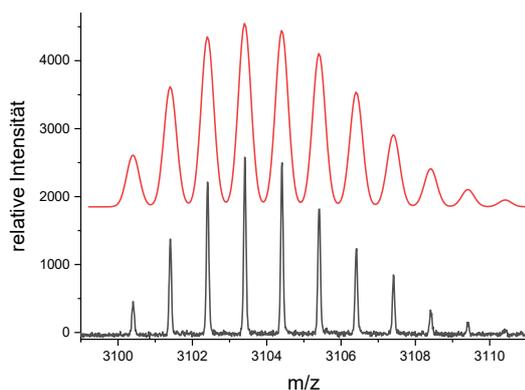
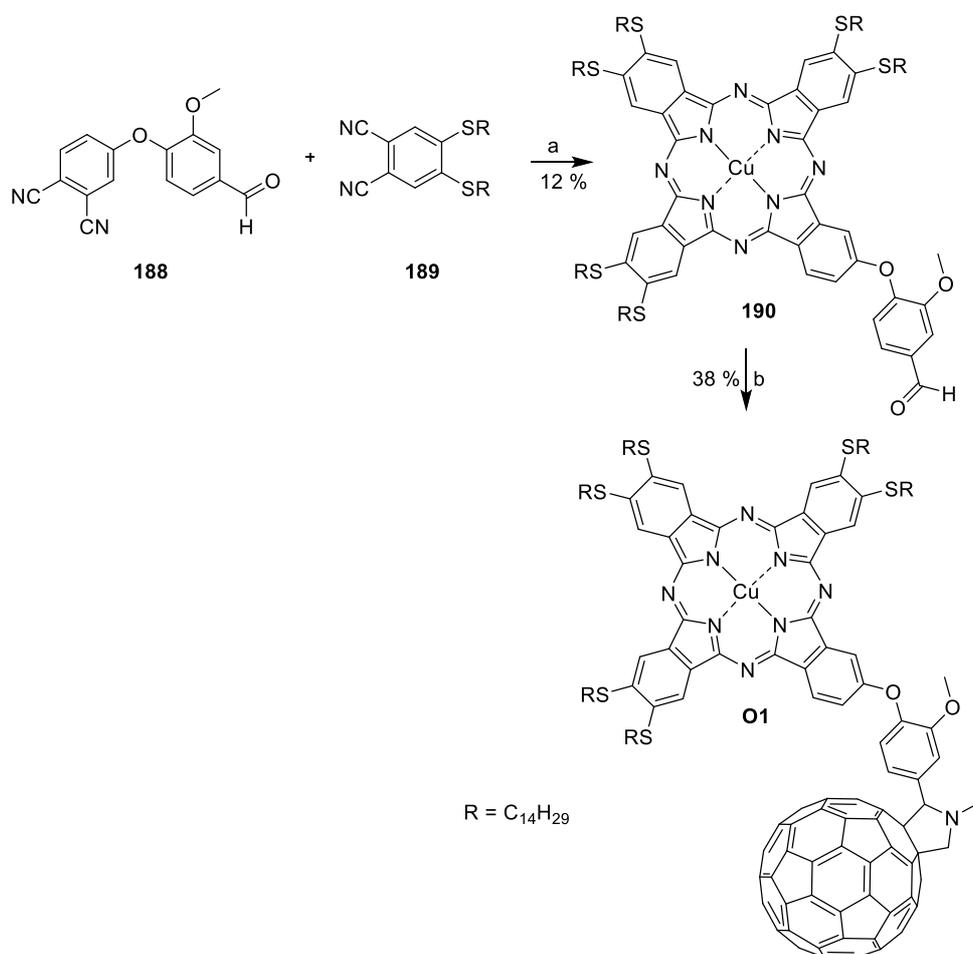


Abbildung 84: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (rot) mit dem Experimentellen (schwarz) der Verbindung **11** (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Matrix: DCTB).

Für die Verbindung **O1** wurde von Ohta *et al.* die Ausbildung einer helikal kolumnaren Phase auf Basis eines *H*-Peaks im Röntgendiffraktogramm diskutiert.^[67] Interessanterweise soll dieses Mesogen spontan homöotrop orientieren, was eine elementare Voraussetzung für den Einsatz in der organischen Photovoltaik darstellt. Die Synthese sowie grundlegende Untersuchungen wurden bereits teilweise in einer Bachelorarbeit^[335] beschrieben, wobei die letzten zwei Schritte analog zu Reaktionsschema 50 verliefen.^[332]



Reaktionsschema 50: Synthese des Phthalocyanins **O1**: a) $CuCl_2$, 1-Hexanol, 140 °C b) C_{60} , *N*-Methylglycin, Toluol, 110 °C.

Die Ausbeute der Prato-Reaktion konnte im Vergleich zur Literatur^[67] um 9 % gesteigert werden, was mit einer höheren Verdünnung und somit einer geringeren Wahrscheinlichkeit für das Entstehen von doppelt- oder dreifach-substituierten Nebenprodukten zu erklären ist.

Beide Zielmoleküle **I1** und **O1** wurden mit Hilfe der GPC gereinigt. Verbindung **I1** wurde nach der kompletten Reinigung noch einmal auf die GPC aufgetragen, wobei im Elugramm nur ein Signal detektiert werden konnte (Abbildung 85 A). Im Fall von **O1** wurde das Produkt im dritten Zyklus zwischen 127 und 136 Minuten isoliert, wodurch alle Nebenprodukte abgetrennt werden konnten (Abbildung 85 B).

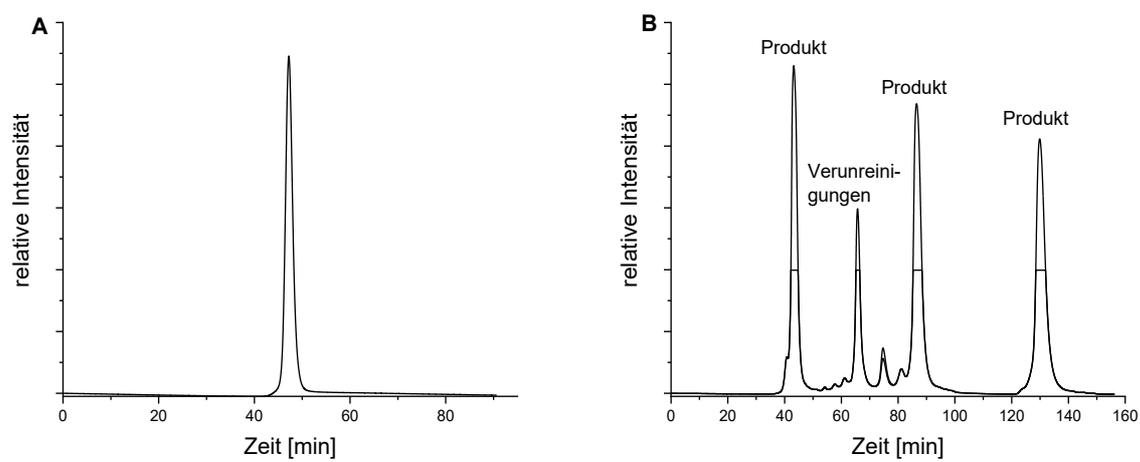


Abbildung 85: GPC-Elugramme von **I1** nach neuerlichem Test der Reinheit (A) und von **O1** nach erfolgreicher Reinigung (B).

5.6 GPC-Analytik der Sternmesogene

Neben dem Beweis der Reinheit (Kapitel 5) lässt sich mit Hilfe der GPC in der Regel auch die Dispersität (\mathcal{D}) der Mesogene bestimmen, wobei diese dem Quotienten von M_w (Gewichtsmittel) und M_n (Zahlenmittel) der Moleküle entspricht.^[336] Beträgt die Dispersität $\mathcal{D} = 1$, so wird dies als monodispers bezeichnet, was bedeutet, dass nur einheitliche Moleküle bzw. Polymere vorliegen.^[337, 338] Hierbei können diese Werte in der Regel mittels einer Polystyroleichung bestimmt werden, wobei in diesem Fall aufgrund der strukturellen Unterschiede der Mesogene gegenüber Polystyrol wohl nur unzureichende Angaben im Bezug auf die Molekülmassen und somit auch auf die Dispersität geliefert werden könnten.^[339] Zudem wäre für die Bestimmung der Dispersität Kenntnis von der genauen Konzentration sowie des entsprechenden Einspritzvolumen nötig gewesen, was bei den hier synthetisierten Verbindungen jedoch nicht genau bekannt ist.

Jedoch kann ein Zusammenhang zwischen dem Elutionsvolumen (V_e) der Mesogene und dem Durchmesser d dieser, entsprechend Gleichung 23, hergestellt werden, wobei das Elutionsvolumen V_e proportional zur Elutionszeit t_e ist.

$$V_e = V_m + e^{\left(-\frac{s}{2}d\right)} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_p}{k \cdot T}\right)} \cdot V_s \quad (23)$$

Hierbei sind V_m bzw. V_s das Gesamtvolumen der mobilen bzw. stationären Phase, s ist eine säulenspezifische Konstante und $e^{\left(\frac{-\Delta G_p}{k \cdot T}\right)}$ steht für den Wechselwirkungsterm der Mesogene mit dem Füllmaterial der Säulen. Das Elutionsvolumen und somit auch die Elutionszeit der Mesogene sollte exponentiell vom Durchmesser der Mesogene abhängen, da V_m , V_s sowie s Konstanten sind und die Wechselwirkungen der Mesogene in einer Reihe (**S10-S13**) ebenfalls als konstant angesehen werden können.^[339]

Wie erwartet sinkt die Retentionszeit mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten bzw. mit zunehmendem Moleküldurchmesser von **S10** (Datenpunkt im Diagramm links oben) nach **S13** (Datenpunkt im Diagramm rechts unten), wobei der Durchmesser der Verbindungen **S10-S13** mit Hilfe des Programms *Materials Studio* bestimmt wurde. Da keine extreme Abweichung der erhaltenen Datenpunkte von der Exponentialfunktion (rot) beobachtet werden kann, deutet dies ebenfalls darauf hin, dass die gewünschten Zielverbindungen erfolgreich synthetisiert wurden, da das Fehlen von einem oder mehrerer Thiophenen in einer Abweichung der Retentionszeiten resultieren sollte (Abbildung 86).^[339]

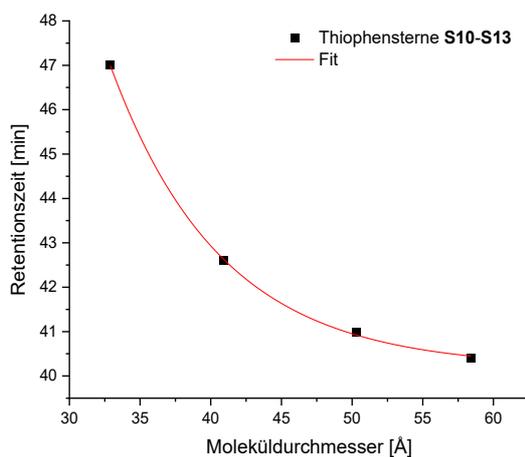


Abbildung 86: Graphische Auftragung der Retentionszeit gegen den Moleküldurchmesser der Verbindungen **S10-S13**. In rot ist eine exponentielle Fitfunktion gemäß der Gleichung $t_e = t_m + e^{(\frac{s}{2}d)} \cdot e^{(\frac{-\Delta G_p}{kT})} \cdot t_s$ dargestellt, wobei der Term $e^{(\frac{-\Delta G_p}{kT})}$ aufgrund einer Überparametrisierung als konstant angesehen wurde (Fitparameter: $t_m = 40.19 \pm 0.13$, $t_s = 458.23 \pm 114.34$, $\frac{s}{2} = -0.13 \pm 0.01$).

6. Ergebnisse - Thermotrope und photophysikalische Eigenschaften

6.1 Untersuchungen der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten

6.1.1 Thermotrope Eigenschaften der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten^[56, 280, 282]

Die thermotropen Eigenschaften der vierarmigen Stilbensterne **S1-S3** sowie der Mischungen mit **S7** und **S8** (Abbildung 87) wurden mittels Polarisationsmikroskopie, DSC sowie Röntgenstreuung untersucht und die Selbstorganisation durch Modellierung der kolumnaren Phase dargestellt. Erste Messungen an den Sternmesogenen **S1-S3** wurden bereits in der Masterarbeit^[56] durchgeführt, tiefere Ergebnisse jedoch erst während der hier vorliegenden Doktorarbeit generiert.

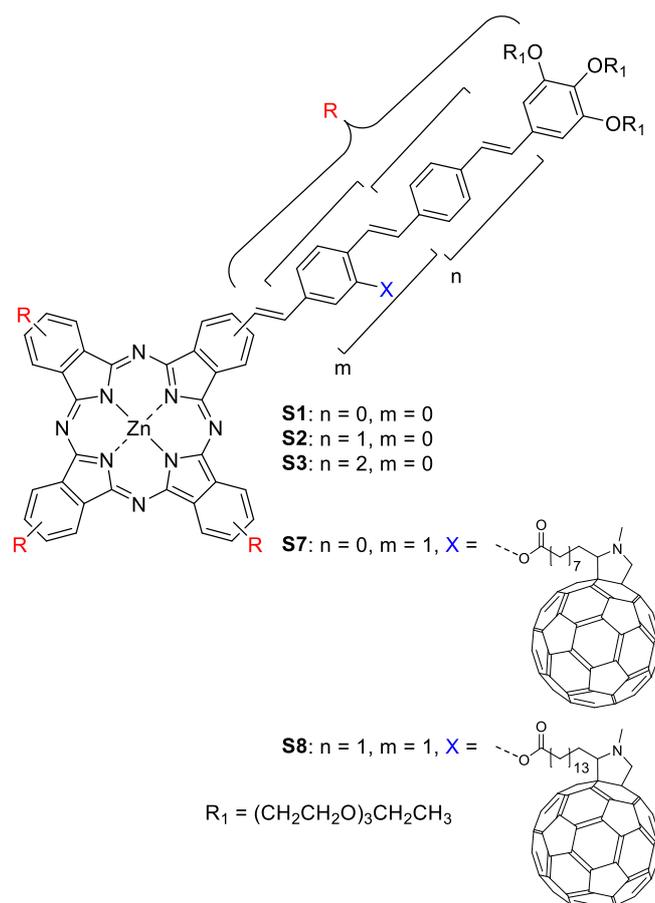


Abbildung 87: Übersicht über die Zielmoleküle **S1-S3** sowie **S7** und **S8**.

Obwohl mit Oligo(ethylenoxy)ketten dekorierte Verbindungen eher niedrige Klärpunkte zeigen, konnte bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Mesogene **S1** und **S2** kein Klären, also kein Übergang in die isotrope Phase, beobachtet werden. Die Proben zersetzten

sich stattdessen bei über 350 °C, weshalb keine charakteristischen Texturen kolumnarer Phasen beobachtbar waren. Aufgrund der starken Absorption der dunkelgrünen Substanzen im sichtbaren Bereich mussten zur Untersuchung der Materialien sehr dünne Filme präpariert werden. Dies wurde durch das Scheren der Probe erreicht, was jedoch immer zu wenig einheitlichen Filmen führte. Die POM-Aufnahmen der Mesogene **S1** und **S2**, die nach Scheren bei 220 °C erhalten wurden, bestätigen jedoch eindeutig den anisotropen Charakter und die fluide Natur des Materials (Abbildung 88). Während sich Verbindung **S1** sehr leicht scheren und planar orientieren ließ (Abbildung 88, A-C), war dies bei Mesogen **S2** wegen der höheren Viskosität nicht möglich. Hier konnte lediglich eine partielle Orientierung erreicht werden (Abbildung 88, D-F). Das sterisch überfrachtete Mesogen **S7** zeigte zu keiner Zeit, auch nicht nach dem Scheren, Doppelbrechung, folglich handelt es sich um einen amorphen Feststoff. Durch Einführen eines λ -Kompensators konnte unter Annahme von kolumnaren Strukturen die optisch negative Natur der kolumnaren Phase bestätigt werden (Abbildung 88, B, C, E, F). Der λ -Kompensator wurde hierbei im 45°-Winkel zwischen den Analysator und den Polarisator in den Strahlengang eingebracht. Orientiertes Material, dessen größte Polarisierbarkeit parallel zum großen Brechungsindex des λ -Kompensators liegt, erscheint aufgrund der erhöhten Doppelbrechung nun blau, nach Rotation der Probe um 90° gelb (Kapitel 3.1), wobei sich in diesem Fall der beschriebene Effekt aufgrund der starken Absorption nur an den dünneren Stellen des Films beobachten lässt.

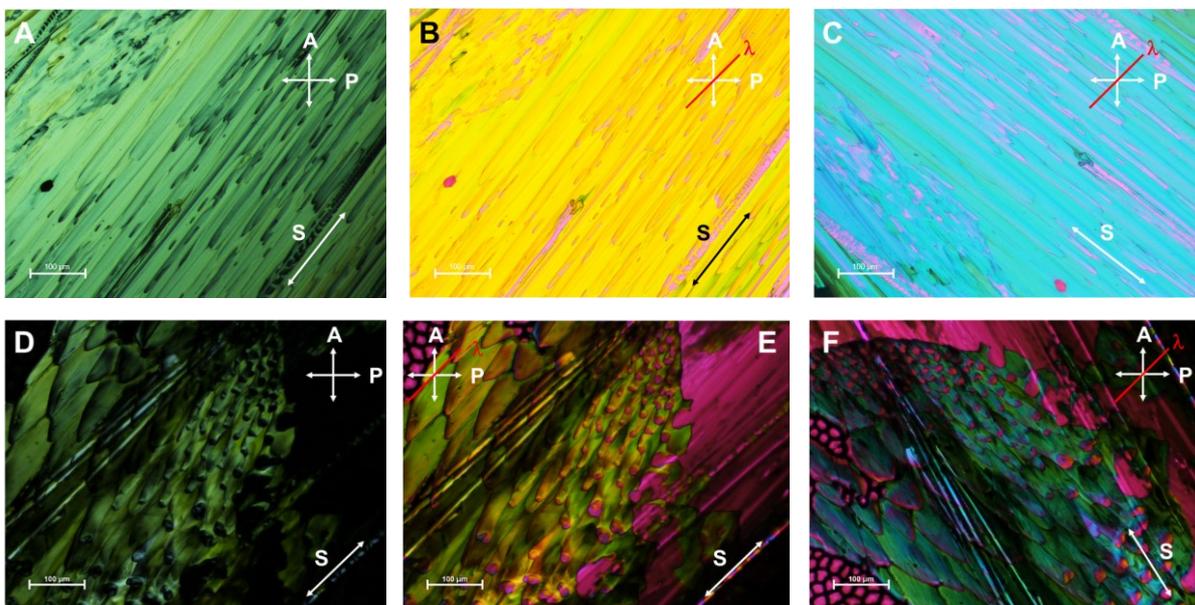


Abbildung 88: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S1** und **S2**: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 220 °C der Verbindung **S1** (A-C) sowie **S2** (D-F) ohne (A, D) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[280] Verändertes und angepasstes Bild (D) der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Auch die DSC-Kurven der Mesogene **S1** und **S2** zeigen zwischen Raumtemperatur und 300 °C keine Übergänge (Abbildung 89).

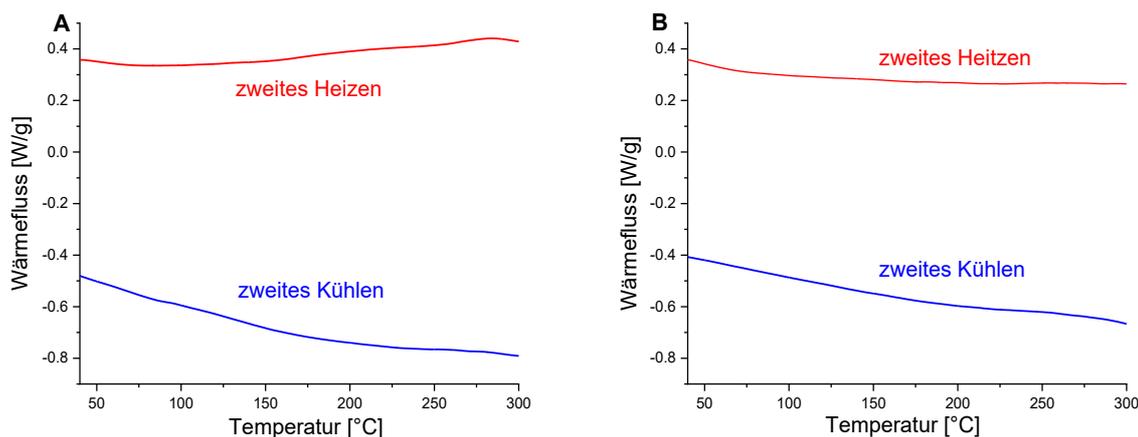


Abbildung 89: DSC-Kurven des zweiten Heiz- und Kühlzyklus der Verbindungen **S1** (A) und **S2** (B).^[280]

Alle Proben wurden als extrudierte Fasern mittels temperaturabhängigem WAXS strukturell untersucht. Abbildung 90 zeigt die Diffraktogramme von **S1** und **S2** bei 25 °C.

Bei der ersten Betrachtung der Diffraktogramme bei Raumtemperatur fallen direkt einige Unterschiede auf. Während das Röntgendiffraktogramm der Verbindung **S1** eher das typische Diffraktogramm eines kolumnaren Diskoten mit guter Orientierung und intensivem Reflex für die π - π -Wechselwirkung zeigt (Abbildung 90 A), wurden bei Mesogen **S2** nur sehr breite Signale über den gesamten Winkelbereich erhalten, wobei nahezu keine Vorzugsorientierung erkennbar ist (Abbildung 90 B).

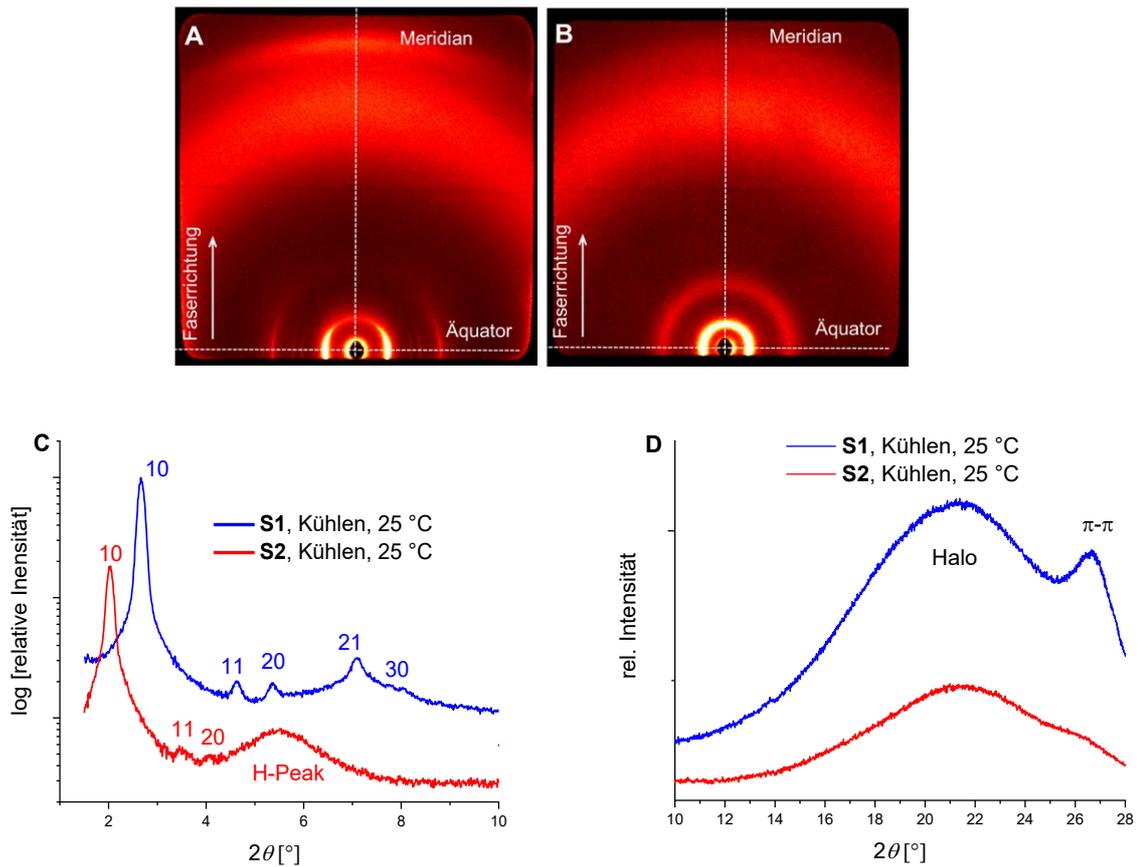


Abbildung 90: Ergebnisse der Röntgenbeugung von **S1** und **S2**: WAXS-Diffraktogramme der hexagonalen Phase von **S1** (A) und **S2** (B) nach Abkühlen bei 25 °C sowie integrierte Intensität entlang des Äquators (C) und des Meridians (D). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von 25 °C bis 220 °C werden bei den Untersuchungen des Sternmesogens **S1** scharfe äquatoriale Reflexe im Kleinwinkelbereich mit einem reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$ erhalten. Dies ist in Übereinstimmung mit einer hexagonalen Ordnung der Kolumnen (Abbildung 90 A, C). Der *a*-Parameter beträgt dabei 38.1 Å bei 25 °C und 37.9 Å bei 220 °C, was nahezu dem theoretischen Durchmesser des Moleküls von 37.8 Å entspricht. Der breite Halo im Weitwinkelbereich entlang des Meridians bei 4.5 Å (220 °C) korreliert mit dem mittleren Abstand der ungeordneten Oligo(ethylenoxy)ketten, dieser sinkt beim Abkühlen auf 4.1 Å (25 °C), wohingegen das intensive meridionale Signal bei 3.5 Å (220 °C) dem π - π -Abstand der Phthalocyaninkerne zugeordnet werden kann, auch dieser Abstand verringert sich bei Raumtemperatur auf 3.3 Å (Abbildung 90 D). Der größere intrakolumnare Abstand der Mesogene bei höheren Temperaturen lässt sich dadurch erklären, dass die Wechselwirkungen zwischen den Mesogenen bei gleichzeitiger erhöhter Mobilität der Phthalocyanine sinkt und sich somit die Distanz der Phthalocyanine erhöht. Die Ketten füllen den neu entstandenen Freiraum, beim Abkühlen hingegen rücken die Kerne wieder näher zusammen und die Ketten werden in die Peripherie der Kolumne verdrängt, was auch den größeren *a*-Parameter nach Abkühlen auf Raumtemperatur erklärt. Diese nur sehr

geringfügige Abnahme des a -Parameters von 0.2 Å beim Heizprozess auf 220 °C lässt sich damit erklären, dass der Abstand der Phthalocyaninkerne beim Heizen ebenfalls nur minimal steigt. Somit kann nur ein Teil der voluminösen Ketten den geringen, neu entstandenen Freiraum entlang der Kolumne füllen, der Rest verbleibt in der Peripherie, wodurch die Änderung des Kolumnendurchmessers ebenfalls nur sehr gering ausfällt.

Entsprechend Kapitel 10.2 konnte für das Mesogen **S1** eine experimentelle Dichte im Bereich zwischen $1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt werden.

Mit Hilfe der gemessenen Parameter ($a = 38.0 \text{ Å}$, $h = 3.3 \text{ Å}$) und einer, entsprechend Kapitel 3.5 bestimmten theoretischen Dichte von $1.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was im Bereich des experimentell bestimmten Wertes (Kapitel 10.2) liegt, befindet sich ein Molekül in einer Elementarzelle, was in guter Übereinstimmung mit der diskotischen Struktur des Mesogens ist.

Die Phthalocyaninkerne ordnen sich also für das Mesogen **S1** koplanar zueinander an. Dies entspricht der Stapelung von klassischen diskotischen Molekülen. Diese These wird auch durch die gute Übereinstimmung des a -Parameters und des theoretischen Moleküldurchmessers unterstützt.

Wie in Abbildung 90 B und C zu sehen, wurden bei Untersuchungen der Verbindung **S2** bei Raumtemperatur nach Abkühlen von 220 °C nur sehr breite Signale erhalten, wobei sich diese dennoch gemäß einer hexagonal kolumnaren Phase indizieren lassen. Wie erwartet steigt der a -Parameter bei Raumtemperatur im Vergleich mit **S1** ($a = 38.1 \text{ Å}$, 25 °C) durch die zusätzliche Oligo(phenylenvinyl)-Wiederholungseinheit auf 50.1 Å, was etwas kleiner als der theoretisch berechnete Wert von 52.8 Å ist. Die Zunahme von 12.7 Å entspricht dabei in etwa der Länge von zwei Stilbeneinheiten. Durch Extrusion in einen beheizten Probenhalter konnte zudem eine Vorzugsorientierung bei höheren Temperaturen induziert werden, wobei sich entlang des Äquators mehrere klar definierte Reflexe erkennen lassen. (Abbildung 91, A). Des Weiteren lässt sich ein breiter Halo, der dem mittleren Kettenabstand zugeordnet werden kann sowie ein diffuses Signal für den π - π -Abstand auf dem Meridian identifizieren.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur (Abbildung 91 B) verbreitern sich die Signale erneut unter Verlust der Vorzugsorientierung. Während bei 220 °C die 11-, 20- sowie 21-Reflexe gut definiert sind, wird bei Raumtemperatur der 21-Reflex aufgrund der geringen Intensität vollständig von einem breiten Signal überlagert (Abbildung 91 C). In der Literatur^[67] wurde solch ein breiter Reflex als sogenanntes H -Signal definiert, das in diesem Fall auf eine helikale, dreidimensionale Struktur hindeutete.

Der Verlust der Vorzugsorientierung sowie die Verbreiterung, insbesondere der äquatorialen Signale, beim Abkühlen lässt sich vermutlich mit einer schlechteren Positionsordnung der Kolumnen beim Kühlprozess erklären, die Unordnung wird durch die geringeren Temperaturen eingefroren. Der a -Parameter steigt dabei von 49.8 Å (220 °C) auf 50.1 Å (25 °C). Die

Integration entlang des Meridians (Abbildung 91 D) zeigt neben dem breiten Halo der ungeordneten Ketten nur ein extrem schwaches Signal für π - π -Wechselwirkungen, was zusätzlich auf eine geringe Ordnung der Phthalocyaninkerne entlang der Kolumne bei Raumtemperatur hindeutet. Das Vorhandensein von nur zwei Signalen im Weitwinkelbereich beweist in diesem Fall jedoch die flüssigkristalline Natur der Phase. Der mittlere Kettenabstand sinkt dabei von 4.7 Å (220 °C) auf 4.1 Å (25 °C). Die Zunahme des a -Parameters bei gleichzeitiger Abnahme des mittleren Kettenabstands bei niedrigeren Temperaturen lässt sich damit erklären, dass bei höheren Temperaturen die Wechselwirkung zwischen den Kernen sinkt, der Abstand steigt und der zusätzliche Freiraum von den Ketten gefüllt werden kann. Beim Abkühlen werden die Ketten eher in die Peripherie verdrängt, sodass der Kolumnendurchmesser steigt.^[340]

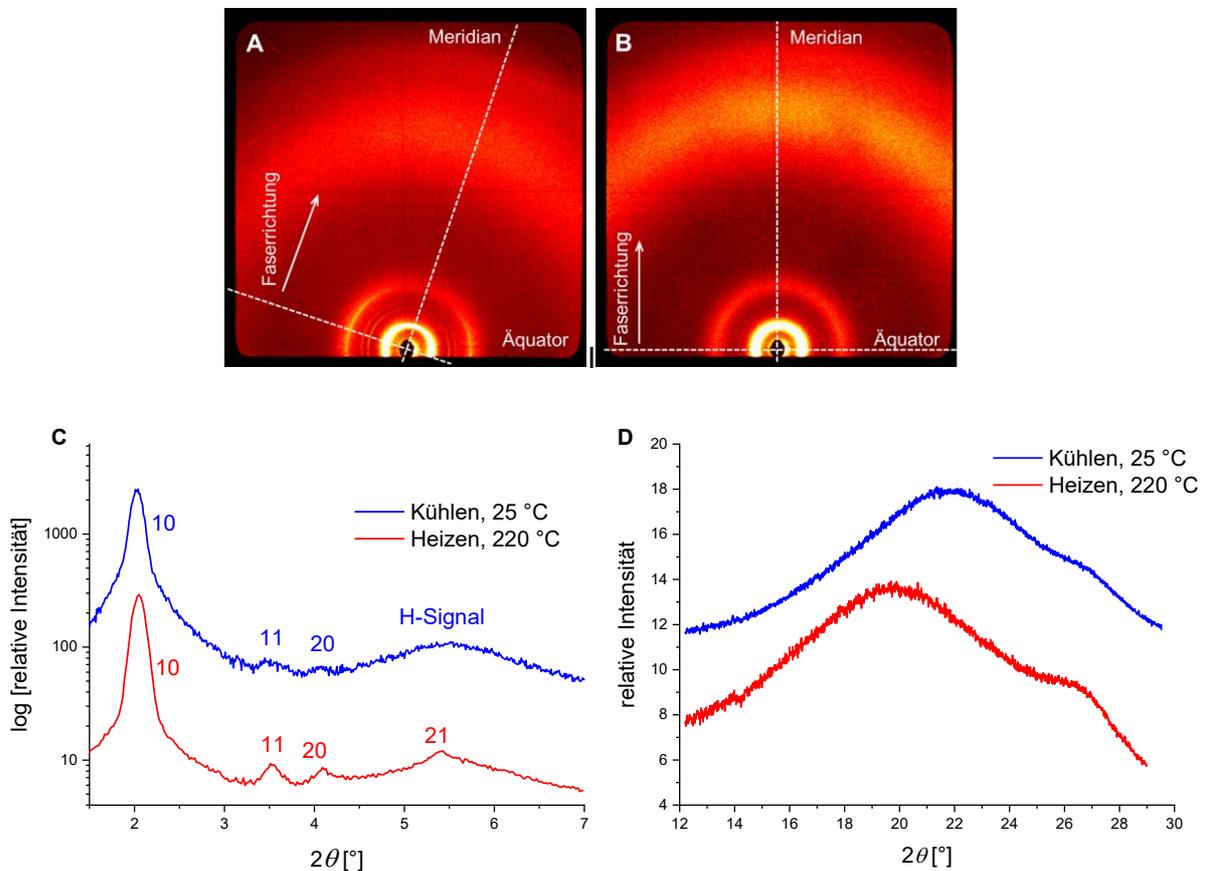


Abbildung 91: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente von **S2**: WAXS-Diffraktogramme der besser orientierten hexagonalen Phase nach Extrusion in einen beheizten Probenhalter bei 220 °C (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (B). Die integrierte Intensität entlang des Äquators (C) beweist das Vorhandensein des breiten H-Peaks bei Raumtemperatur, Integration entlang des Meridians (D).^[280]

Durch Evaluation des a -Parameters bei 25 °C von 50.1 Å sowie einer, mit Hilfe der Auftriebsmethode bestimmten Dichte von 1.18 g·cm⁻³, konnte gemäß der Gleichungen von Kapitel 3.5 berechnet werden, dass insgesamt zwei Moleküle **S2** in einem kolumnaren Teilstück mit einer Höhe von 4.6 Å packen. Ein koplanares Stapeln der Mesogene kann anhand von sterischen Überlegungen ausgeschlossen werden, da sonst der Abstand

zwischen zwei dieser Moleküle nur 2.3 Å betragen würde, was geringer als der typische Van-der-Waals-Abstand von aromatischen Systemen (3.3 Å - 3.7 Å) ist. Ebenfalls unrealistisch ist eine seitliche Anordnung der Mesogene, hierfür ist der experimentell bestimmte a -Parameter zu gering.

Durch die Ausbildung von propellerartigen Dimeren hingegen kann eine sterisch günstige Packung erreicht werden, wodurch zudem ein Großteil des intrinsischen Freiraums zwischen den Armen gefüllt werden kann.^[52] Die Moleküle sind hierbei seitlich ineinander verzahnt, der restliche intrinsische Freiraum kann durch Ketten benachbarter Kolumnen gefüllt werden.

Um die diskutierte Selbstorganisation der Verbindungen **S1** und **S2** zu verifizieren, wurden Modelle der flüssigkristallinen Phase mittels *Materials Studio* aufgebaut.

Hierzu wurde das statistisch häufigste Regioisomer eingesetzt (Abbildung 92 C), obwohl das Material synthetisch bedingt aus einer Mischung von Regioisomeren besteht (Abbildung 92, Kapitel 2.5). Durch Überlagerung der verschiedenen Regioisomere am Beispiel von **S1** wird jedoch klar, dass alle Isomere ähnliche Formen besitzen. Die Verwendung des statistisch häufigsten Isomers sollte daher zu keiner großen Abweichung der Selbstorganisation der Mesogene führen. Überdies lässt sich anhand der Überlagerung erkennen, dass der intrinsische Freiraum zwischen den Armen der vier Isomere nahezu demjenigen eines Isomers entspricht (Abbildung 92, B).^[280]

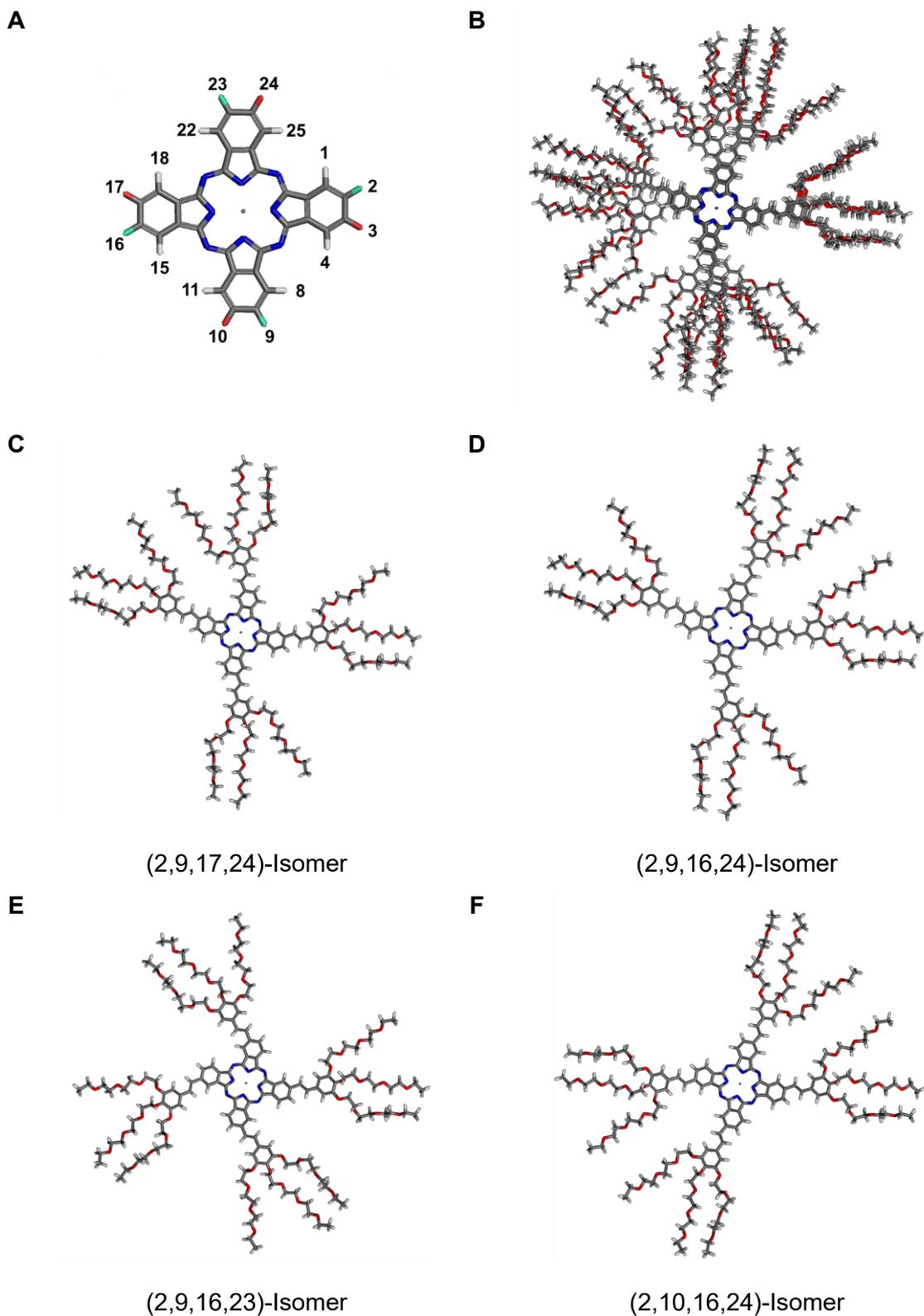


Abbildung 92: Nomenklatur von Phthalocyaninen entsprechend der Literatur^[341] (A), Überlagerung der unterschiedlichen Regioisomere (B) und Darstellung dieser (C-F).^[280]

Für die Geometrieoptimierung des Modells von **S1** wurde ein Stapel von sechs Molekülen mit einer Zelhöhe von $c = 20 \text{ \AA}$ verwendet. Dabei wurden die Arme nicht koplanar gestapelt, sondern um jeweils 40° gegenüber der Kolumnenachse verdreht. Dies minimiert schon im Aufbau die sterischen Wechselwirkungen. Im Sechserstapel verhindert dieser Rotationswinkel

die periodische Anordnung entlang der Kolumne, für die Hinweise im Diffraktogramm fehlen. Das Modell wurde solange geometrioptimiert, bis stark negative Van-der-Waals- sowie elektrostatische Wechselwirkungen erhalten wurden. Die Arme sind teilweise leicht verdreht und es kann eine effektive Nanosegregation der Ketten sowie der Aromaten beobachtet werden (Abbildung 93).^a Die Ketten benachbarter Moleküle füllen dabei den Freiraum zwischen den kurzen Armen der π - π -gestapelten Mesogene. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Phthalocyaninkerne türkis eingefärbt.

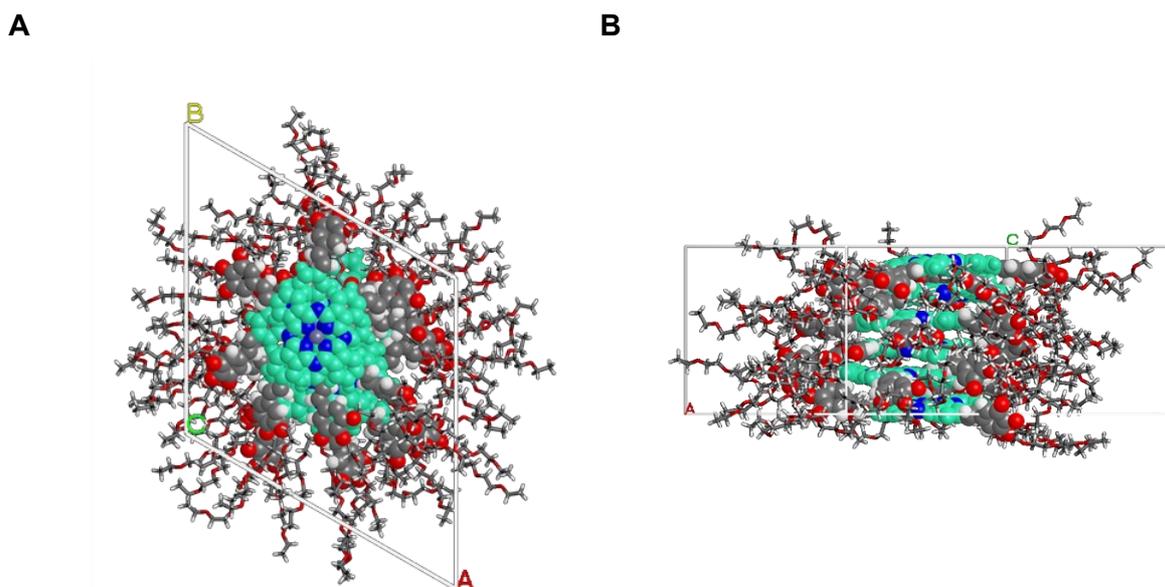


Abbildung 93: Geometrioptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der Verbindung **S1** in der Col_n-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Zur besseren Übersicht wurden die Moleküle (außer den Ketten) im CPK-Modell dargestellt, die Phthalocyaninkerne wurden eingefärbt. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Um die Möglichkeit der Bildung von Sterndimeren der Verbindung **S2** zu verifizieren, wurde ebenfalls ein Modell mittels *Materials Studio* aufgebaut. Die sterischen Wechselwirkungen der Mesogene entlang der Kolumne wurden durch die Rotation der Dimere um jeweils 40° verringert. Dadurch entsteht nach neun Dimeren eine komplexe Doppelhelix mit einer Ganghöhe von 40.9 Å. Die modellierte Helix erinnert an die typische Stapelung oktaedrischer Metallmesogene.^[342] Abbildung 94 stellt die geometrioptimierte Struktur mit stark negativen elektrostatischen sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen dar.^{[280]b}

^a Das Modell wurde von Prof. Dr. Lehmann erstellt.

^b Das Modell wurde von Prof. Dr. Lehmann erstellt.

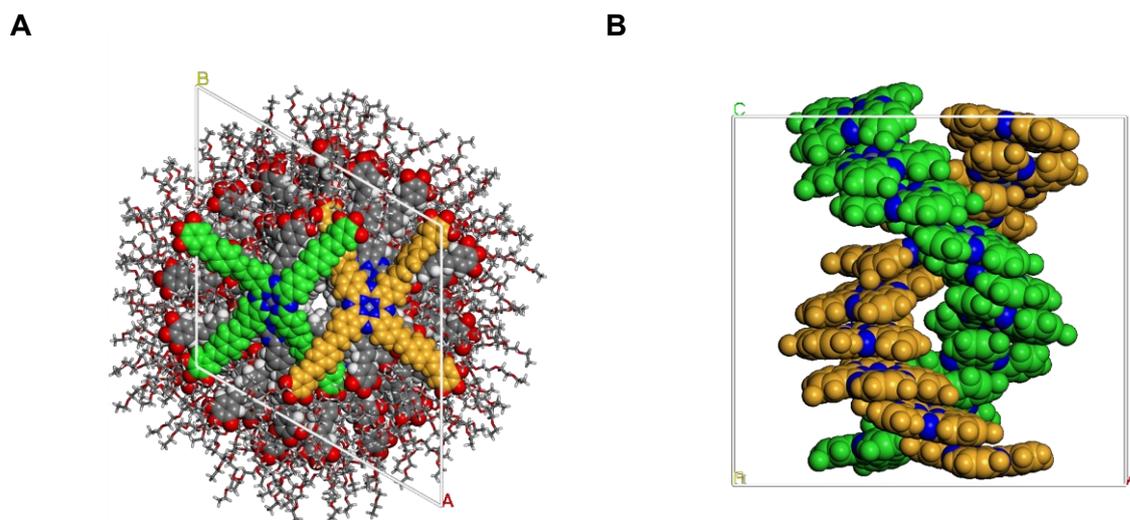


Abbildung 94: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der Verbindung **S2** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die obersten Phthalocyanine der jeweiligen Helices wurden zur besseren Visualisierung farbig hervorgehoben (A, grün und orange), wobei zur Darstellung der Doppelhelix nur die Kerne der Phthalocyanine in der seitlichen Ansicht dargestellt sind (B). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Tatsächlich weist das breite H -Signal bei ca. 16 \AA ($2\theta = 5.5^\circ$) (Abbildung 91, B, C) auf eine Periodizität entlang der Kolumne hin, es kann jedoch nicht eindeutig einer Struktur zugeordnet werden.^[67, 154, 155] Mit Hilfe der Scherrer-Formel konnte nun die Korrelationslänge dieses Signals berechnet werden, welche ca. 80 \AA beträgt, was zwei Ganghöhen der Helix entspricht. Der Durchmesser von 50 \AA sowie die Höhe von nur 80 \AA bedingen nur eine geringe Formanisotropie. Damit lässt sich verstehen, weshalb bei der Extrusion des Materials die Kolumnen nicht eindeutig mit der Kolumnenachse entlang der Scherrichtung orientiert wurden. Daher lassen sich mit Hilfe des dargestellten Modells neben der Nanosegregation und der effizienten Freiraumfüllung auch die fehlende Orientierung und die Abwesenheit des Signals für π - π -Wechselwirkungen aufgrund der Rotation des nächsten Dimers und des somit verringerten Orbitalüberlapps zum nächsten Molekül erklären.

Auch bei den POM-Untersuchungen der Verbindung **S3** konnte, wie für den größten Stern zu erwarten, kein Klärpunkt beobachtet werden. Das Material zersetzt sich lediglich bei Temperaturen von über $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies wurde durch die Abwesenheit von Übergängen in der DSC bestätigt (Abbildung 96).^[282] Aufgrund dieser Tatsache wurden keine charakteristischen Texturen erhalten, jedoch konnte das Material bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ geschert und somit orientiert werden. Die doppelbrechenden, orientierten Filme bestätigen die flüssigkristalline Natur der Probe (Abbildung 95 A, B).

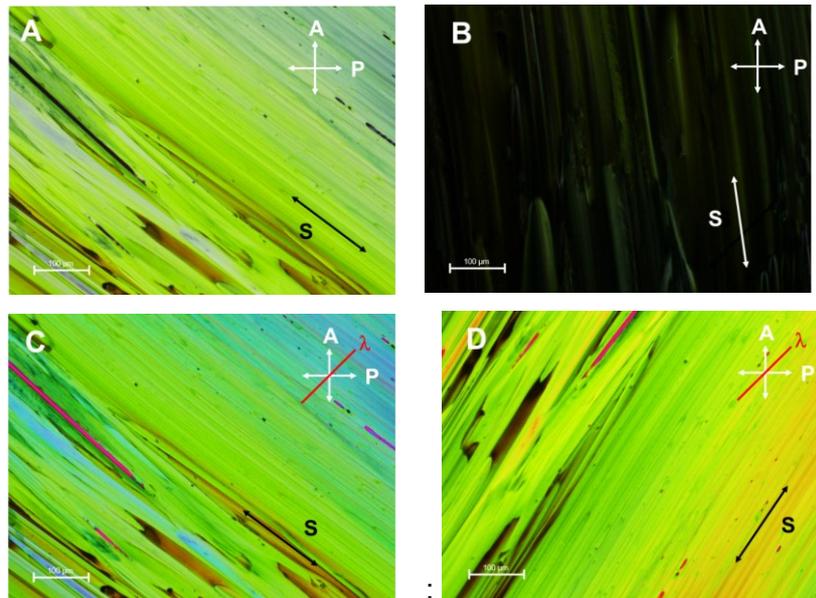


Abbildung 95: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S3**: Bilder der gescherten, dünnen Filme bei 250 °C ohne (A, B) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[282]

Durch Einführen eines λ -Kompensators und Rotation der Probe konnte unter Annahme einer kolumnaren Organisation zudem der optisch negative Charakter bestätigt werden, wobei es in diesem Fall aufgrund des dicken Films sowie der starken Absorption nur zu einer schwachen Blau- bzw. Gelbfärbung durch Addition und Subtraktion der Brechungsindices kam (Abbildung 95 C, D). Der größte Brechungsindex des Materials liegt somit senkrecht zur Kolumnenrichtung.

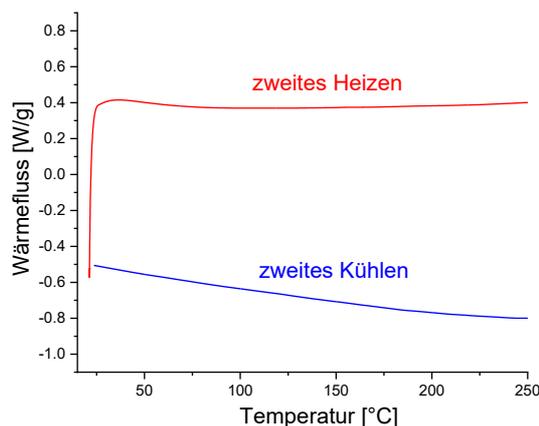
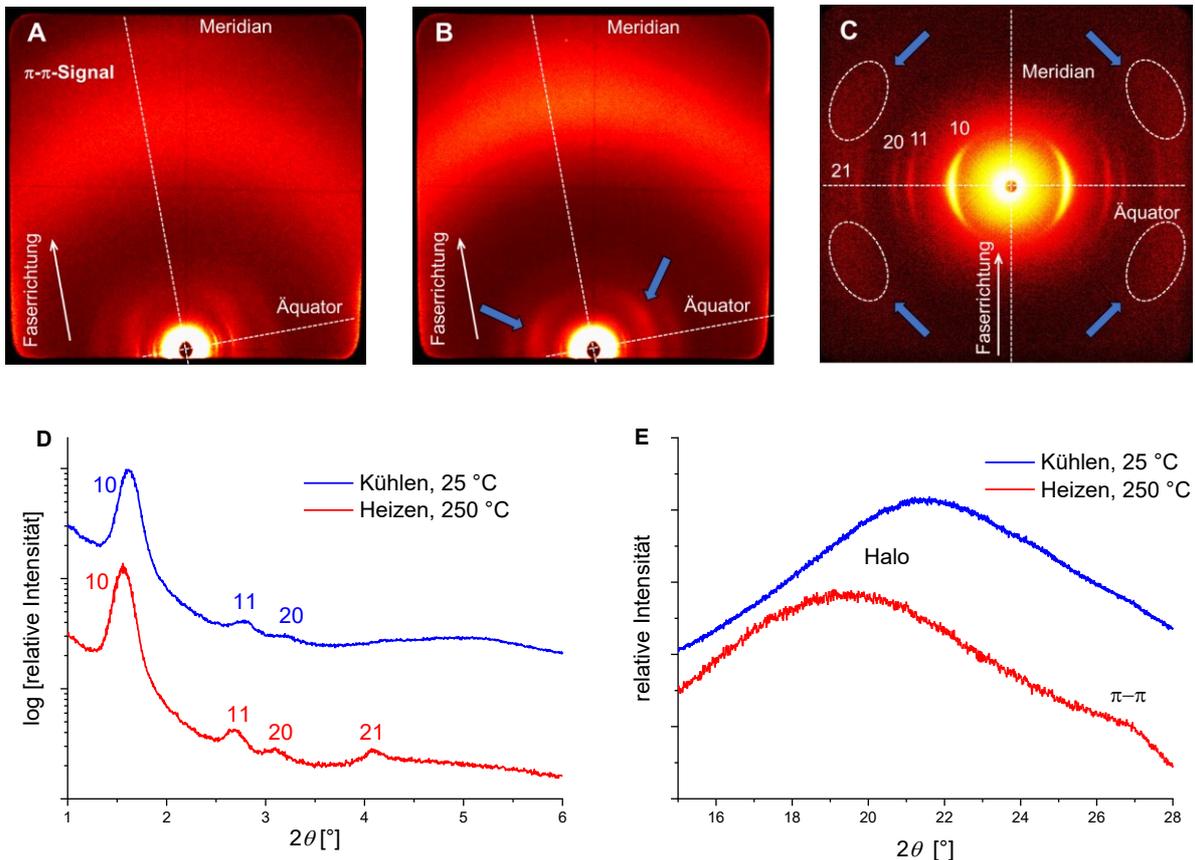


Abbildung 96: DSC-Kurven des zweiten Heiz- und Kühlzyklus der Verbindung **S3**.^[282]

Abbildung 97 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer frisch extrudierten Faser bei 250 °C sowie nach Abkühlen auf 25 °C. Anscheinend kam es hierbei durch den Extrusionsprozess zu keiner geordneten Phase, da bis 220 °C zunächst nur sehr breite Signale eines amorphen Feststoffes ohne höhere Ordnung und nahezu ohne Orientierung erhalten wurden. Erst bei 250 °C konnten scharfe Signale entlang des Äquators in einem reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2$ im Kleinwinkelbereich beobachtet werden, die auf eine hexagonal kolumnare

Anordnung schließen lassen (Abbildung 97 A, D). Diese hexagonal kolumnare Phase bleibt auch beim Abkühlen bestehen (Abbildung 97 B, D). Der a -Parameter beträgt 63.9 Å bei 25 °C und wächst somit durch die zusätzliche Oligo(phenylvinyl)-Wiederholungseinheit im Vergleich zu **S2** um 13.8 Å, was in etwa zweimal der Länge einer Stilbeneinheit entspricht. Die relativ breiten Signale entlang des Äquators deuten dabei auf eine geringe Positionsordnung der Kolumnen hin, die Auswertung des d_{10} -Signals zeigt zudem, dass entsprechend der Scherrer-Gleichung (Kapitel 3.3) nur 12 Kolumnen miteinander korrelieren. Der breite Halo entlang des Meridians, der mit dem mittleren Kettenabstand korreliert, wächst von 4.1 Å bei 25 °C auf 4.5 Å bei 250 °C. Dieser relativ kleine Wert des Halos, vor allem bei Raumtemperatur, lässt sich auf den geringeren Platzbedarf der Oligo(ethylenoxy)ketten im Vergleich zu den aliphatischen Ketten zurückführen. Ein Signal für π - π -Wechselwirkungen lässt sich nur bei 250 °C detektieren, ist jedoch auch bei dieser Temperatur nur sehr diffus (Abbildung 97 E).^[282]



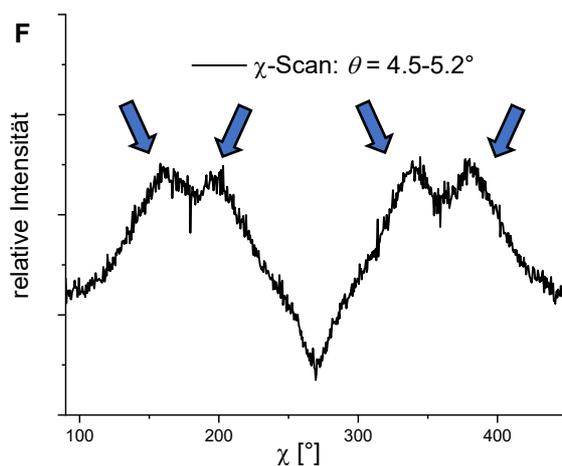


Abbildung 97: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S3**: WAXS-Diffraktogramme bei 250 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B). SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 25 °C unter Hervorhebung der diffusen, nebenmeridionalen Signale (C, weiße Ellipsen und blaue Pfeile). Vergleich der integrierten Intensität bei 25 °C sowie 250 °C entlang des Äquators (D) sowie des Meridians (E). Integration des χ -Scans der Messung bei 25 °C (F), die blauen Pfeile dienen der Kennzeichnung der Maxima, analog zu (C).^[282]

Des Weiteren lassen sich diffuse nebenmeridionale Signale identifizieren (blaue Pfeile in Abbildung 97), welche auf eine dreidimensionale Periodizität entlang der Kolumne schließen lassen. Mit Hilfe einer SAXS-Messung bei einem Proben-Detektor-Abstand von 67 cm konnten diese bei 25 °C aufgelöst und ausgewertet werden (Abbildung 97 C, F), sie entsprechen einer Periodizität von $c = 48.1 \text{ \AA}$. Aufgrund des stark diffusen Charakters dieser Intensitäten ist der berechnete Wert jedoch fehlerbehaftet. Unter Einbeziehung der erhaltenen Ergebnisse aus den Röntgenmessungen ($a = 63.9 \text{ \AA}$, $c = 48.1 \text{ \AA}$) und der experimentellen Dichte von $1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ befinden sich, entsprechend Kapitel 3.5, 32 Mesogene in einer Elementarzelle. Die theoretische Dichte beträgt $1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte, zumal durch das Experiment nur eine Mindestdichte bestimmt werden kann, sodass die experimentellen Werte eher zu gering ausfallen (Kapitel 3.4). Ein koplanares Stapeln ist wegen der großen Zahl der Mesogene ausgeschlossen, da der Abstand zwischen zwei Molekülen nur 1.5 \AA betragen würde, was viel kleiner als der typische Van-der-Waals-Abstand von Phthalocyaninen ist. Als angemessenes Modell für die Selbstorganisation bietet sich ähnlich zu **S2** die helikale Anordnung von Dimeren an, bei der zwei Mesogene propellerartig ineinander verzahnt sind. Neben einer effizienten Nanosegregation kann zudem ein Großteil des intrinsischen Freiraums zwischen den Mesogenen durch ebendiese Interkalation gefüllt werden. Die, für kolumnare Phasen atypische, starke Zunahme des a -Parameters bei steigenden Temperaturen von $a = 63.9 \text{ \AA}$ (25 °C) auf $a = 66.2 \text{ \AA}$ (250 °C) spricht ebenfalls für dieses Modell. Eventuell kommt es beim Erhitzen, aufgrund der erhöhten Mobilität der Mesogene, zu einer Separation der Dimere im Zentrum der Kolumne, wodurch der Kolumnendurchmesser steigt. Überdies verringert sich dadurch auch der π - π -Abstand, was die sich ausdehnenden Ketten in die Peripherie zwingt. Beim Abkühlen hingegen sinkt die Mobilität und das Zentrum der Kolumne wird effizienter

durch die kompakten Dimere gefüllt, der a -Parameter sinkt. Außerdem kann mit Hilfe dieses Modells, analog zu **S2**, die Abwesenheit des π - π -Signals plausibel erklärt werden. Im Gegensatz zu **S2** sind in diesem Fall die kolumnaren Aggregate deutlich länger, da mittels Extrusion eine eindeutige Vorzugsorientierung, welche auch beim Abkühlen Bestand hat, induziert werden konnte. Zur Erstellung des Modells mit einer Ganghöhe von 16 Dimeren wurde zunächst ein einzelnes Dimer aufgebaut, welches anschließend kopiert, um $48 \text{ \AA} / 16 \text{ \AA} = 3 \text{ \AA}$ entlang der c -Richtung verschoben und um $360^\circ / 16$ zur Kolumnenachse verdreht wurde. Das Modell wurde anschließend solange geometrieoptimiert, bis die nicht-bindenden Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen) stark negativ waren, was zudem die Plausibilität der geometrieoptimierten Struktur unterstreicht (Abbildung 98).^[282]

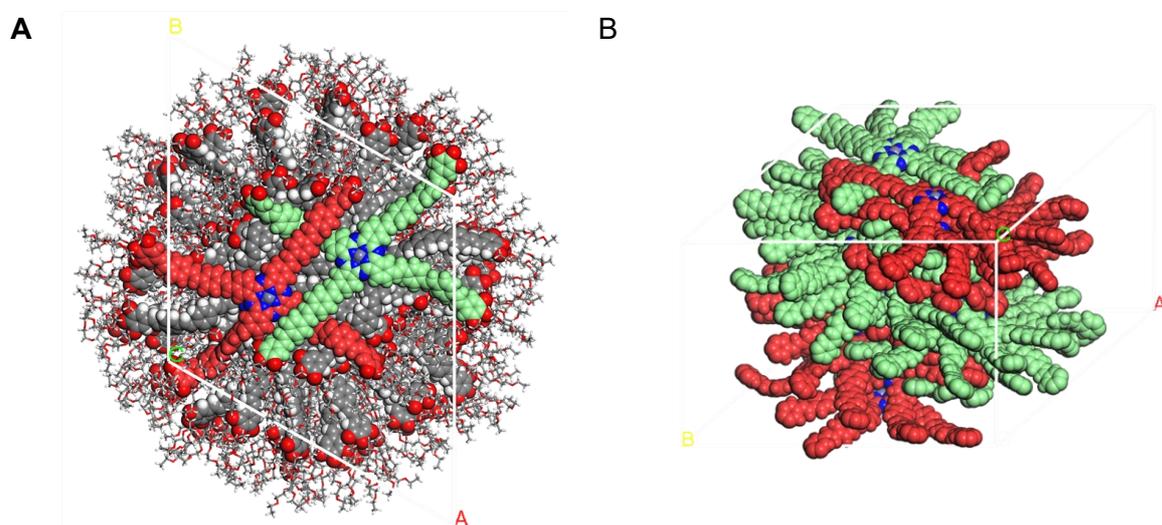


Abbildung 98: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von **S3** in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von schräg oben (B). Die obersten Phthalocyanine der entsprechenden Helix wurden zur Hervorhebung der helikalen Packung in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt (A), in (B) wurden alle Phthalocyanine eingefärbt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten in (B) verzichtet.^[282]

Tabelle 1 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Zellparameter der unsubstituierten Verbindungen **S1**, **S2** und **S3** nach Abkühlen bei Raumtemperatur. Die experimentelle sowie die theoretische Dichte sind dabei bei allen Mesogenen in guter Übereinstimmung. Während das eher diskotische Mesogen **S1** eine koplanare Stapelung aufweist ($Z = 1$ in einem kolumnaren Teilstück der Höhe h), organisieren die Verbindungen mit größerem intrinsischem Freiraum **S2** und **S3** in propellerartigen Dimeren ($Z = 2$ in einem kolumnaren Teilstück der Höhe h (**S2**) bzw. $Z = 32$ in der Kolumne mit der Höhe $c = 48.1 \text{ \AA}$ (**S3**)) zur Füllung des intrinsischen Freiraums.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Zellparameter von **S1**, **S2** und **S3** bei Raumtemperatur.

| Phase | a [Å] | $d_{\pi-\pi}$ [Å] ^[a] | d_{Halo} [Å] | Z ^[b] | h [Å] ^[b, c] | ρ_{theo} [g·cm ⁻³] ^[b, d] | ρ_{exp} [g·cm ⁻³] ^[b] |
|----------------------------|------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------|---|---|
| S1 Col _h | 38.0 | 3.3 | 4.2 | 1 | 3.3 | 1.20 | 1.04-1.29 |
| S2 Col _h | 50.1 | - | 4.1 | 2 | 4.6 | 1.18 | 1.18 |
| S3 Col _h | 63.9 | - | 4.1 | 32 | 3.0; $c = 48.1$ | 1.22 | 1.19 |

[a]: Im Fall von **S2** und **S3** konnte kein Signal für den π - π -Abstand bei Raumtemperatur beobachtet werden. [b]: Höhe h einer Elementarzelle, die von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [c]: Der c -Parameter von **S3** wurde aus den nebenmeridionalen Reflexen berechnet. [d]: Bei **S2** wurde die Höhe h der Zelle so angepasst, dass ρ_{theo} und ρ_{exp} übereinstimmen.

S2 besitzt intrinsische Freiräume zwischen den Armen, die genügend groß sind, um Fullerene aufzunehmen. Analog zu den C₃-symmetrischen Molekülen von M. Hügel^[53], sollten daher Mischungen zwischen **S2** und dem sterisch überfrachteten Molekül **S7** auf ihre LC-Eigenschaften getestet werden. Es wurden nun mehrere Mischungen der Verbindungen **S2** und **S7** hergestellt, wobei der molare Anteil an **S7** sukzessive erhöht wurde. Abbildung 99 zeigt die POM-Bilder der Mischung von **S2** mit 50 mol% **S7**, sprich der 1 : 1-Mischung beider Komponenten, nach Scheren bei 220 °C.

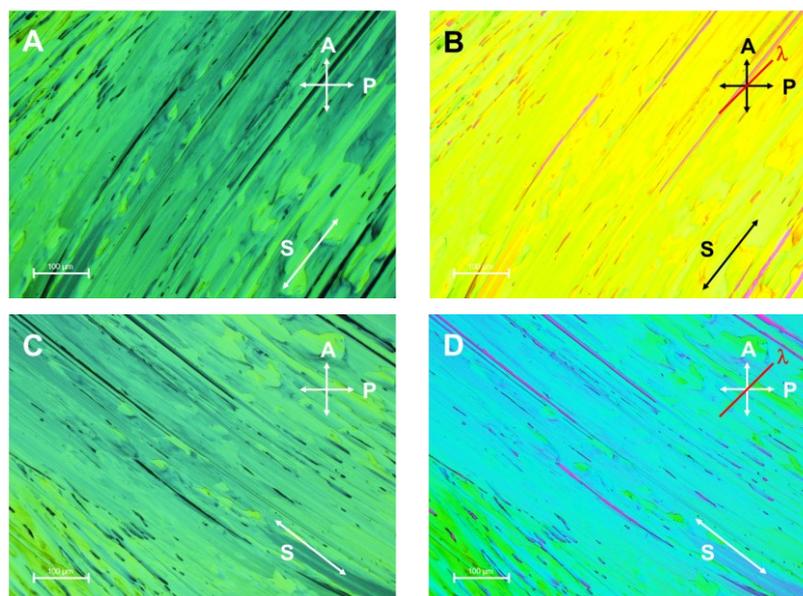


Abbildung 99: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7**: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 220 °C ohne (A, C) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).

Im Gegensatz zu den Reinverbindungen **S2** und **S7** konnte die 1 : 1-Mischung deutlich besser geschert und planar orientiert werden und es war möglich, einen relativ einheitlichen Film zu generieren. Die optisch negative kolumnare Phase wurde durch das Einführen eines λ -Kompensators bestätigt. Abbildung 100 stellt die Röntgendiffraktogramme von extrudierten

Fasern der Mischungen von **S2** mit unterschiedlichen Molfraktionen an **S7** (0 mol%, 33 mol%, 40 mol%, 50 mol%, 59 mol%, 100 mol%) bei 220 °C dar.

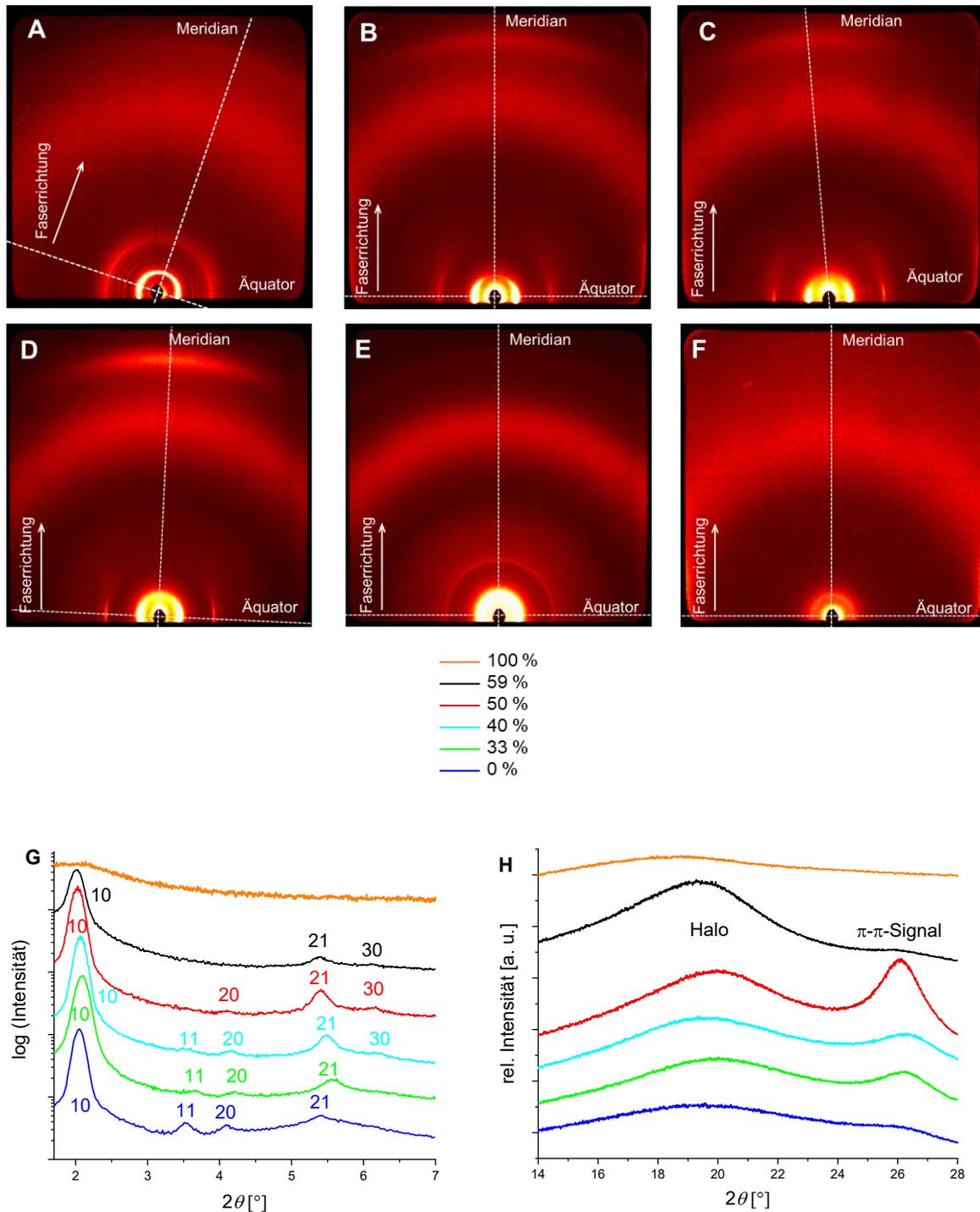


Abbildung 100: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente bei 220 °C der Mischungen von **S2** und **S7** mit Angabe des Anteils an **S7** in mol%: WAXS-Diffraktogramme nach Extrusion mit 0 mol%(A), 33 mol% (B), 40 mol% (C), 50 mol% (D), 59 mol% (E) sowie 100 mol% (F) **S7**. Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (G) sowie des Meridians (H). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Die Integration entlang des Äquators beweist bei allen Mischungen das Vorhandensein der zweidimensionalen hexagonalen Anordnung der Kolumnen. Die Reinverbindung **S7** zeigt nur

ein strukturloses Diffraktogramm und stützt daher die Beschreibung als einen amorphen Feststoff (Abbildung 100, F, G). Die Mischungen mit Molfraktionen von 33 % - 50 % **S7** weisen im Gegensatz zur Reinverbindung **S2** hochorientierte Phasen entlang der Faser sowie einen starken Reflex für das π - π -Signal bei 220 °C auf (Abbildung 100, B-D). Ein Überschuss des sterisch überfrachteten Moleküls **S7** (Abbildung 100 E, H) geht dagegen mit einem Verlust der Orientierung sowie des π - π -Signals einher. Abbildung 100 H stellt die Integration entlang des Meridians dar, wobei deutlich wird, dass die 1 : 1-Mischung (50 mol% **S7**) das stärkste π - π -Signal aufweist, was auf die höchste Ordnung der ZnPc-Kerne entlang der Kolumne hindeutet. Der *a*-Parameter wächst zudem mit steigendem Anteil von **S7** (33 mol% - 50 mol%) von 48.2 Å auf 50.0 Å was in guter Übereinstimmung mit der intrinsischen Freiraumfüllung der Fullerene ist, da somit andere Molekülbausteine in die Peripherie verdrängt werden. Zudem können in den Mischungen mit 33 mol%, 40 mol% sowie 50 mol% meridionale Reflexe auf den Schichtlinien, die auf eine Periodizität entlang der Kolumne hindeuten, identifiziert werden. Auch diese sind am deutlichsten für die 1 : 1-Mischung zu beobachten. Neben dem intensivsten π - π -Signal spricht dieses Ergebnis zusätzlich dafür, dass die äquimolare 1 : 1-Mischung die am höchsten geordnete Struktur besitzt. Diese diffusen Signale sind in Abbildung 101 C durch die gestrichelten Ellipsen markiert und ihre Integration in Abbildung 101 D dargestellt.

Die Ausbildung der hochgeordneten Phasen (Abbildung 100 B-D) findet erst bei höheren Temperaturen von über 190 °C statt. Unterhalb dieser Temperatur, direkt nach der Herstellung der Mischung und Präparation von Filmen oder extrudierten Fasern, ist das Material amorph. Dieser Prozess ist am Beispiel der 1 : 1-Mischung dargestellt. Abbildung 101 A zeigt das Röntgendiffraktogramm der frisch extrudierten Probe (Extrusionstemperatur 170 °C) bei Raumtemperatur. Diese Messung zeigt nahezu keine Vorzugsorientierung, die Reflexe entlang des Äquators sind zudem sehr breit und diffus und können keiner flüssigkristallinen Phase zugeordnet werden. Erst beim Heizen auf 220 °C bildet sich die hochgeordnete Col_h-Phase mit einem starken Signal bei 3.4 Å für die π - π -Wechselwirkung aus. Die einmal eingenommene Struktur bleibt beim Abkühlen auf Raumtemperatur (Abbildung 101 C) und während weiteren Heiz- und Kühlvorgängen erhalten, der *a*-Parameter beträgt hierbei 48.7 Å bei 25 °C. Dies lässt sich damit erklären, dass die beiden Moleküle nach Mischen und Extrusion bei 170 °C noch nicht die thermodynamisch stabile Struktur eingenommen haben. Erst bei einer erhöhten Mobilität bei 190 °C findet ein quasi irreversibler Organisationsprozess statt, der nur über Umwege wieder rückgängig gemacht werden kann.

Bei der Ausbildung einer kondensierten Phase werden Nanosegregation aber auch die Raumfüllung optimiert. Im vorliegenden Fall wird dies erreicht, indem die Fullerene den Platz zwischen den Armen, auch der benachbarten Sterne **S2**, einnehmen und somit entlang der Kolumne nanosegregieren. Ein solcher Prozess erinnert an eine Kugelarretierung, wie man sie von Werkzeugen kennt.^[343] Daher kann dieser Vorgang als ein neuartiger supramolekularer

Klick-Prozess betrachtet werden, bei dem jeweils ein Molekül mit Freiraum **S2** und ein sterisch überfrachtetes Mesogen **S7** „zusammenklicken“, der Freiraum durch die Fullerene gefüllt wird (Abbildung 101, F) und die Phthalocyanine in der Kolumnenmitte fixiert werden. Hierdurch kommt es zur Ausbildung π -gestapelter Phthalocyanine mit relativ großer Korrelationslänge, was die wachsende Intensität des Weitwinkelsignals erklärt.

Diese Prozedur wird durch die DSC-Messungen bestätigt (Abbildung 101, E), welche bei knapp unterhalb von 190 °C im ersten Heizprozess ein schwach endothermes Signal zeigen, das dem Klick-Prozess zugeordnet werden kann. In den folgenden Zyklen kann dies nicht mehr beobachtet werden. Über den Umweg der Lösung der Mischung und chromatographischer Trennung können die Komponenten **S2** und **S7** wieder getrennt werden. Daher ist der Klick-Mechanismus quasi reversibel, so wie man dies auch im Makroskopischen gewöhnt ist.

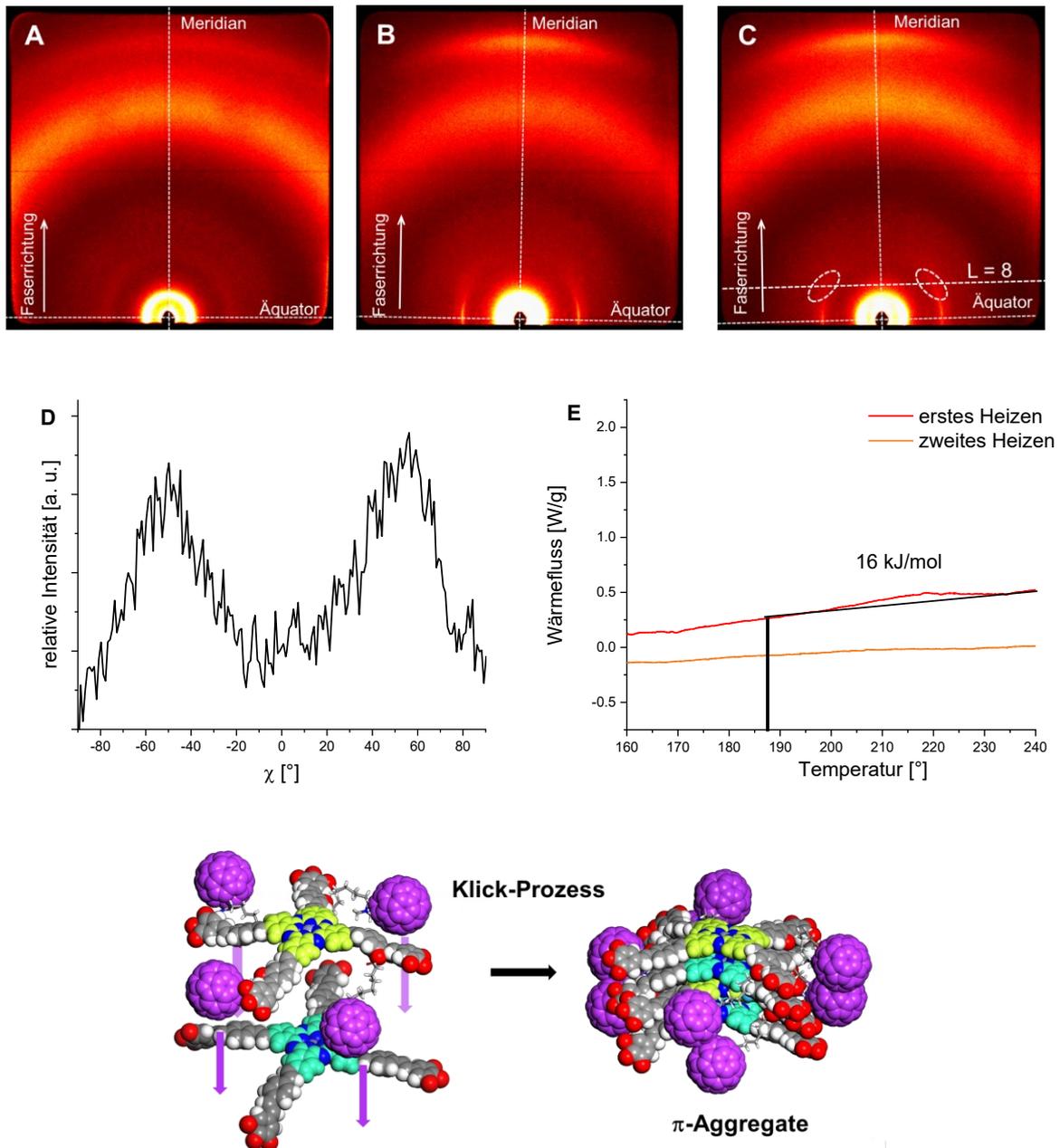


Abbildung 101: WAXS-Diffraktogramme der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** frisch nach Extrusion bei 25 °C (A), bei 220 °C (B) sowie nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur (C). Die diffusen nebenmeridionalen Reflexe in (C) wurden mit weißen Ellipsen hervorgehoben, welche auf der achten Schichtebene ($L=8$) liegen. Integration der diffusen Reflexe mit Hilfe eines χ -Scans (D), Darstellung eines Ausschnittes der DSC-Kurven des ersten und zweiten Heizens (E) mit Markierung der Umorientierung durch den Klick-Prozess. Schematisch dargestellter Vorgang während des Klick-Prozesses, was zur Ausbildung hochgeordneter π -Aggregate führt (F). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Die Auswertung der Signale auf der Schichtlinie (Abbildung 101, C, D) der 1 : 1-Mischung ergab eine Periodizität von 27.2 Å entlang der c -Achse. Mit der experimentellen Dichte von $1.28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und einem a -Parameter von 48.7 Å ergaben die Berechnungen entsprechend Kapitel 3.5, dass jeweils vier Moleküle **S2** und **S7** in einem solchen kolumnaren Abschnitt von 27.2 Å stapeln. Die Phthalocyaninkerne sind dabei 3.4 Å voneinander separiert und es befinden sich 16 Fullerene in der Zelle. Da jedoch der Van-der-Waals-Durchmesser eines Fulleren 10.3 Å beträgt, müsste für eine koplanare Stapelung der Fullerene der c -Parameter mindestens 41.2 Å betragen. Da dies nicht der Fall ist, müssen die Fullerene im kolumnaren

Abschnitt von $h = 27.2 \text{ \AA}$ stark interkaliert sein. Um die Struktur besser zu verstehen, wurde von der 1 : 1-Mischung der Verbindungen **S2** und **S7** ein Strukturmodell mit Hilfe von *Materials Studio* angefertigt. Am wahrscheinlichsten ist hierbei eine periodische helikale Anordnung der Fullerene entlang der Kolumne, wodurch die Nanosegregation optimiert und gleichzeitig sterische Wechselwirkungen minimiert werden können.^[53, 126] Die genaue Anordnung der Fullerene basiert auf einer gewissen Anzahl an geometrischen Parametern, wie beispielsweise der möglichen Rotation um die Kolumne, ohne dass dabei der Kontakt zu den benachbarten Fullerenen verloren geht, sowie der Anzahl an Fullerenen in der Ganghöhe der Helix, was die Höhe h , die einer einzelnen Kugel entlang c zur Verfügung steht, definiert (siehe Kapitel 3.3). Des Weiteren muss der Radius der Helix größer als der der ZnPc-Kerne (ca. 8 \AA) sein, jedoch wird er zusätzlich durch den Durchmesser der Kolumne von 48.7 \AA begrenzt. Die Symmetrie der vier Freiräume der Phthalocyanine **S2** sowie der vier Fullerene in **S7** erlaubt nur die Ausbildung einer Quadrupelhelix, was bedeutet, dass die stärksten Intensitäten im Röntgendiffraktogramm entweder auf der $hk4$ - oder der $hk8$ -Schichtlinie zu erwarten sind. Falls die diffusen Signale der $hk4$ -Schichtlinie zugeordnet werden, ergäbe dies einen c -Parameter von 108.8 \AA .^[126] Das beste Modell konnte mit einem c -Parameter von 217.8 \AA ($c = 8 \cdot 27.2 \text{ \AA}$) realisiert werden, es stapeln also jeweils 32 Moleküle **S2** und **S7** mit einem π - π -Abstand von 3.4 \AA übereinander, wobei die Zinkphthalocyaninkerne von vier Fullerensträngen im Zentrum der Kolumne fixiert sind. Zunächst wurde ein Dimer aus **S2** und **S7** aufgebaut, wobei die Fullerene den intrinsischen Freiraum zwischen den Armen füllen, die Moleküle sind dabei zur Vermeidung von sterischen Wechselwirkungen der konjugierten Arme um $360^\circ / 64^\circ = 5.6^\circ$ gegeneinander verdreht. Das Modell wurde anschließend durch Stapelung und Rotation aus 32 dieser Dimere aufgebaut. Aufgrund sterischer Limitierungen befinden sich jedoch nur 25 der 32 Fullerene in einem solchen Strang, die dann $360^\circ / 25 = 14.4^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Die restlichen sieben Fullerene werden zufällig im Freiraum im Inneren der Kolumne zwischen den Armen verteilt. Nach sorgfältiger Geometrieoptimierung wurde das Modell der Selbstorganisation einer 25_1 -Quadrupelhelix in der kolumnaren Phase erhalten. Diese Struktur kann dabei als eine Momentaufnahme des flüssigkristallinen Zustandes betrachtet werden (Abbildung 102).^[280]

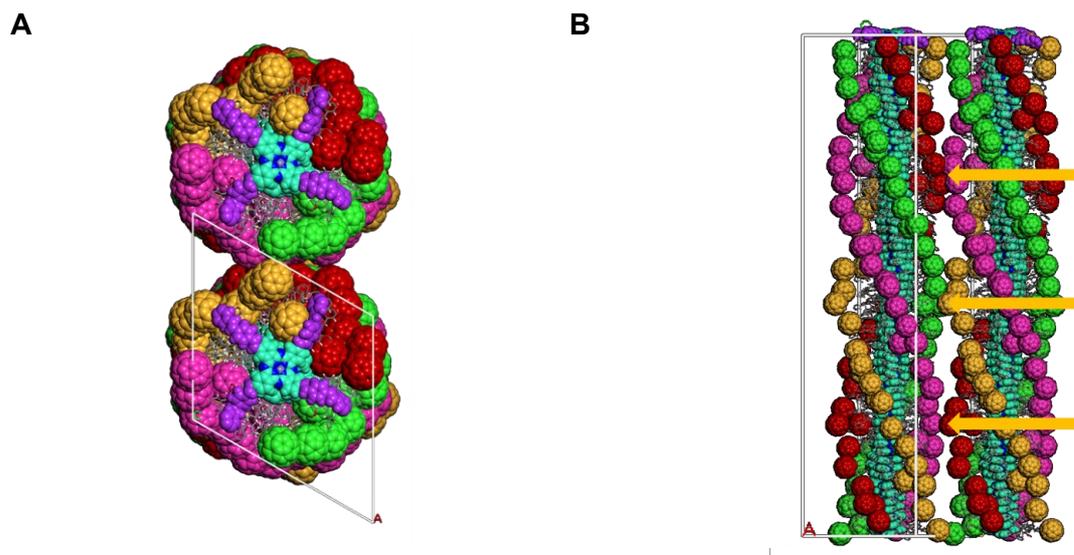


Abbildung 102: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B), wobei die Berührungspunkte der Fullerenehelices unterschiedlicher Kolumnen in (B) mit orangenen Pfeilen hervorgehoben wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten verzichtet. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Da der theoretische Radius einer 25_1 Helix ohne sterische Überfrachtung 26.2 \AA beträgt und somit größer als der experimentelle Durchmesser der Kolumne von 48.7 \AA wäre, führte die Geometrieoptimierung zu einer Deformation der Helix. In diesem Aufbau befinden sich die Fullerene-Helices in der Peripherie der Kolumne und können somit Kontaktpunkte zwischen den Helices benachbarter Kolumnen ausbilden. Diese zusätzliche Nanosegregation erzeugt ein dreidimensionales Netzwerk der Fullerene (Abbildung 102 B, orange Pfeile).^[126]

Das Ergebnis der Geometrieoptimierung ist dabei eine relativ hochgeordnete, dreifach nanosegregierte Donor-Akzeptor-Struktur, bei der π - π -gestapelte ZnPc-Donoren im Zentrum der Kolumne fixiert und von einer Vierfachhelix der Fullerene-Akzeptoren umgeben sind. Der verbleibende intrinsische Freiraum, der durch das Oligo(phenylenvinyl)-Gerüst definiert und zur Verfügung gestellt wird, wird dabei durch die peripheren Oligo(ethylenoxy)ketten, die Spacer sowie die nach dem Zufallsprinzip im Inneren der Kolumne verteilten 28 Fullerene effizient gefüllt. Dieses Modell wird zusätzlich vom simulierten Faserdiffraktogramm unterstützt, welches in guter Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Diffraktogramm der Mischung bei Raumtemperatur ist (Abbildung 103 A, weißer Einschub im roten Diffraktogramm). Hier fällt vor allem auf, dass sowohl im experimentellen als auch im simulierten Diffraktogramm entlang des Äquators der 21-Reflex neben dem 10-Reflex die höchste Intensität aufweist. Zudem stimmt die Position des diffusen Signals auf der achten Schichtebene ($L = 8$, rote Linie) perfekt überein. Die rote Linie und die Ellipsen dienen zur Hervorhebung der Positionen der Schichtlinie und der meridionalen Reflexe im entsprechenden Diffraktogramm.

Abbildung 103 B zeigt einen Ausschnitt des simulierten Faserdiffraktogramms (links) einer idealen Fullerenehelix mit einer Ganghöhe von 217.2 \AA ($8 \cdot 27.2 \text{ \AA}$) im Vergleich zum simulierten

Diffraktogramm der geometrieoptimierten Struktur (Abbildung 103 B, rechts). Die orangefarbene Linie markiert die Position der achten Schichtlinie. Zwar kann in der simulierten, idealen Fullerenhelix die stärkste Intensität auf der vierten Schichtebene beobachtet werden, jedoch stimmt die Position der intensivsten Signale der experimentellen Struktur ideal mit der achten Schichtebene der Fullerenhelix überein, diese Signale sind mit den roten Ellipsen gekennzeichnet. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Simulation in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist, was die vorgeschlagene, modellierte Struktur zusätzlich bestätigt.^[280]

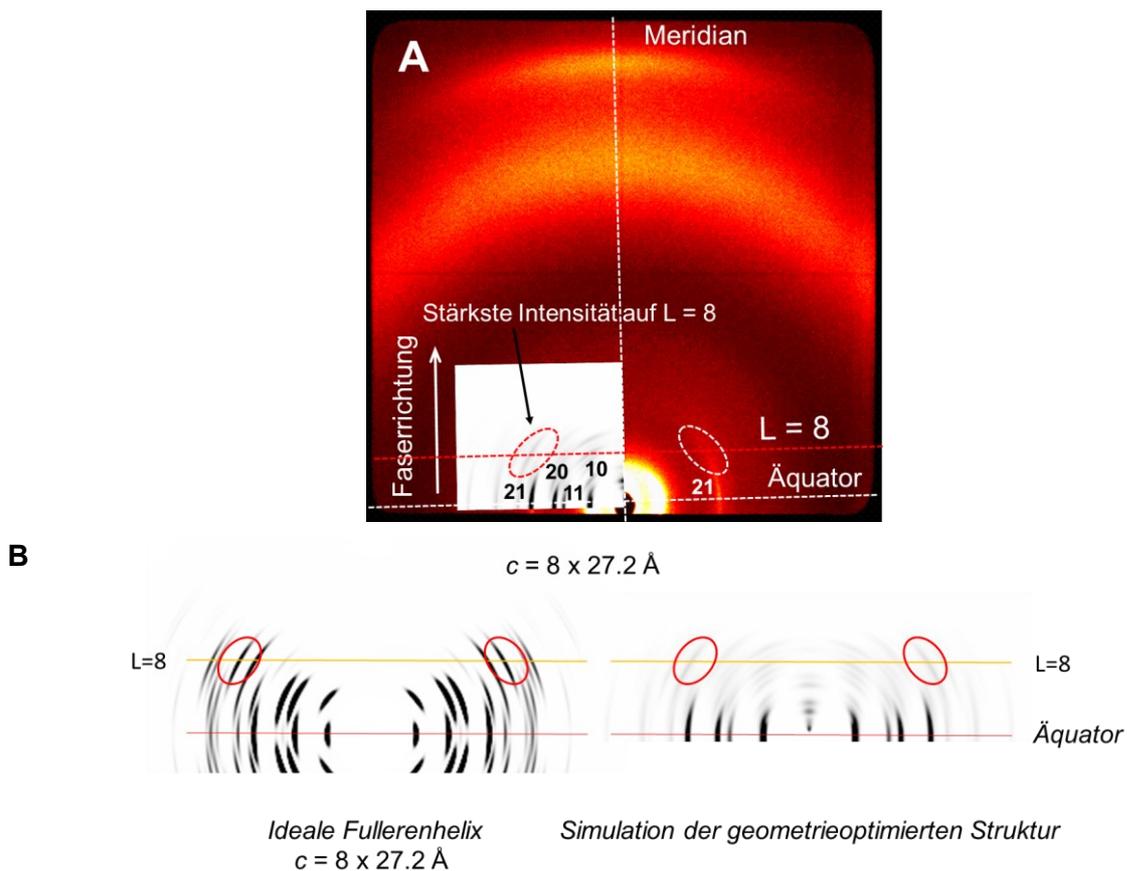


Abbildung 103: WAXS-Diffraktogramm der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** nach Abkühlen auf 25 °C mit simuliertem Faserdiffraktogramm der geometrieoptimierten Struktur zum Vergleich mit Kennzeichnung der nebenmeridionalen Signale mit roten und weißen Ellipsen (A). Vergleich dieses simulierten Faserdiffraktogramms mit dem Diffraktogramm einer idealen Fullerenhelix mit $c = 8 \cdot 27.2 \text{ \AA}$ unter Kennzeichnung der achten Schichtebene mit einer orangefarbenen Linie sowie der nebenmeridionalen Reflexe mit roten Ellipsen (B).^[280]

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die temperaturabhängigen Zellparameter sowie die π - π -Abstände der Mischungen mit 33 mol%, 40 mol% und 50 mol% **S7**.

Tabelle 2: Übersicht über die temperaturabhängigen *a*-Parameter sowie die π - π -Abstände der orientierbaren Mischungen mit 33 mol%, 40 mol% und 50 mol% **S7**.

| | Temperatur [°C] | <i>a</i> -Parameter [Å] | π - π -Abstand |
|-------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| 33 mol% S7 | 220 | 48.2 | 3.4 |
| | 150 | 48.1 | 3.4 |
| | 25 | 47.7 | 3.3 |
| 40 mol% S7 | 220 | 49.1 | 3.4 |
| | 150 | 48.9 | 3.4 |
| | 25 | 48.2 | 3.3 |
| 50 mol% S7 | 220 | 50.0 | 3.4 |
| | 150 | 49.6 | 3.4 |
| | 25 | 48.7 | 3.3 |

Wie schon erwähnt steigt der *a*-Parameter mit erhöhtem Anteil des fullerensubstituierten Moleküls **S7** aufgrund des Platzbedarfs der Fullerene, wodurch andere Bestandteile der Moleküle somit in die Peripherie verdrängt werden. Interessant ist auch, dass bei allen Mischungen der *a*-Parameter bei niedrigeren Temperaturen sinkt, in der Regel nehmen jedoch die Moleküldurchmesser wegen der Beweglichkeit der flexiblen Ketten und folglich durch Rückfaltung oder Verfängerung bei höheren Temperaturen ab. Überdies verringert sich in diesem Fall auch die Wechselwirkung der aromatischen Kerne entlang der Kolumne. Somit steigt ebenfalls der intrakolumnare Abstand der Mesogene, und der entstehende Freiraum kann durch eine Änderung der Konformation der peripheren, gestreckten Ketten gefüllt werden. Typischerweise sinkt also der Kolumnendurchmesser.^[282, 340]

Da jedoch nur eine sehr geringe Änderung des π - π -Abstandes mit steigenden Temperaturen beobachtet werden kann, deutet dies darauf hin, dass sich der intrakolumnare Abstand der Kerne und der Aromaten kaum verändert, folglich kann auch kein zusätzlicher Freiraum entlang der Kolumne durch die Ketten gefüllt werden. Bei höheren Temperaturen steigt der Raumbedarf der peripheren flexiblen Ketten und der Spacer der Fullerene jedoch enorm und es erfolgt eine Streckung in die Peripherie der Kolumne, der Kolumnendurchmesser steigt.

Analog zu **S2** wurde nun der intrinsische Freiraum von **S3** durch Beimischen der sterisch überfrachteten, amorphen Verbindung **S8** gefüllt, was auch hier die Dimerenbildung verhindern und via Klick-Prozess zur Ausbildung längerer, besser orientierbarer π -Aggregate führen sollte. Allerdings zeigte keine der Mischungen (**S3** : **S8** = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 1.5), die über den gesamten Temperaturbereich bis zur Zersetzung von 350 °C in dünnen Filmen untersucht wurden, Doppelbrechung. Die frisch extrudierten Fasern wurden zudem mittels Weitwinkelstreuung temperaturabhängig untersucht, wobei nur nicht-orientierte amorphe Phasen ohne Signale für π - π -Wechselwirkungen identifiziert werden konnten. Deshalb wurden

nun ebenfalls 1 : 1-Mischungen von **S2** : **S8** sowie **S7** : **S3** untersucht. Während die Mischung von **S2** mit **S8** ebenfalls keine Doppelbrechung zeigte, wies die Mischung von **S7** und **S3** flüssigkristallinen Charakter auf. Der bei 220 °C gescherte, dünne Film erscheint nahezu schwarz (Abbildung 104, B) wenn das Material parallel zu einem Polarisator orientiert wird, nach Rotation um 45° können stark doppelbrechende Bereiche beobachtet werden (Abbildung 104, A). Durch Einführen eines λ -Kompensators und bei Annahme einer kolumnaren Packung kann der optisch negative Charakter durch Addition bzw. Subtraktion der Doppelbrechung bestätigt werden (Abbildung 104, C, D). Liegt die Scherrichtung orthogonal zur langsamen Achse des λ -Kompensators, so kommt es zur Addition der Doppelbrechung, was beweist, dass die Phthalocyanine mit dem flachen aromatischen π -System senkrecht zur kolumnaren Achse orientiert sind.^[282]

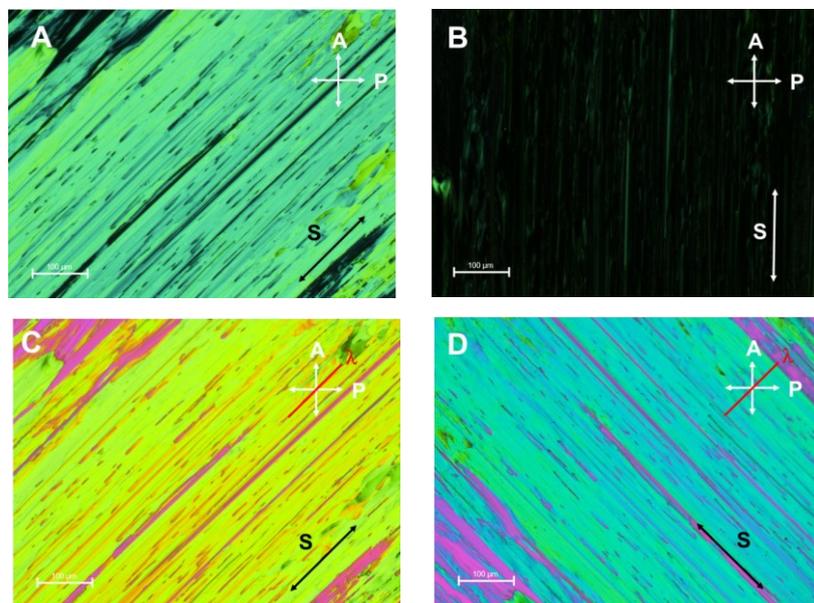


Abbildung 104: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S3** und **S7**: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 250 °C ohne (A, B) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[282]

Die äquatorialen Reflexe der Röntgenuntersuchung der frisch extrudierten Faser der 1 : 1-Mischung von **S7** und **S3** können entsprechend einer hexagonalen Phase indexiert werden, der a -Parameter beträgt 55.1 Å bei 250 °C (Abbildung 105 C, D, E). Nur in dieser Mischung konnte eine Vorzugsorientierung induziert werden. Zudem deuten die breiten meridionalen Reflexe des mittleren Kettenabstandes sowie des π - π -Abstandes zusammen mit den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen eindeutig auf den flüssigkristallinen Charakter der Probe hin. Auffällig ist die geringfügige Verbreiterung des 10-Reflexes, welcher gemäß der Scherrer-Gleichung (Kapitel 3.3) einer Korrelation von nur acht Kolumnen entspricht. Entlang des Meridians lässt sich ein deutliches Signal für π - π -Wechselwirkungen bei 3.4 Å (250 °C) identifizieren, der breite Halo bei 4.5 Å (250 °C) korreliert mit dem mittleren

Abstand der nahezu isotrop verteilten Ketten. Die Röntgenuntersuchungen der Verbindung **S8** sowie der 1 : 1-Mischungen von **S3** und **S8** sowie **S2** und **S8** (Abbildung 105 A, B, D, E) bestätigen mit den strukturlosen breiten Signalen den amorphen Charakter.^[282]

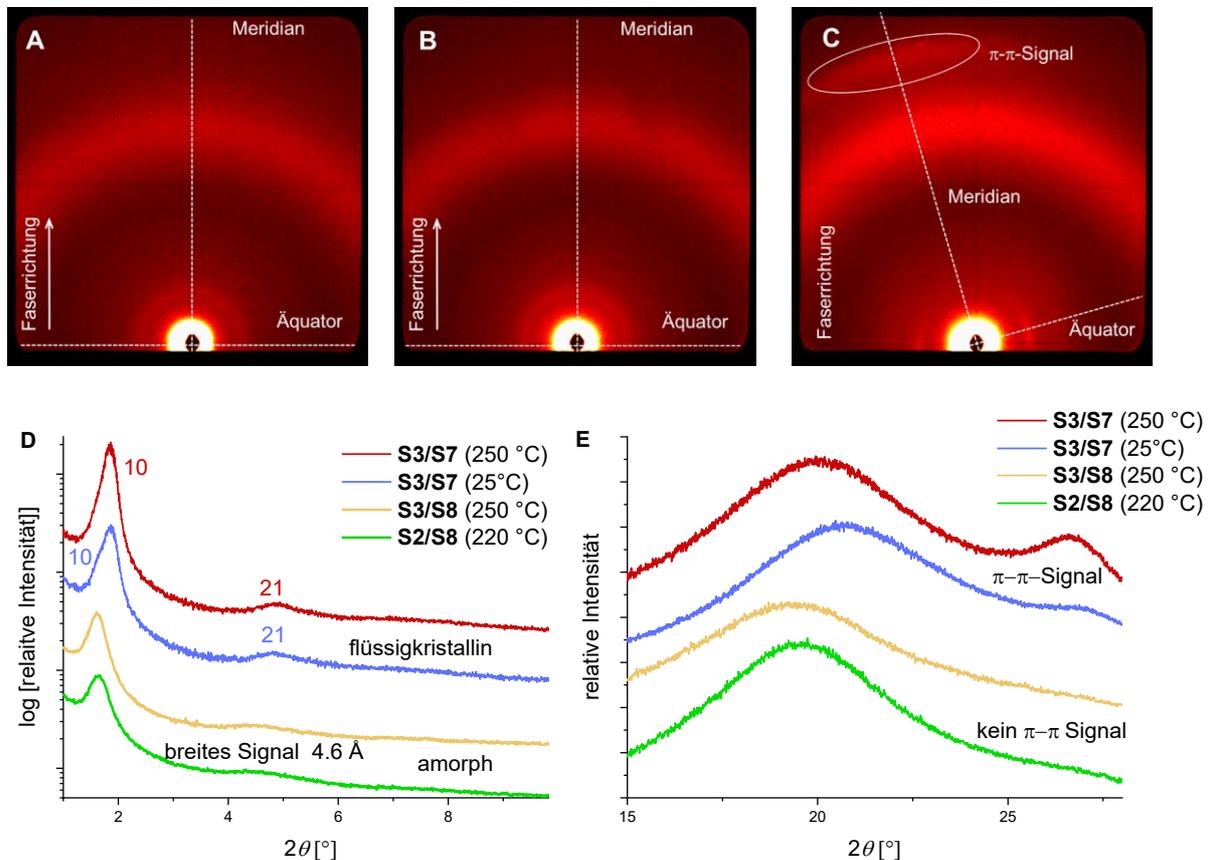


Abbildung 105: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der 1 : 1-Mischungen **S2/S8**, **S3/S7** und **S3/S8**: WAXS-Diffraktogramme der Mischung von **S3/S8** (A, 250 °C), **S2/S8** (B, 220 °C) sowie **S3/S7** (C, 250 °C). Integration entlang des Äquators (D) und des Meridians (E).^[282]

Die Kleinwinkelsignale, selbst der amorphen Phasen, geben Aufschluss über die Molekül- oder Aggregatdurchmesser. Für die einzelnen 1 : 1-Mischungen betragen die d -Werte 47.7 Å (**S3/S7**, 250 °C), 53.1 Å (**S2/S8**, 220 °C) sowie 54.7 Å (**S3/S8**, 250 °C). Obwohl alle Mischungen auch einen großen Stern beinhalten, lässt sich ein großer Sprung des d -Werts von über 6 Å zu einem kleineren Wert für **S3/S7**, also der LC-Probe gegenüber den amorphen Mischungen erkennen.

Dies erklärt sich aus dem Umstand heraus, dass in der hexagonalen Phase der Kolumnendurchmesser entsprechend $a = d_{10}/\sin(60^\circ) = 55.1$ Å berechnet wird. Die Durchmesser der Mischungen sind also alle vergleichbar groß, aber um 11 Å kleiner als der a -Parameter in der Col_h-Phase der Reinverbindung **S3**. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Kolumne von **S3** aus Dimeren besteht. Überdies bestimmt unabhängig von den Mischungen hauptsächlich das entsprechend größere, eingesetzte konjugierte System **S3** bzw. **S8** den Durchmesser der erhaltenen Phase. Im Fall der amorphen Phasen (Abbildung 105 E) zeigt die Integration entlang des Äquators das Vorhandensein eines breiten Signals bei $2\theta = 4.6^\circ$,

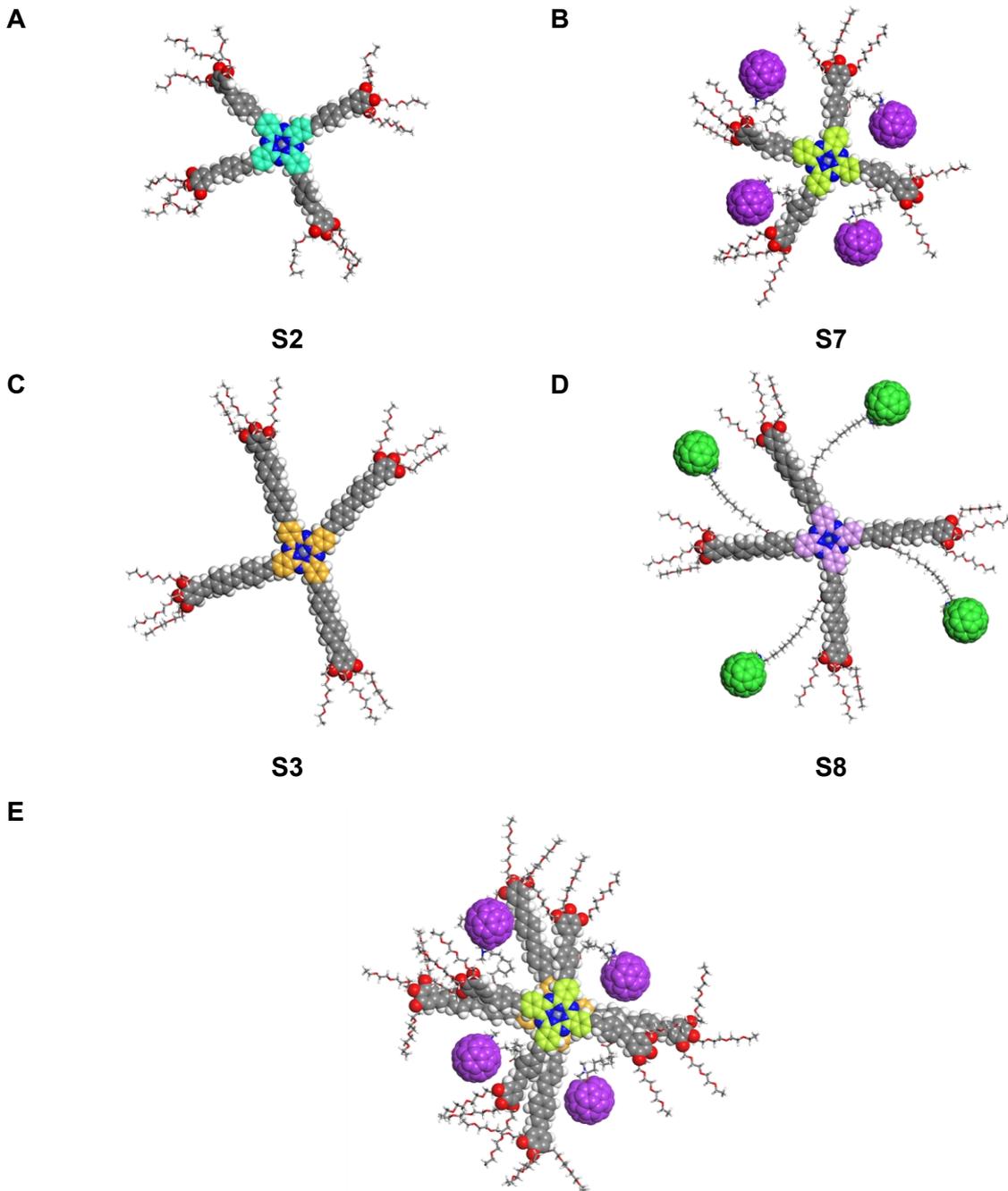
was einem Abstand von 19.3 Å entspricht. Die Breite des Signals korreliert mit der Korrelationslänge in einer isotropen Phase (1-2 Wiederholungseinheiten), der d -Wert entspricht in etwa dem Abstand von zwei Fullerenen. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer amorphen Phase, die Fullerene sind hierbei wahrscheinlich in kleinen Clustern nanosegregiert.^[282]

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass es nur im Fall der Mischung des kleineren, sterisch überfrachteten Moleküls **S7** mit dem großen, unsubstituierten Sternmesogen **S3** zum neuartigen Klick-Prozess kommt. Die Fullerene, welche über einen kürzeren Spacer als in **S8** an die Arme gebunden sind, füllen auch hier wieder effizient den Freiraum, wodurch die Phthalocyanin-Donoren im Zentrum der Kolumne fixiert werden. Im Gegensatz zur Mischung von **S2** und **S7** können in diesem Fall keine nebenmeridionalen diffusen Reflexe beobachtet werden, die auf eine dreidimensionale Periodizität entlang der Kolumne schließen lassen. Die Evaluation der Korrelationslänge des π - π -Signals zeigt, dass nur etwa acht Moleküle übereinander stapeln. Dieses kolumnare Teilstück ist jedoch für die Bildung einer Helix zu kurz, da sich nur vier Fullerene in einem Strang befinden würden. Somit können auch keine Reflexe entlang des Meridians beobachtet werden, der Klick-Prozess und die daraus resultierende π -Aggregation ist im Gegensatz zur Mischung von **S2** und **S7** weniger stark ausgeprägt.^[282]

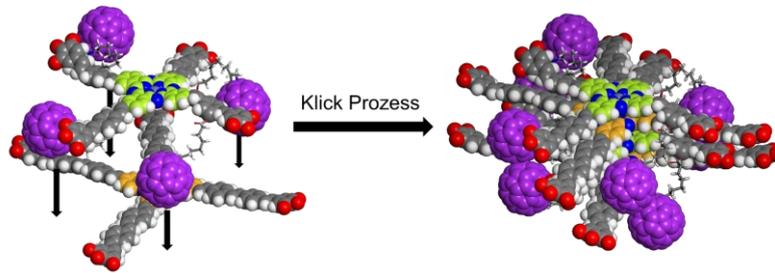
Im Gegensatz zur Literatur,^[126] in der der Einsatz des längeren Fullerenespacers bei dreiarmligen Sternmesogenen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Fullerenetzwerkes mit starken nebenmeridionalen Signalen sowie aufgrund von entropischen Effekten zur Absenkung der Klärtemperatur führte, konnte hier gezeigt werden, dass nur solche Mischungen, bei denen das sterisch überfrachtete Molekül mit dem kürzeren Fullerenespacer **S7** eingesetzt wurde, über den neuartigen supramolekularen Klick-Prozess selbstorganisieren. Die Ursache hierfür ist noch unklar. Im Unterschied zu den Benzolsternen^[126] werden in dieser Arbeit Zinkphthalocyanine als Kernbausteine verwendet. Des Weiteren sind diese benzolbasierten Systeme mit aliphatischen Ketten in der Peripherie dekoriert, welche prinzipiell lineare Konformationen bevorzugen. Die hier eingesetzten Oligo(ethylenoxy)ketten, tendieren zu einer eher kugelförmigen Anordnung und sind für mögliche Interaktionen mit Fullerenen bekannt.^[344] Dies könnte eine mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten sein. Abbildung 106 stellt die Mesogene **S2**, **S3**, **S7**, **S8** sowie die drei Mischungen (**S3/S8**, **S2/S8**, **S3/S7**) schematisch dar. Bei den amorphen Mischungen (Abbildung 106 G, H) erlauben die langen Spacer eine Nanosegregation der Fullerene bis in die Peripherie, die Oligo(ethylenoxy)ketten wechselwirken möglicherweise mit den Fullerenen,^[344] was die Freiraumfüllung der Verbindungen **S2** und **S3** und somit die Ausbildung von hochgeordneten Strukturen durch den Klick-Prozess unterbindet, stattdessen kommt es zur Bildung von kleinen Fullerenclustern. Zudem lässt sich erkennen, dass, auch wenn die Fullerene wie geplant im entsprechenden Mesogen mit Freiraum einrasten würden, noch zu

viel intrinsischer Freiraum in den amorphen Mischungen vorhanden wäre. Dieser kann jedoch aufgrund des Vorhandenseins der sterisch überfrachteten Verbindungen nicht mehr durch Dimerenbildung gefüllt werden. Dies könnte ein weiterer Grund dafür sein, dass diese Systeme amorph bleiben.

Im Fall der flüssigkristallinen Mischung (**S3/S7**) befinden sich die Fullerene nicht so weit in der Peripherie, zudem wird nahezu der gesamte Freiraum zwischen den konjugierten Armen gefüllt. Der Klick-Prozess findet statt und kolumnare Strukturen werden ausgebildet (Abbildung 106 E, F).^[282]

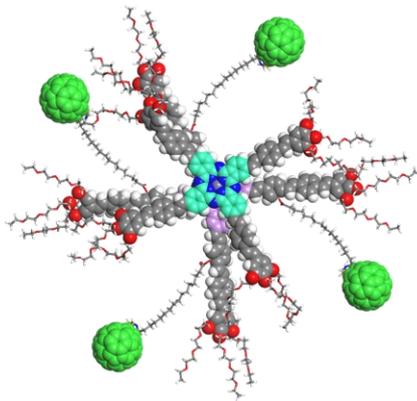


F



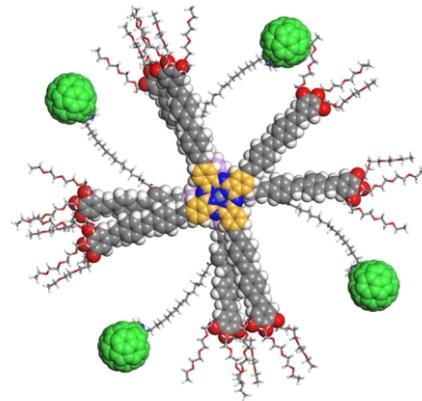
S3/S7 (flüssigkristallin)

G



S2/S8 (amorph)

H



S3/S8 (amorph)

Abbildung 106: Mit Hilfe von *Materials Studio* erstellte Modelle der Einzelmoleküle **S2** (A), **S7** (B), **S3** (C), **S8** (D) sowie der gestapelten Dimere von **S3/S7** (E), des Klick-Prozesses von **S3/S7** (F) und der Dimere von **S2/S8** G) und **S3/S8** (H).^[282]

6.1.2 Photophysikalische Eigenschaften der Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten^[280, 282]

Die UV-Vis-Spektren aller Zielmoleküle sind in Abbildung 107 zusammenfassend dargestellt. **S1-S3** sowie **S7** und **S8** können als eine Superposition der einzelnen molekularen Bauteile angesehen werden. Die Absorptionsmaxima der Stilben-Einheiten liegen dabei bei 339 nm (**S1**), 365 nm (**S2**), 385 nm (**S3**), 360 nm (**S7**) sowie bei 384 nm (**S8**). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie, da aufgrund des größeren konjugierten π -Systems mit Verlängerung der Arme ein bathochromer Shift dieser Banden einhergeht.^[345] Ebenfalls kommt es zu einer Rotverschiebung der Soret-Banden der Phthalocyaninkerne mit steigender Armlänge, diese sind jedoch größtenteils von der Absorption der Oligo(phenylenvinyl)-Einheiten überlagert. Die ausgeprägte Q-Bande der Phthalocyanine erfährt mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten nur eine geringe Verschiebung von 712 nm (**S1**) auf 717 nm (**S3**), was darauf hindeutet, dass die Länge der konjugierten Arme nur einen kleinen elektronischen Einfluss auf die Absorption der Phthalocyaninkerne hat. Die sterisch überfrachteten Sterne **S7** und **S8** besitzen zusätzlich die charakteristischen Absorptionsbanden der Fullerene bei 254 nm und 330 nm (**S7**) bzw. 255 nm sowie 325 nm (**S8**). Es wird deutlich, dass die Einführung der Fullerene in die Moleküle zu einer starken Verbreiterung sowie Verringerung des Extinktionskoeffizienten der Q-Bande führt, insbesondere im Fall von **S8**. Dies lässt sich in erster Linie auf die zusätzliche Aggregation der Fullerene zurückführen,^[177] ein direkter elektronischer Einfluss auf die unterschiedlichen chromophoren Bestandteile der Moleküle scheint nicht zu existieren.^[280, 282]

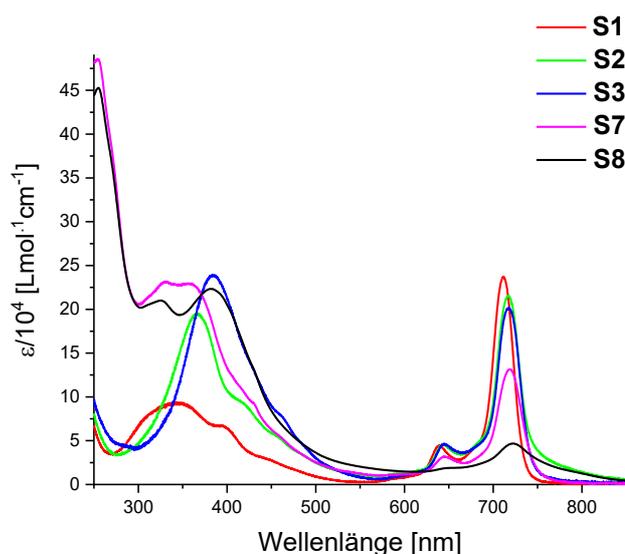


Abbildung 107: UV-Vis-Spektren von **S1** (rot), **S2** (grün), **S3** (blau) **S7** (magenta) und **S8** (schwarz) in Chloroform.
^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Abbildung 108 stellt die, auf die Q-Bande normierten Absorptionsspektren dünner Filme von **S1-S3** sowie der Mischungen von **S2** und **S7** bzw. **S3** und **S7** zwischen 600 nm und 850 nm dar. Die durchgezogenen Spektren wurden vor und die gestrichelten nach Tempern bei 220 °C erhalten. Die direkt nach Präparation aufgenommenen UV-Vis-Spektren (Aufschleudern auf ein Quarzplättchen; gelöst in Chloroform), zeigen die typischen Verbreiterungen von Festkörperspektren, ähneln aber denen aus Lösung, wobei eine schwache zusätzliche Bande im Bereich von 650 nm auftritt (Abbildung 108 A). Des Weiteren lässt sich die ebenfalls für Festkörperspektren typische Rotverschiebung der Banden, in diesem Fall der Q-Bande, beobachten.^[346] Nach Tempern kann jedoch ein Intensitätszuwachs der kurzwelligen Bande der Q-Bande beobachtet werden, wobei sich das Intensitätsverhältnis dieser Bande und der Q-Bande stark unterscheidet (Abbildung 108 B). Eine solche Bande wird typischerweise bei der koplanaren Stapelung von *H*-Aggregaten beobachtet.^[347] Sie ist deshalb bei den 1 : 1-Mischungen aufgrund des Klick-Prozesses und der damit verbundenen hochgeordneten, favorisierten π - π -Stapelung am stärksten ausgeprägt. Für die Verbindungen **S2** sowie **S3** ist diese Änderung am wenigsten ausgeprägt, was sich durch die propellerartige Selbstorganisation in der kolumnaren Phase erklären lässt. Hier ist eine Ausbildung von *H*-Aggregation durch koplanare Stapelung aufgrund dieser Struktur im Festkörper erschwert, diese *H*-ähnlichen Aggregate werden somit nicht in diesem Maße ausgebildet.^[280, 282]

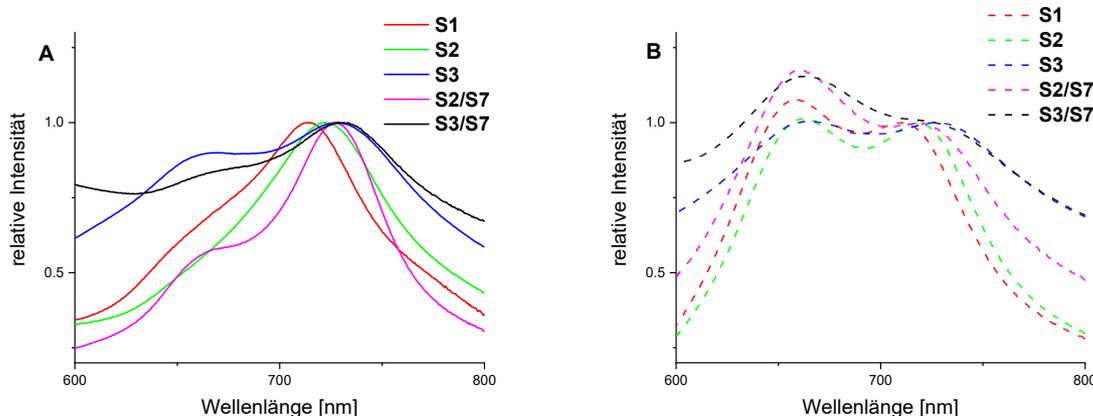


Abbildung 108: UV-Vis-Spektren der dünnen Filme von **S1** (rot), **S2** (grün), **S3** (blau), der Mischung **S2/S7** (magenta) und **S3/S7** (schwarz) vor (A, durchgezogene Linien) und nach Tempern der Proben bei 220 °C (B, gestrichelte Linien). Die Spektren wurden auf die Intensität der Q-Bande normiert.^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Die konzentrationskorrigierten Emissionsspektren der Zielmoleküle sind in Abbildung 109 dargestellt. Hierbei lässt sich in den Verbindungen **S1-S3** nahezu ausschließlich die Fluoreszenz des Phthalocyaninkerns beobachten, die der üblicherweise stark fluoreszierenden Stilbenarme ist fast vollständig ausgelöscht. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Zunahme der Größe der Mesogene zu einer Erhöhung der Intensität der Emission der Q-Bande führt. Da die Fluoreszenzspektren bei nahezu gleicher Konzentration und mit

identischen spektralen Bandbreiten aufgenommen wurden, können die Ergebnisse auch quantitativ diskutiert werden. Der Vergleich der Intensitäten zeigt für die Q-Banden von **S1** und **S2** sowie **S2** und **S3** nahezu immer eine Verdopplung. Dies korreliert dabei mit dem effizienten Überlapp der Emission der Stilbene mit der Soret-Bande der entsprechenden Phthalocyanine sowie dem steigenden Extinktionskoeffizienten der konjugierten Arme. Diese Beobachtungen deuten auf einen hocheffizienten Energietransfer der lichtsammelnden Stilbenarme auf die Phthalocyaninkerne hin, die untersuchten Verbindungen besitzen somit die relevanten Eigenschaften eines vielversprechenden Antennensystems.

Im Falle der sterisch überfrachteten Verbindungen **S7** und **S8** ist zudem die Fluoreszenz der Phthalocyaninkerne zum größten Teil ausgelöscht, was auf einen zusätzlichen Energietransfer der ZnPc-Donoren auf die C₆₀-Akzeptoren schließen lässt, trotzdem lässt sich noch eine Restfluoreszenz der Q-Bande beobachten. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Spektren kann darauf geschlossen werden, dass die unterschiedliche Länge der Fullerenspacer kaum einen Einfluss auf den Energietransfer besitzt.^[280, 282]

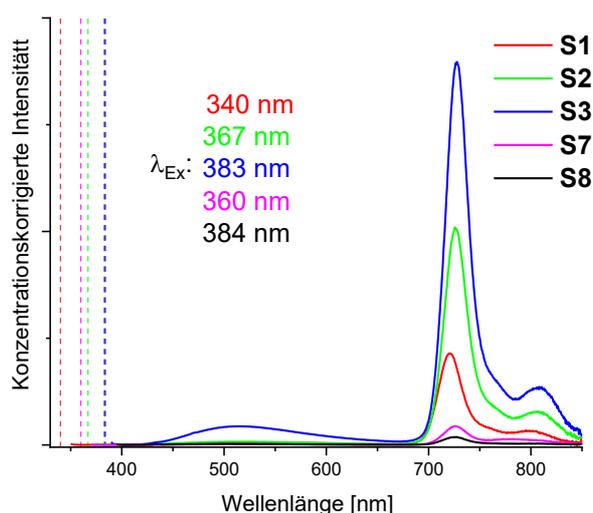


Abbildung 109: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von **S1** (rot, $c = 1.92 \cdot 10^{-7}$ mol/l), **S2** (grün, $c = 1.96 \cdot 10^{-7}$ mol/l), **S3** (blau, $c = 1.53 \cdot 10^{-7}$ mol/l), **S7** (magenta, $c = 2.74 \cdot 10^{-7}$ mol/l) und **S8** (schwarz, $c = 1.55 \cdot 10^{-7}$ mol/l) in Chloroform unter Angabe und Einzeichnung der Anregungswellenlänge λ_{Ex} .^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Bei der Untersuchung dünner Filme der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** konnte keine Restfluoreszenz in der Col_h-Phase mehr beobachtet werden. Dies bestätigt die räumliche Nähe der helikal angeordneten Fullerene entlang der ZnPc-Kolumne. Die permanente räumliche Nähe resultiert in der hocheffizienten Auslöschung der Fluoreszenz.

Um festzustellen, ob es sich in den fullerensubstituierten Systemen ebenfalls nur um einen Energietransfer, oder auch um einen, speziell für die organische Photovoltaik unerlässlichen Ladungstransfer handelt, wurde das System **S7** mittels transientser Femtosekundenspektroskopie untersucht (Abbildung 110 A). Diese Untersuchungen wurden von Herrn A. Schmiedel durchgeführt, die Auswertung und Interpretation erfolgte in

Kooperation mit Herrn Dr. M. Holzapfel und Herrn Prof. Dr. C. Lambert.^[280] Die Messung beweist, dass Fulleren-Radikalanionen ($C_{60}^{\cdot-}$) und Phthalocyanin-Radikalkationen ($ZnPc^{\cdot+}$) gebildet werden. Die Positionen der beiden Banden bei 875 cm^{-1} ($ZnPc^{\cdot+}$) und 1015 cm^{-1} ($C_{60}^{\cdot-}$) sind dabei in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[161, 162] Es wird also ein Elektron vom Phthalocyanin-Donor auf den Fulleren-Akzeptor übertragen, die Lebensdauer der ladungstrennten Zustände liegt hierbei im Nanosekundenbereich. Auch bei der Untersuchung der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** im dünnen Film konnten ladungstrennte Zustände und somit ein Ladungstransfer vom Donor auf den Akzeptor nachgewiesen werden (Abbildung 110 B).

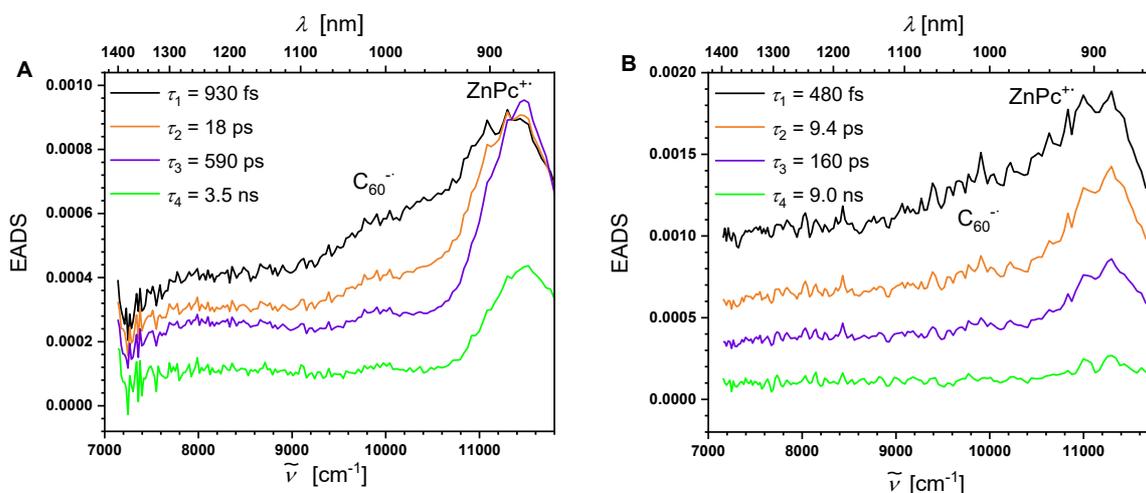


Abbildung 110: EADS von **S7**, erhalten durch einen globalen Fit der transienten Daten in $CHCl_3$ bei einer Anregung von 13900 cm^{-1} (A). EADS eines Films der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** erhalten durch einen globalen Fit der transienten Daten bei einer Anregung von 13800 cm^{-1} (B).^[280]

Die 1 : 1-Mischung von **S2** mit **S7** ist dank des Klick-Prozesses und der damit verbundenen hochgeordneten Struktur, als auch aufgrund des vorliegenden Antennensystems, bei dem die Energie von den Armen auf das Phthalocyanin übertragen wird, sowie des erfolgreichen Elektronentransfers des $ZnPc$ -Donors auf den Fulleren-Akzeptor in **S7** ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in der organischen Photovoltaik. Nach erfolgter Ladungsdissoziation sollte ein effizienter Transport sowohl der Löcher entlang der $ZnPc$ -Kolumne, als auch der Elektronen durch die Fullerenhelix möglich sein.

6.2 Untersuchungen der Stilbensterne mit C₁₂-Ketten

6.2.1 Thermotrope Eigenschaften der Stilbensterne mit C₁₂-Ketten

Die zu **S1-S3** und **S7** analogen Verbindungen **S4-S6** und **S9**, sowie die Mischungen von **S5** mit **S9** (Abbildung 111) mit Dodecyloxyketten wurden präpariert, um den Effekt der eher linearen aliphatischen Ketten auf das thermotrope Verhalten der Volumenphase sowie für die Orientierbarkeit zwischen Oberflächen zu studieren.

Da sich bei den Sternmesogenen mit Oligo(ethylenoxy)ketten zeigte, dass der Klick-Prozess nur mit dem kürzeren Fulleren-spacer effizient stattfindet, wurde auf Mischungen mit dem größeren Derivat verzichtet. In erster Linie sollte die Mischung von **S5** und **S9** für die Tests zur homöotropen Orientierung eingesetzt werden, da die Dodecyloxyketten eine geringere Wechselwirkung mit dem Glassubstrat zeigen sollten, wodurch eine solche Anordnung leichter ausgebildet werden kann. Die Verbindung **S4** wurde bereits in der Masterarbeit^[56] polarisationsmikroskopisch untersucht und geröntgt, zur Übersicht sind diese Ergebnisse hier ebenfalls noch einmal dargestellt.

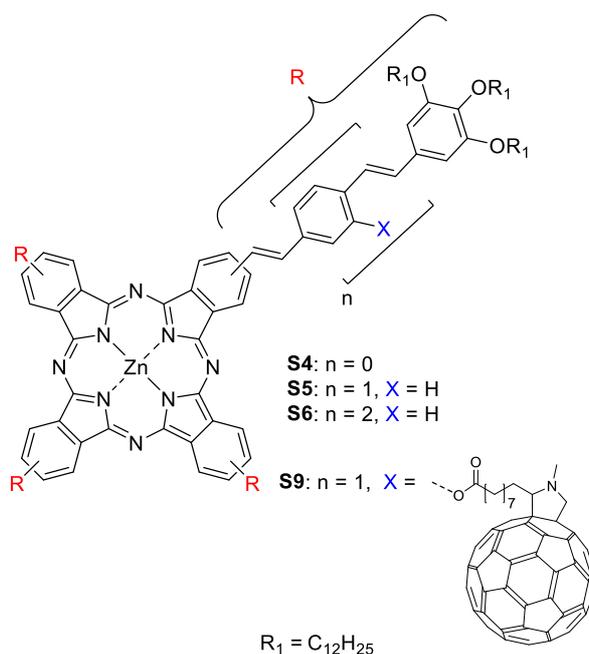


Abbildung 111: Übersicht über die Zielmoleküle **S4**, **S5**, **S6** sowie **S9**.

Bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Sternmesogene **S4** und **S5** konnten nach Scheren bei 220 °C stark doppelbrechende Domänen beobachtet werden, die den fluiden, flüssigkristallinen Charakter der Verbindungen bestätigen (Abbildung 112 A, D). Im Falle von **S6** wurden auch bei hohen Temperaturen (250 °C) nur schwer scherbare, schwach doppelbrechende Bereiche erhalten (Abbildung 112 G). Die 1 : 1-Mischung der Verbindungen **S5** und **S9** konnte ebenfalls in dünnen Filmen, die starke Doppelbrechung

zeigten, effizient orientiert werden. Dies weist darauf hin, dass es auch hier zum Klick-Prozess kommt.

Durch Einführen des λ -Kompensators sowie anschließender Rotation der Probe um 90° konnte der optisch negative Charakter aller Proben bei Annahme von kolumnaren Strukturen bestätigt werden, wobei für die hochviskose Verbindung **S6** die Orientierung nur schwach ausgeprägt ist (Abbildung 112 B, C, E, F, H, I, K, L).

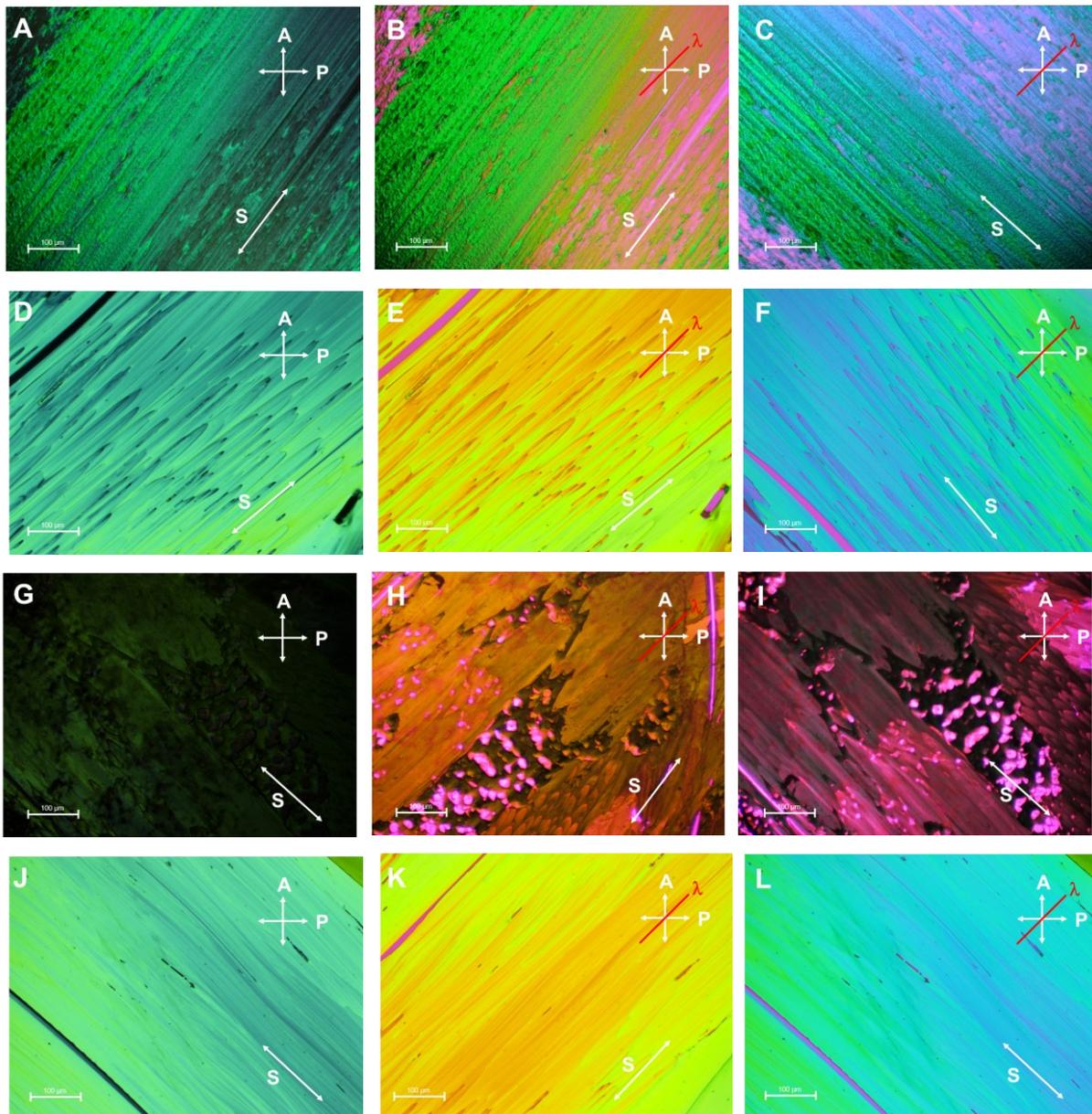


Abbildung 112: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S4**, **S5**, **S6** sowie der Mischung von **S5** und **S9**: Bilder der gescherten, dünnen Filme der Verbindung **S4** (A-C, 220°C) sowie **S5** (D-F, 220°C), **S6** (G-H, 250°C) sowie der Mischung von **S5** und **S9** (J-L, 220°C) ohne (A, D, G, J) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F, H, I, K, L) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).

Analog zu den Sternmesogenen **S1-S3** konnte auch für die Derivate mit Dodecyloxyketten kein Übergang in die isotrope Phase identifiziert werden, was mit Hilfe der DSC-Messungen bestätigt werden konnte (Abbildung 113). Oberhalb von 350°C zersetzten sich alle Proben.

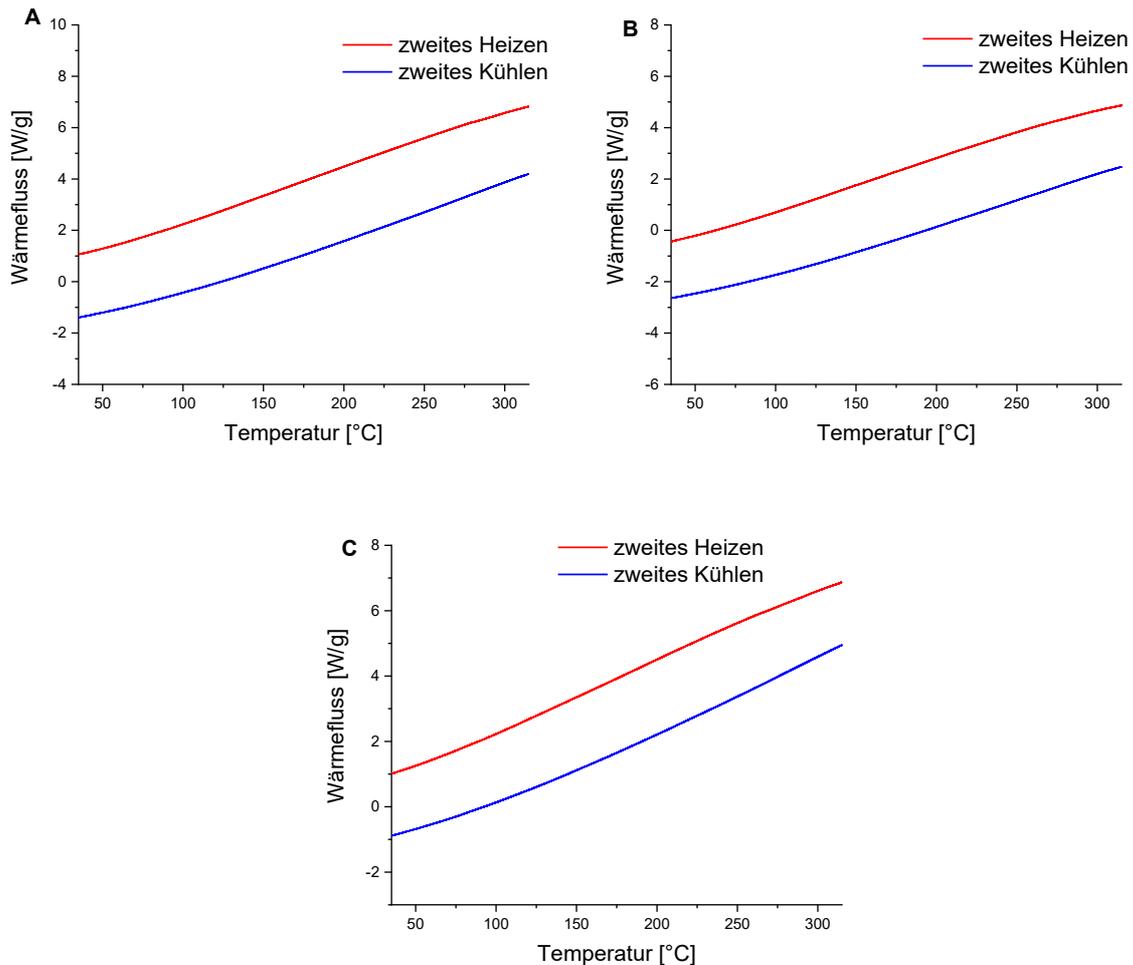


Abbildung 113: DSC-Kurven der Verbindungen **S4** (A), **S5** (B) und **S6** (C) zwischen 35 °C und 315 °C.

Die WAXS-Untersuchungen (21 cm) der frisch extrudierten Faser der Verbindung **S4** bei Raumtemperatur zeigen sehr breite Signale entlang des Äquators, welche gemäß einer hexagonal kolumnaren Phase indiziert werden können, der a -Parameter beträgt 41.8 Å (Abbildung 114 A, D). Der sehr breite und nicht vollständig symmetrische 10-Reflex deutet zudem darauf hin, dass dieser Reflex ein weiteres Signal überlagert. Während des Heizprozesses tritt der überlagerte Reflex hervor, weshalb die Mesophase als eine rechtwinklig kolumnare Phase identifiziert wird (Abbildung 114 D). Die Aufspaltung des π - π -Signals bestätigt den typischen Neigungswinkel in rechtwinkligen Phasen. Da die Aufspaltung der Signale jedoch schwer zu erkennen ist, konnte der Neigungswinkel nicht exakt bestimmt werden. Die Integration entlang des Äquators zeigt, dass die Signale bei 250 °C schärfer und definierter sind als bei Raumtemperatur, was auf eine höhere Positionsordnung der Kolumnen hindeutet (Abbildung 114 D). Nach Abkühlen verbreitern sich die Signale entlang des Äquators wieder (Abbildung 114 C, D). Mit steigender Temperatur bis 250 °C wird das π - π -Signal entlang des Meridians zunehmend diffuser und schwächer, die intrakolumnare Ordnung sinkt somit (Abbildung 114 B, E). Aufgrund der erhöhten Temperatur nimmt die Wechselwirkung zwischen den Kernen ab, die Mobilität sowie die Distanz zwischen den Phthalocyaninen

entlang der Kolumne steigt, wodurch die intrakolumnare Ordnung abnimmt. Dies wird durch die Abnahme der π - π -Abstände bestätigt, die von 3.7 Å (250 °C) auf 3.4 Å (25 °C) sinken (Tabelle 3). Gleichzeitig nehmen auch die mittleren Kettenabstände von 4.7 Å (250 °C) auf 4.3 Å (25 °C) ab (Abbildung 114, E). Nach Kühlen auf Raumtemperatur ist der 20-Reflex deutlich zu erkennen, der bei Raumtemperatur direkt nach Extrusion vermutlich noch von dem 10-Reflex überlagert wird. Die Ordnung entlang der Kolumne nimmt zu, das π - π -Signal wird zunehmend stärker, die Aufspaltung ist jedoch nahezu nicht mehr sichtbar, auch ist der 20-Reflex zunehmend separiert (Abbildung 114 C, D). Die kaum vorhandene Aufspaltung deutet darauf hin, dass die Mesogene in der Kolumne nur schwach geneigt sind.

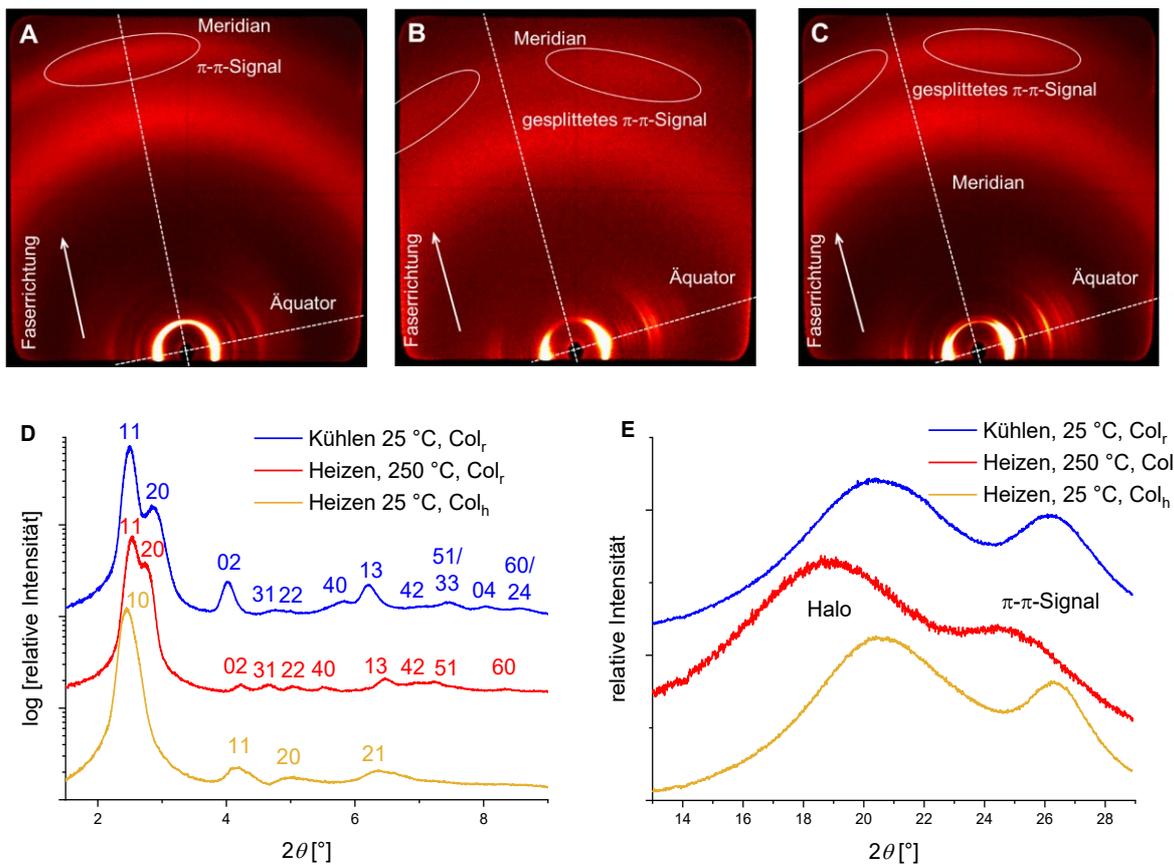


Abbildung 114: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der Verbindung **S4**: WAXS-Diffraktogramme bei 25 °C (A), 250 °C (B) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (C). Integration entlang des Äquators (D) und des Meridians (E).

Direkt nach Extrusion und dem raschen Abkühlen auf Raumtemperatur befindet sich dieses System noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Erst durch die erhöhte Temperatur und die damit verbundene gewonnene Mobilität findet eine Umstrukturierung hin zur höher geordneten Col_r-Phase statt, diese bleibt auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Aufgrund der diskotischen Struktur dieser Verbindung mit wenig Freiraum wird davon ausgegangen, dass die Wiederholungseinheit ein Mesogen pro Kolumne beträgt. Da sich in einer rechtwinkligen Zelle zwei Kolumnen befinden, wurde die theoretische Dichte für eine geschätzte Zahl von zwei Mesogenen berechnet. Bei den aus den Röntgendaten erhaltenen

Parametern ($a = 61.1 \text{ \AA}$, $b = 43.8 \text{ \AA}$, $h = 3.4 \text{ \AA}$) ergibt sich für die theoretische Dichte ein Wert von $\rho_{\text{theo}} = 1.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was in guter Übereinstimmung mit einer minimalen experimentellen Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist. Tabelle 3 gibt hierbei einen Überblick über die Zellparameter sowie den π - π -Abstand bei niedrigen und hohen Temperaturen.

Tabelle 3: Übersicht über die temperaturabhängigen a - und b -Parameter sowie die π - π -Abstände von **S4**.

| Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] | a -Parameter [\AA] | b -Parameter [\AA] | $d_{\pi-\pi}$ [\AA] |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Heizen 25 | 41.8 | 41.8 | 3.4 |
| Heizen 250 | 63.9 | 41.7 | 3.7 |
| Kühlen 25 | 61.1 | 43.8 | 3.4 |

Mit steigender Temperatur nimmt der Abstand der Phthalocyaninkerne entlang der Kolumne, zu, der Kolumnendurchmesser (a -Parameter der Col_h -Phase, b -Parameter der Col_l -Phase) sinkt hierbei leicht. Beim Heizprozess füllen die Ketten den zusätzlichen Freiraum zwischen den Phthalocyaninkernen in Kolumnenrichtung, wohingegen diese beim Abkühlen in die Peripherie verdrängt werden. Durch Streckung der voluminösen aliphatischen Ketten steigt somit der Kolumnendurchmesser bei Raumtemperatur.

Die WAXS-Untersuchungen der Verbindung **S5** direkt nach Extrusion zeigen, dass erst mit steigender Mobilität der Mesogene bei $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators beobachtet werden. Zudem können entlang des Meridians nur zwei breite Signale, die dem Halo sowie dem π - π -Abstand zugeordnet werden können, detektiert werden, was für die flüssigkristalline Ordnung der Mesogene **S5** bei $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ spricht. Die Reflexe im Kleinwinkelbereich entsprechen dabei einem reziproken Abstandsverhältnis von $1: \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: 3$, was auf eine hexagonale Ordnung der Kolumnen schließen lässt (Abbildung 115 B, D). Beim ersten Heizvorgang nach Extrusion wurden bei Temperaturen unterhalb von $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nur sehr breite Reflexe beobachtet, die auf eine amorphe Phase schließen lassen. Nach der Selbstorganisation der Col_h -Phase bei hohen Temperaturen bleibt die Struktur auch beim Abkühlen auf Raumtemperatur bestehen (Abbildung 115 A, C, D). Nach Extrusion und schnellem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte vermutlich keine geordnete Struktur ausgebildet werden, erst durch die erhöhte Mobilität der Mesogene bei höheren Temperaturen ist eine Ausbildung der geordneten thermodynamisch stabilen Col_h -Phase möglich.

Entlang des Meridians lässt sich zudem der breite Halo, der mit dem mittleren Kettenabstand der nahezu isotrop verteilten Ketten korreliert, sowie ein schwaches Signal für den π - π -Abstand identifizieren, welcher beim Abkühlen von 3.4 \AA ($220 \text{ }^{\circ}\text{C}$) auf 3.3 \AA ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sinkt. Der a -Parameter steigt nun von 53.9 \AA ($220 \text{ }^{\circ}\text{C}$) auf 57.7 \AA ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Auch der mittlere Kettenabstand sinkt von 4.6 \AA ($220 \text{ }^{\circ}\text{C}$) auf 4.3 \AA ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (Abbildung 115 E). Beim Abkühlen

auf Raumtemperatur findet im Gegensatz zu den Oligo(ethylenoxy)ketten, die eher gefaltete Konformationen bevorzugen^[62], eine Streckung der aliphatischen Ketten statt, wohingegen diese bei höheren Temperaturen durch konformative Faltung den größer gewordenen Freiraum zwischen den Phthalocyaninkernen füllen. Beim Vergleich der Integration entlang des Äquators bei 250 °C sowie 25 °C fällt zudem auf, dass nach dem Abkühlen kein 20-Reflex mehr beobachtet werden kann (Abbildung 115 D).

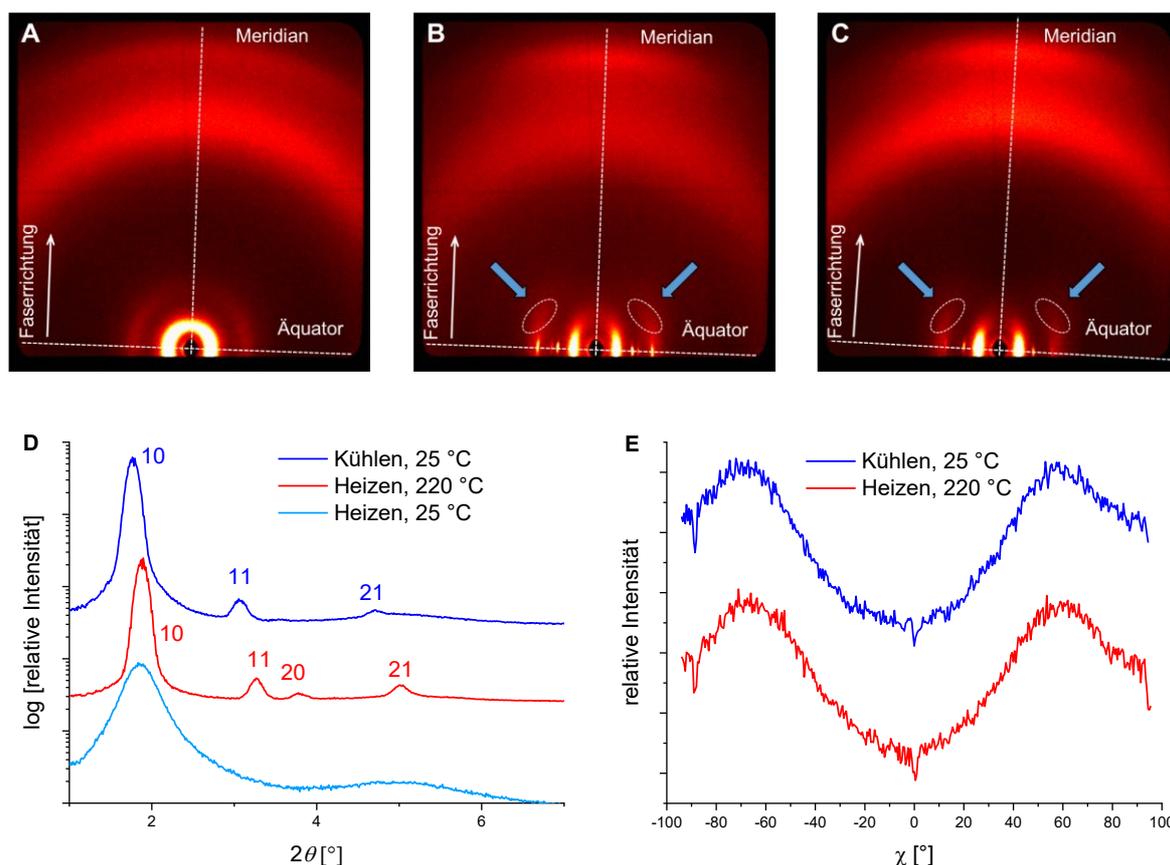


Abbildung 115: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der Verbindung **S5**: WAXS-Diffraktogramme bei 25 °C (A), 220 °C (B) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (C), wobei die diffusen, nebenmeridionalen Reflexe mit weißen Ellipsen sowie blauen Pfeilen gekennzeichnet sind. Integration entlang des Äquators (D) und Integration des χ -Scans zwischen $2\theta = 5.7^\circ - 7.2^\circ$ (E).

Entlang des Meridians lassen sich diffuse nebenmeridionale Signale identifizieren, die auf eine dreidimensionale Periodizität entlang der Kolumne hindeuten. Sie korrelieren mit einer Ganghöhe von $c = 35.4 \text{ \AA}$ bei 25 °C, welche sich kaum von der Ganghöhe $c = 36.1 \text{ \AA}$ bei 250 °C unterscheidet (Abbildung 115 B, C; weiße Ellipsen). Dies deutet darauf hin, dass die Struktur in der Hochtemperaturphase und nach Abkühlen nahezu unverändert vorliegt. Die Evaluation der Röntgendaten zeigte, dass sich in einer Elementarzelle ($a = 57.7 \text{ \AA}$, $c = 35.1 \text{ \AA}$) bei einer theoretischen Dichte von $\rho_{\text{theo}} = 1.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ insgesamt 18 Mesogene **S5** befinden, was in guter Übereinstimmung mit der experimentell, mit Hilfe der Auftriebsmethode bestimmten, minimalen Dichte von $1.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist. Da ein koplanares Stapeln der Mesogene aufgrund des geringen Abstandes von nur 1.95 \AA ausgeschlossen werden kann, bietet sich

analog zu den Sternmesogenen mit Oligo(ethylenoxy)ketten, **S2** und **S3**, das Modell der helikalen Anordnung von propellerartig interkalierten Dimeren an.^[52] Dies wurde durch das Modell eines Dimers bestätigt, bei dem ein Teil des Freiraums zwischen den konjugierten Armen des einen Mesogens durch das zweite, etwas verkippte Molekül gefüllt wird. Dieses Dimer wurde kopiert und jeweils um $35.1 \text{ \AA} / 9 = 3.9 \text{ \AA}$ nach oben verschoben sowie um $360^\circ / 9 = 40^\circ$ gegenüber dem nächsten Dimer verdreht. Das Resultat ist eine Doppelhelix mit einer Ganghöhe von neun Dimeren. Das erhaltene geometrieoptimierte Modell stellt die Nanosegregation und die effiziente Freiraumfüllung durch die entsprechenden Dimere und die lateralen aliphatischen Ketten dar (Abbildung 116), wobei die Struktur solange optimiert wurde, bis stark negative Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen) erhalten wurden, was ebenfalls für die hier vorgeschlagene Selbstorganisation spricht. Des Weiteren deutet auch die Abweichung des experimentellen Kolumnendurchmessers von $a = 57.7 \text{ \AA}$ im Vergleich zum theoretischen Durchmesser eines Mesogens von 52.4 \AA , ausgehend von einer Interkalation der Ketten, auf dieses Modell hin. Durch die Formation der Dimere steigt der Platzbedarf in der Ebene. Im Gegensatz zu den Mesogenen mit Oligo(ethylenoxy)ketten **S2** und **S3** bevorzugen die sterisch anspruchsvolleren aliphatischen Ketten bei Raumtemperatur zudem eine eher lineare Ausrichtung, wodurch der Kolumnendurchmesser zusätzlich stärker steigt.

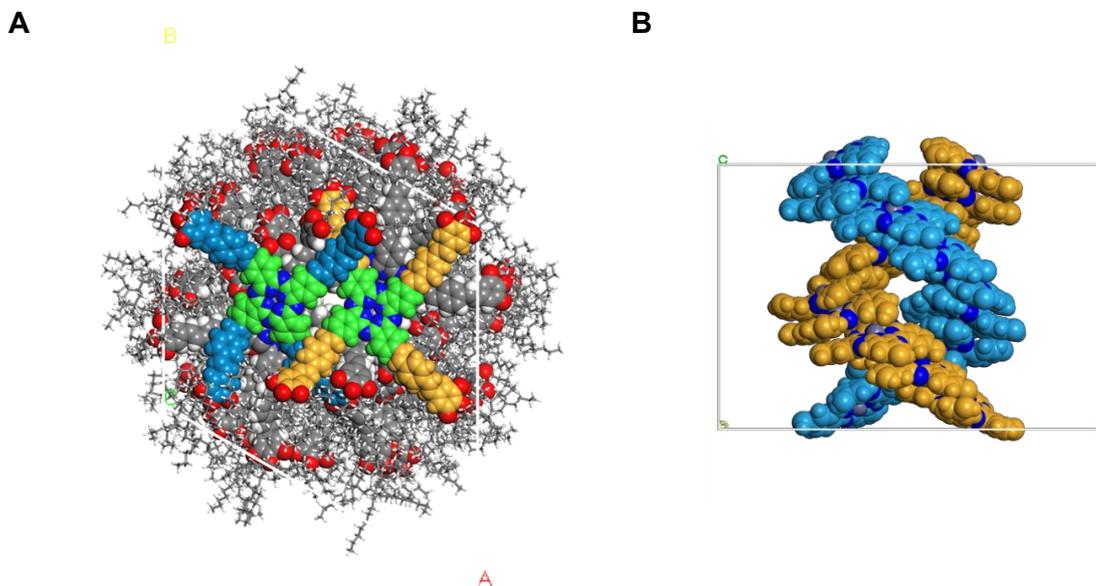


Abbildung 116: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von **S5** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Arme der obersten Phthalocyanine der entsprechenden Helix wurden zur Hervorhebung in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt, auch die Phthalocyaninkerne wurden hervorgehoben (grün) (A), in (B) wurden alle Phthalocyaninkerne in der Farbe der entsprechenden Arme von (A) eingefärbt, auf die Reste der Mesogene wurde zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix verzichtet.

Die Röntgenuntersuchungen der Verbindung **S6** zeigen über einen breiten Temperaturbereich neben dem 10-Reflex nur ein weiteres, sehr breites Signal im Bereich von $2\theta = 4.8^\circ$

(Abbildung 117 A, D). Erst beim Heizen auf über 250 °C kann zusätzlich ein 11- und ein schwacher separierter 21-Reflex einer hexagonalen kolumnaren Phase beobachtet werden (Abbildung 117 B, D). Hier lässt sich auch eine geringe Orientierung des LCs entlang der Faser erkennen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur können diese Reflexe hingegen kaum noch identifiziert werden, das breite Signal bei $2\theta = 4.8^\circ$, das mit einem Abstand von 18.5 Å korreliert, bleibt hingegen auch bei 25 °C bestehen (Abbildung 117 C, D). Dieses erinnert an ein *H*-Signal, das auf eine Periodizität entlang der Kolumne hindeutet. Entsprechend der Scherrer-Gleichung (Kapitel 3.3) beträgt die Korrelationslänge dieses Signals bei 266 °C 101 Å, also nur ca. vier Wiederholungseinheiten und der *a*-Parameter erreicht 70.1 Å (266 °C). Damit kann die geringe Formanisotropie der kolumnaren Aggregate, die schwache Orientierung sowie der Verlust der Ordnung beim Abkühlen erklärt werden, da nach Abkühlen bei Raumtemperatur neben dem 10-Signal kein weiteres definiertes Signal entlang des Äquators mehr identifiziert werden kann, was auf eine unstrukturierte amorphe Phase hindeutet. Der d_{10} -Wert beträgt 59.5 Å (Kühlen, 25 °C), was, wenn es sich um eine Col_h-Phase handeln würde, einem Kolumnendurchmesser von 68.7 Å entspräche. Die basierend auf diesem Parameter theoretisch berechnete Dichte beträgt entsprechend Kapitel 3.5 nur 0.84 g·cm⁻³ für zwei Mesogene in einem Abschnitt von 3.9 Å, was den amorphen Charakter der Phase bestätigt, da dieser Wert zu klein für eine dicht gepackte, geordnete Anordnung der Mesogene in einer Kolumne ist (nach Kühlen auf 25 °C).

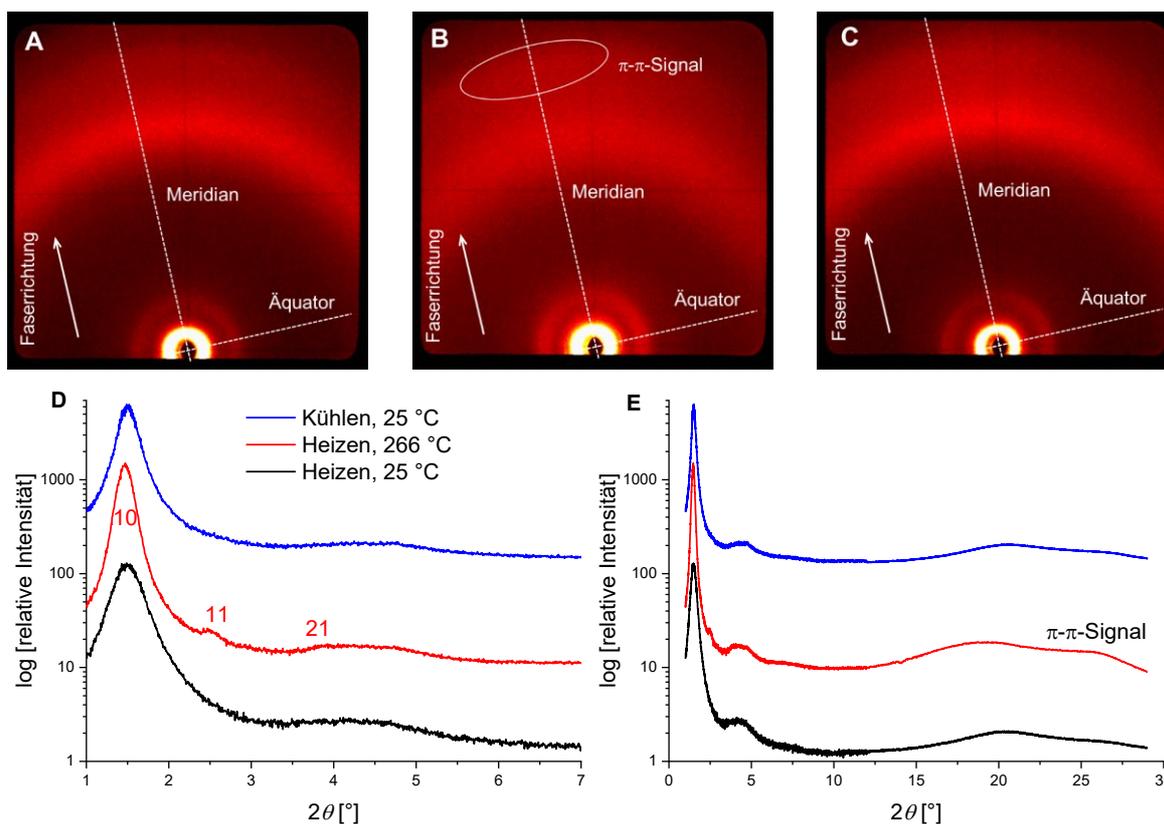


Abbildung 117: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S6**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) direkt nach Extrusion bei 25 °C (A), 266 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). Integrierte Intensitäten entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (D) sowie bis in den Weitwinkelbereich (E).

Erst in der geordneten Col_h-Phase oberhalb von 250 °C kann ein Signal für den π - π -Abstand, welcher 3.4 Å beträgt, identifiziert werden. Der mittlere Kettenabstand sinkt beim Abkühlen von 4.6 Å (266 °C) auf 4.3 Å (25 °C) (Abbildung 117 E). Die geringe Ordnung dieser kolumnaren Phase wird zusätzlich durch die nur schwach doppelbrechenden Bereiche der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen bestätigt. Aufgrund der Struktur, dem großen intrinsischen Freiraum zwischen den Armen und der Analogie zu dem entsprechenden Sternmesogen mit Oligo(ethylenoxy)ketten, ist die wahrscheinlichste Art der Selbstorganisation eine propellerartige Verzahnung von Dimeren in der flüssigkristallinen Phase bei 266 °C. Dies würde auch das sehr schwache Signal für die π - π -Wechselwirkung erklären. In einem kolumnaren Abschnitt von $c = 3.4$ Å packen somit zwei Moleküle bei einer theoretischen Dichte von $\rho_{\text{theo}} = 0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (266 °C). Die Ergebnisse der Röntgendaten deuten zusammen mit der schwachen Orientierung und den sehr breiten Signalen entlang des Äquators darauf hin, dass die flüssigkristalline Phase eine verminderte Ordnung aufweist, bei der der Freiraum nicht effizient gefüllt werden kann. Dies würde auch die relativ geringe Dichte erklären.

Zusammenfassend gibt Tabelle 4 eine Übersicht über die temperaturabhängigen Parameter der Verbindungen **S4-S6**, wobei jeweils ein Datensatz bei höheren Temperaturen und einer nach Abkühlen bei Raumtemperatur exemplarisch dargestellt ist.

Tabelle 4: Übersicht über die temperaturabhängigen a - und b - Parameter sowie den π - π - und den mittleren Kettenabstand der Verbindungen **S4**, **S5** und **S6**.

| | Phase | Temperatur [°C] | a -Parameter [Å] | b -Parameter [Å] | $d_{\pi-\pi}$ [Å] ^[a] | d_{Halo} [Å] |
|-----------|------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| S4 | Col _r | 220 | 63.9 | 41.7 | 3.7 | 4.7 |
| | Col _r | 25 | 61.1 | 43.8 | 3.4 | 4.3 |
| S5 | Col _h | 220 | 53.9 | 53.9 | 3.4 | 4.6 |
| | Col _h | 25 | 57.7 | 57.7 | 3.3 | 4.3 |
| S6 | Col _h | 266 | 70.1 | 70.1 | 3.4 | 4.6 |
| | amorph | 25 | (68.7) | (68.7) | - | 4.3 |

[a]: Im Fall von **S6** lässt sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur kein Signal für den π - π -Abstand identifizieren.

Tabelle 5: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von **S4-S6** sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene Z in einer Zelle mit der Höhe h bei Raumtemperatur.

| | ρ_{theo} [g·cm ⁻³] ^[a, b] | ρ_{exp} [g·cm ⁻³] ^[c] | Z ^[a] | h [Å] ^[a, d] |
|-----------|--|--|--------------------|---------------------------|
| S4 | 1.17 | 1.12 | 2 | 3.4 |
| S5 | 1.07 | 1.03 | 18 | $c = 35.1$ |
| S6 | 0.84 | - | 2 | 3.9 |

[a]: Höhe h einer Elementarzelle die von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [b]: Im Fall von **S6** handelt es sich um eine amorphe Phase, was die geringe Dichte erklärt. [c]: Die experimentell bestimmte Dichte gibt nur einen minimalen Wert an. [d]: Der c -Parameter von **S5** wurde aus den nebenmeridionalen Reflexen berechnet.

Da die zentrierte rechteckige Phase als ein Spezialfall der kolumnaren Phasen ($b_r = a_{\text{hex}}$, $a_r = 2 \cdot a_{\text{hex}} \cdot \sin(60^\circ)$) angesehen werden kann, kann somit der b -Parameter von **S4** mit den a -Parametern von **S5** und **S6** bei Raumtemperatur verglichen werden. Der Kolumnendurchmesser steigt vom kleinsten Sternmesogen **S4** von 43.8 Å um 13.9 Å auf 57.7 Å für **S5**. Die Länge einer Oligo(phenylenvinyl)-Verlängerungseinheit beträgt ca. 5 Å, weshalb theoretisch der Kolumnendurchmesser nur um ca. 10 Å steigen sollte. Dieser überproportionale Anstieg des a -Parameters lässt sich mit der dimeren Selbstorganisation von **S5** erklären.

Bei allen drei Sternmesogenen nimmt der mittlere Kettenabstand sowie der π - π -Abstand mit sinkenden Temperaturen ab, was in guter Übereinstimmung mit der Theorie ist.^[340] Bei höheren Temperaturen nehmen die Wechselwirkungen entlang der Kolumne ab, wodurch der Abstand zwischen den Kernen steigt. Dieser Freiraum wird durch Faltung der voluminösen Ketten zusätzlich gefüllt, weshalb somit bei höheren Temperaturen kleinere Kolumnendurchmesser zu erwarten sind. Beim Abkühlen hingegen sinkt der intrakolumnare Abstand der Phthalocyanine, es findet eine Streckung der aliphatischen Ketten in die Peripherie statt, was ausgedehntere Kolumnendurchmesser zur Folge hat. Im Gegensatz dazu nehmen die Kolumnendurchmesser der Sternmesogene mit Oligo(ethylenoxy)ketten **S1-S3** mit sinkenden Temperaturen nur sehr geringfügig zu (**S1**, **S2**) bzw. nehmen sogar ab (**S3**), was teilweise dadurch begründet werden kann, dass die Oligo(ethylenoxy)ketten eher

gefaltete Konformationen bevorzugen.^[62] Außerdem steigt bei den Sternen **S1-S3** der π - π -Abstand der Phthalocyaninkerne mit höheren Temperaturen nur sehr geringfügig an, weshalb weniger Freiraum entlang der Kolumne, der durch die peripheren Oligo(ethylenoxy)ketten gefüllt werden kann, entsteht. Somit verbleibt ein Großteil der Ketten in der Peripherie, der Kolumnendurchmesser bleibt also auch bei hohen Temperaturen nahezu konstant.

Da es sich im Fall von **S4** und **S5** bei den experimentell bestimmten Dichten nur um minimale Werte handelt, sind diese in guter Übereinstimmung mit den aus den Röntgendaten bestimmten theoretischen Werten (Tabelle 5). Im Fall von **S6** wurde aufgrund der geringen Aussagekraft keine experimentelle Dichte bestimmt, da es sich hier nur um eine amorphe Phase bei Raumtemperatur handelt.

Zur Verhinderung der Dimerenbildung wurden nun, analog zu den Sternmesogenen mit Oligo(ethylenoxy)ketten, Mischungen von **S5** mit der sterisch überfrachteten Verbindung **S9** hergestellt. Abbildung 118 stellt die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen der Reinverbindungen **S5** und **S9** sowie der Mischungen mit 0 mol%, 33 mol%, 50 mol%, 58 mol% sowie 100 mol% der fullerensubstituierten Verbindung **S9** nach Abkühlen auf 25 °C dar. Bei der Reinverbindung **S9** handelt es sich um einen amorphen Feststoff ohne jegliches Signal für eine π - π -Wechselwirkung (Abbildung 118 E, H). Die Mischungen mit 33 mol% sowie 50 mol% **S9** bilden gut orientierte hexagonal kolumnare Phasen aus (Abbildung 118 B, C, G) wobei beim ersten Heizen unterhalb von 220 °C nur eine amorphe Phase ausgebildet wird. In den geordneten Phasen steigt der a -Parameter bei Raumtemperatur von 50.3 Å (33 mol% **S9**) auf 51.1 Å (50 mol% **S9**), was in guter Übereinstimmung mit der Freiraumfüllung durch die Fullerene ist, da somit andere Bestandteile der Mesogene in die Peripherie gedrängt werden, wodurch der Kolumnendurchmesser steigt. Auch in diesem Fall findet der Klick-Prozess erst durch die erhöhte Mobilität der Moleküle statt, der intrinsische Freiraum von **S5** wird durch die Fullerene effizient gefüllt. Ein Überschuss von **S9** (Abbildung 118 D, G, H) hingegen führt zu einem Verlust der Orientierung, es werden zudem nur sehr breite Signale erhalten, wobei sich trotzdem ein schwaches Restsignal für π - π -Wechselwirkungen beobachten lässt. Bei der Integration entlang des Äquators fällt zudem auf, dass ein Unterschuss an **S5** mit einer Auslöschung des 11-Reflexes im Vergleich mit der Reinverbindung **S5** einhergeht. In der 1 : 1-Mischung hingegen kann der 11-, 20-, 21- und sogar ein 30-Reflex identifiziert werden, was ebenfalls ein Indiz für die höhere Ordnung dieser Mischung ist (Abbildung 118 G). Das π - π -Signals der 1 : 1-Mischung weist die größte Intensität auf, was auf die höchste Ordnung der koplanar gestapelten Phthalocyaninkerne entlang der Kolumne hindeutet (Abbildung 118 C, H). Die diffusen meridionalen Signale dieser Mischung (Abbildung 118 C, F) beweisen das Vorhandensein einer Periodizität entlang der Kolumne, welche aufgrund der Molekülgestalt auf einer Quadrupelhelix der Fullerene basieren wird. Diese diffusen Signale entsprechen einer Korrelation von $h = 26.7$ Å (25 °C), wobei bei einer theoretischen Dichte von 1.20 g·cm⁻³

³ insgesamt acht Moleküle, also vier Dimere aus je einem Molekül **S5** und einem Molekül **S9** in einer solchen Zelle ($a = 51.1 \text{ \AA}$, $h = 26.7 \text{ \AA}$) koplunar im π - π -Abstand stapeln. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Mindestdichte von $1.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ausgehend von der Annahme, dass die diffusen Signale, analog zu den Stilbensternen mit Oligo(ethylenoxy)ketten, auf der $hk8$ -Schichtlinie liegen, so beträgt der c -Parameter 213.6 \AA und es stapeln somit 32 Mesogene **S5** und 32 Moleküle **S9**.

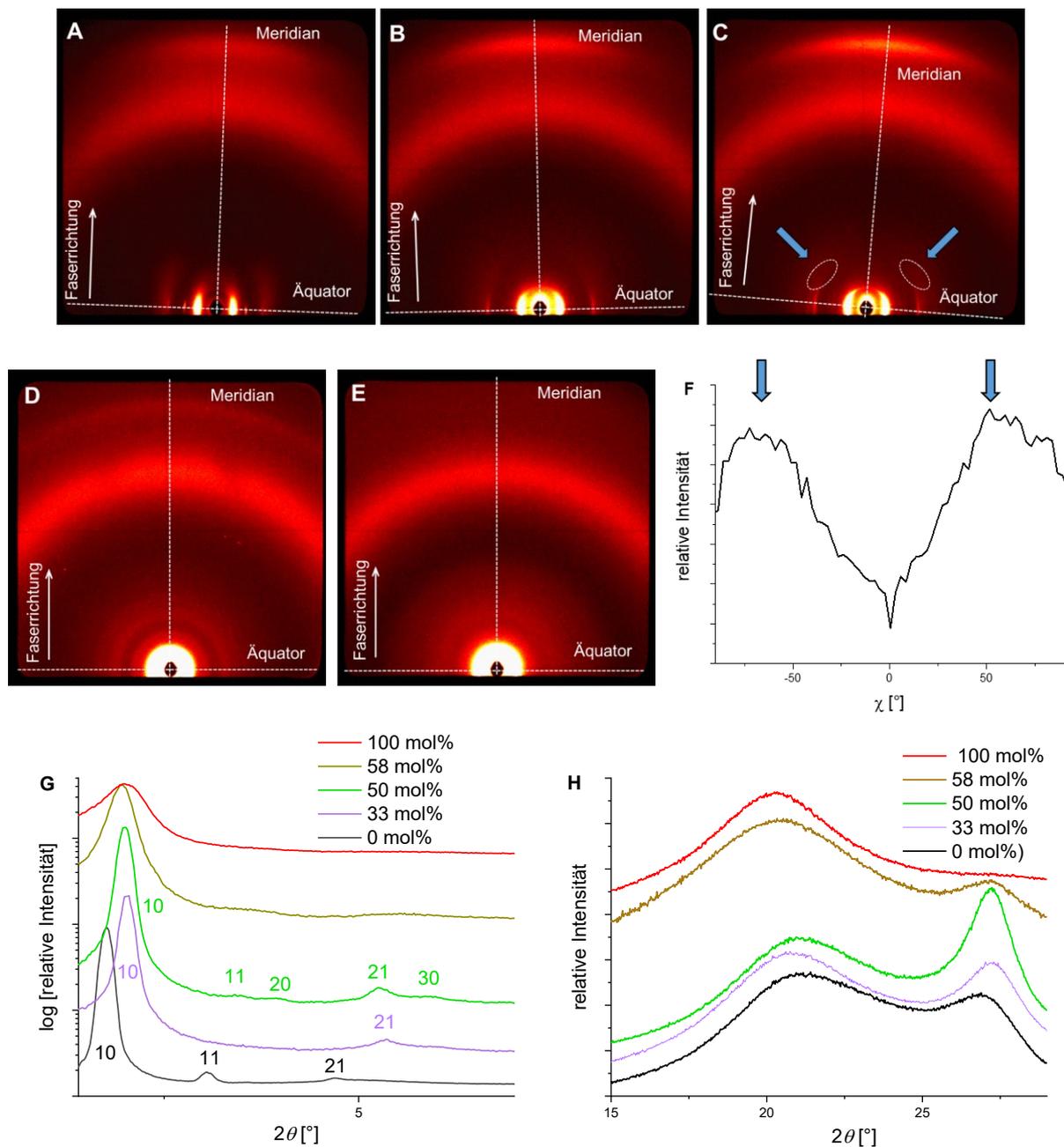


Abbildung 118: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Mischungen von **S5** und **S9** mit Angabe des Anteils an **S9** in mol% nach Abkühlen auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$: WAXS-Diffraktogramme mit 0 mol% (A), 33 mol% (B), 50 mol% (C), 58 mol% (D) sowie 100 mol% (E) **S9**. χ -Scan der 1 : 1-Mischung (F). Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (G) sowie des Meridians (H).

Der a -Parameter von 51.1 Å der 1 : 1-Mischung bei 25 °C ist um 6.6 Å kleiner als die Reinverbindung **S5** in der dimeren Selbstorganisation, was ebenfalls auf eine koplanare Stapelung von einzelnen Phthalocyaninen in der Mischung hindeutet. Diese Daten deuten darauf hin, dass die Struktur der Col_h-Phase von **S5/S9** der 1 : 1-Mischung von **S2/S7** entspricht (vergleiche Abbildung 102).

Insgesamt zeigt sich, dass der raumfüllende Klick-Prozess unabhängig von der Art der Ketten stattfindet. Falls sich die Orientierung der 1 : 1-Mischung von **S5/S9** in der Mesophase, wie von E. Grelet beschrieben,^[108] durchführen lässt, so sollte dieses Material ein vielversprechender Kandidat für die Versuche zur Orientierung in homöotrop geordneten Domänen sein (Kapitel 7.2).

6.2.2 Photophysikalische Eigenschaften der Stilbensterne mit C₁₂-Ketten

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **S4**, **S5**, **S6** sowie **S9** können, wie auch die Stilbensterne mit Oligo(ethylenoxy)ketten (**S1-S3**, **S7-S8**), als eine Superposition der unterschiedlichen molekularen Bestandteile angesehen werden (Abbildung 119 A). Aufgrund der identischen Chromophore war hierbei auch kein anderes Verhalten zu erwarten, interessant ist hingegen, ob durch Variation der Ketten eine Änderung des Aggregationsverhaltens beobachtet werden kann.

Die Absorptionsbanden der Stilbene befinden sich bei 344 nm (**S4**), 373 nm (**S5**), 393 nm (**S6**) sowie 367 nm (**S9**). Die bathochrome Verschiebung dieser Banden ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie, da sich von **S4** zu **S6** das konjugierte π -System vergrößert.^[345] Die Soret-Bande lässt sich nur beim kleinsten Sternmesogen **S4** erkennen, hier liegt sie bei 401 nm. In den restlichen Molekülen wird sie von der Absorption der Oligo(phenylenvinyl)einheiten überlagert. Im Fall von **S9** können zusätzlich noch die charakteristischen Banden der Fullerene bei 251 nm sowie 328 nm beobachtet werden. Auch die Q-Bande der Phthalocyaninkerne erfährt eine Rotverschiebung von 714 nm (**S4**) über 721 nm (**S5**) auf insgesamt 737 nm (**S6**) und zeigt damit den geringen Einfluss der konjugierten Arme auf das Chromophor. Im Bereich von 640 nm lassen sich die deutlich schwächeren, vibronischen Banden beobachten.^[348, 349] Mit steigender Größe der Mesogene kann ein Intensitätsverlust der Q-Bande identifiziert werden, was auf die zunehmende Aggregation der Moleküle hindeutet.^[177] Im Fall von **S5** fällt eine zusätzliche Bande bei 749 nm auf, welche sich wohl ebenfalls auf Aggregation zurückführen lässt. Zur Untersuchung dieser Beobachtung wurde eine Verdünnungsreihe der Verbindung **S5** durchgeführt (Abbildung 119 B). Bei sehr hohen Konzentrationen ($5.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) kann nur die bathochrom verschobene Bande beobachtet werden, wohingegen eine zunehmende Verdünnung der Lösung zur Intensitätszunahme der kurzwelligen Absorption innerhalb der Q-Bande führt. Bei einer gemessenen Konzentration von ca. $6.4 \cdot 10^{-6}$ mol/l kann nur noch die Bande bei 721 nm detektiert werden. Diese Beobachtungen zeigen deutlich die Bildung von Aggregaten und die damit einhergehende Verbreiterung und bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei hohen Konzentrationen. Dies erinnert an die Bildung von J-ähnlichen Aggregaten.^[350] Durch zunehmende Verdünnung steigt die Intensität der Q-Bande, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[177]

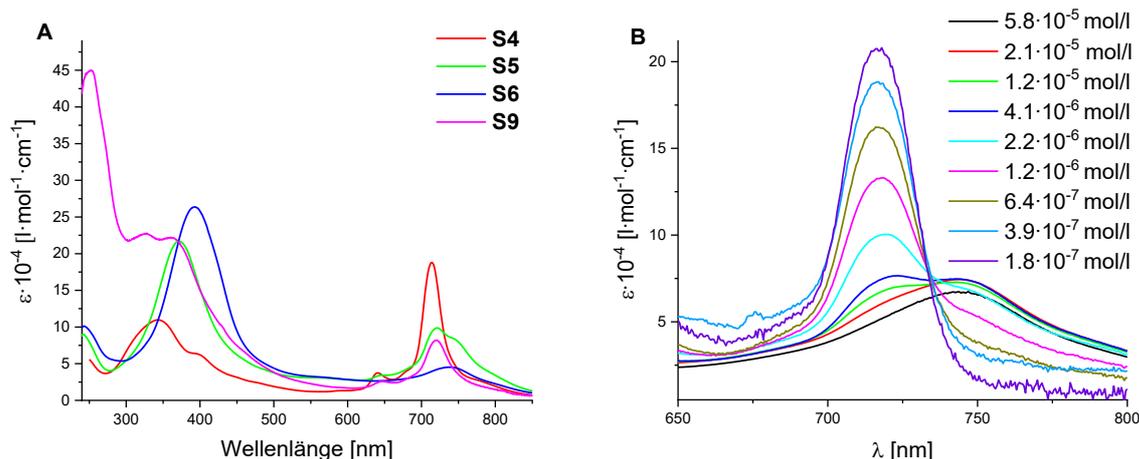


Abbildung 119: UV-Vis-Spektren von **S4** (rot), **S5** (grün), **S6** (blau) und **S9** (magenta) in Chloroform (A). Konzentrationsabhängige Untersuchungen von **S5** in Chloroform (B).

Die Festkörperspektren im Bereich der Q-Bande (600 nm - 850 nm) kurz nach dem Aufschleudern und nach fünfminütigem Tempern auf 220 °C werden in Abbildung 120 verglichen. Generell weisen diese die typische Verbreiterung und Rotverschiebung der Bande auf.^[346] Typischerweise werden nach Rotationsbeschichtung Spektren beobachtet, die den Lösungsspektren ähneln. Nur im Fall des kleinsten Mesogens **S4**, mit der geringsten Aggregationstendenz, zeigt sich die intensivste Bande bei 654 nm, während alle anderen Spektren die höchste Intensität im Bereich von 730 nm - 745 nm besitzen. Nach dem Tempern verändert sich das Absorptionsspektrum von **S4** nicht, was auf eine koplanare, *H*-Aggregatartige Stapelung hinweisen könnte (Abbildung 120 A),^[347] welche durch die Röntgenuntersuchungen bestätigt wurde. (Abbildung 120 B). **S5**, **S6** sowie die Mischung hingegen gehen erst bei höheren Temperaturen in eine geordnete Mesophase über. In der helikalen Phase zeigen diese nach Tempern bei höheren Temperaturen π - π -Wechselwirkungen. Die Intensitätserhöhung der kurzwelligen Bande nach dem Tempern beweist, dass sich die Packung der Phthalocyanine geändert haben muss und könnte auch auf eine *H*-Aggregatartige Situation in der doppelhelikalen LC-Phase hinweisen.

Im Fall der Mischung ist der Intensitätszuwachs der hypsochromen Bande am stärksten ausgeprägt, was ebenfalls auf den favorisierten Klick-Prozess, die intrinsische Freiraumfüllung und die damit verbundene koplanare Stapelung der Moleküle hindeutet. Da in der dimeren Struktur von **S5** eine koplanare Stapelung und somit die effektive Ausbildung von *H*-ähnlichen Aggregaten erschwert ist, steigt die hypsochrom verschobene Bande weniger stark an, sodass diese und die Q-Bande etwa gleich intensiv sind. Im Fall von **S6** hingegen geht nach Abkühlen die Ordnung in der Phase zunehmend verloren, was auch erklärt, warum hier die kurzwellige Bande im Vergleich mit der Q-Bande die geringste Intensität aufweist.^[280]

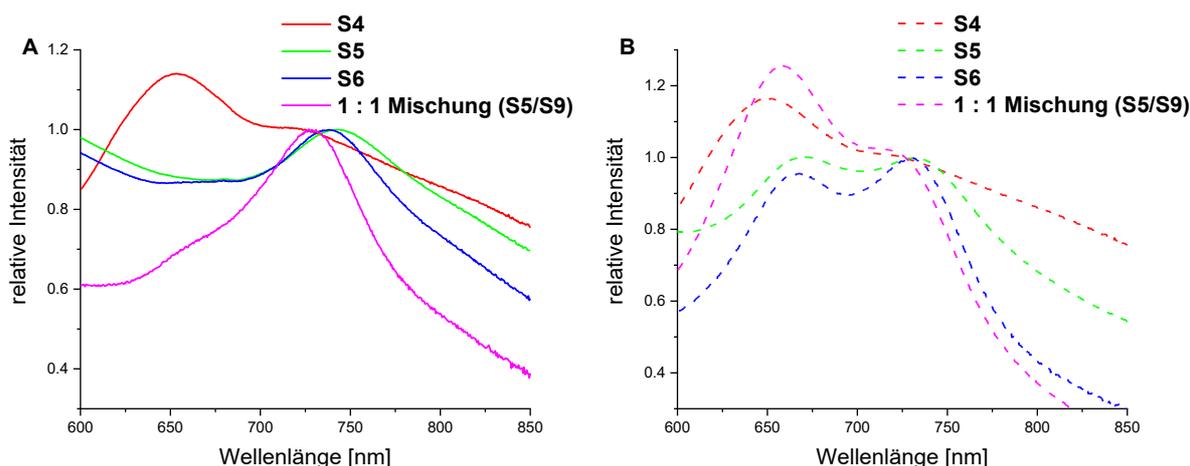


Abbildung 120: UV-Vis-Spektren der dünnen Filme von **S4** (rot), **S5** (grün), **S6** (blau) und der Mischung **S5/S9** (magenta) vor (A, durchgezogene Linien) und nach Tempern der Proben bei 220 °C (B, gestrichelte Linien). Die Spektren wurden auf die Intensität der Q-Bande normiert.

Interessanterweise werden somit beispielsweise von Mesogen **S5** in Lösung vermutlich *J*-ähnliche Aggregate ausgebildet, im Festkörper hingegen *H*-ähnliche Aggregate.

Die konzentrationskorrigierten Emissionsspektren bei Konzentrationen von ca. 10^{-7} mol/l zeigen, dass die Fluoreszenz der Stilbenarme nahezu vollständig ausgelöscht wird, was auf einen effizienten Energietransfer der Arme auf den Phthalocyaninkern hindeutet. Nur im Fall des größten Sternmesogens **S6** lässt sich noch eine Restfluoreszenz im Bereich von 500 nm beobachten (Abbildung 121). Dieses analoge Verhalten zu den Sternen **S1-S3** konnte erwartet werden, da sich lediglich die Peripherie der Moleküle ändert. Bei den intensitätsschwachen Banden im Bereich von 800 nm handelt es sich um vibronische Banden. Die Abnahme der Intensität der Q-Bande vom größten zum kleinsten Sternmesogen weist auf einen schlechteren Energieübertrag der kürzeren Arme auf das Phthalocyanin aufgrund eines geringeren Überlapps der Emissionsbande der Stilbeneinheiten mit der Absorptionsbande (Soret-Bande) hin. Im Fall der fullerensubstituierten Verbindung **S9** ist zudem auch die Fluoreszenz der Q-Bande stark verringert, was darauf hindeutet, dass die Phthalocyaninfluoreszenz effizient durch die Präsenz der Fullerene ausgelöscht wird. Es handelt sich insgesamt um ein effizientes Antennensystem, bei dem die gesammelte Energie der Arme auf den Kern und schließlich auf die Fullerene übertragen wird.

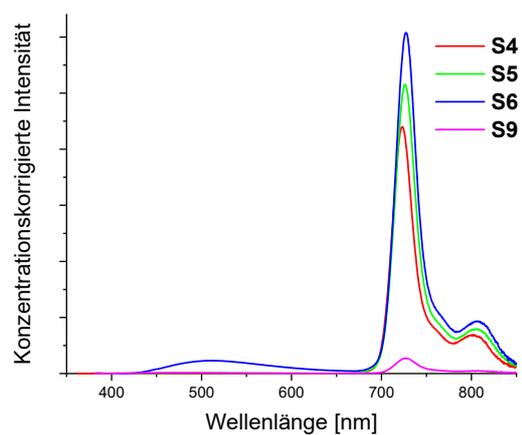


Abbildung 121: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von **S4** (rot, $c = 1.54 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 345$ nm), **S5** (grün, $c = 1.67 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 373$ nm), **S6** (blau, $c = 1.53 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 393$ nm) und **S9** (magenta, $c = 1.67 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 360$ nm) in Chloroform.

6.3 Untersuchungen der Sterne mit Oligo(thiophen)armen^[351]

6.3.1 Thermotrope Eigenschaften der Oligo(thiophen)sterne

Zunächst werden die thermotropen Eigenschaften der reinen Verbindungen **S10**, **S11**, **S12** und **S13**, als Funktion der Länge der formtreuen Arme diskutiert (Abbildung 122). Anschließend soll untersucht werden, ob die Mischungen von **S13** und **S14**, analog zu den Stilbensternen mit C₁₂-Ketten, über einen Klick-Prozess hoch geordnete kolumnare Strukturen bilden.

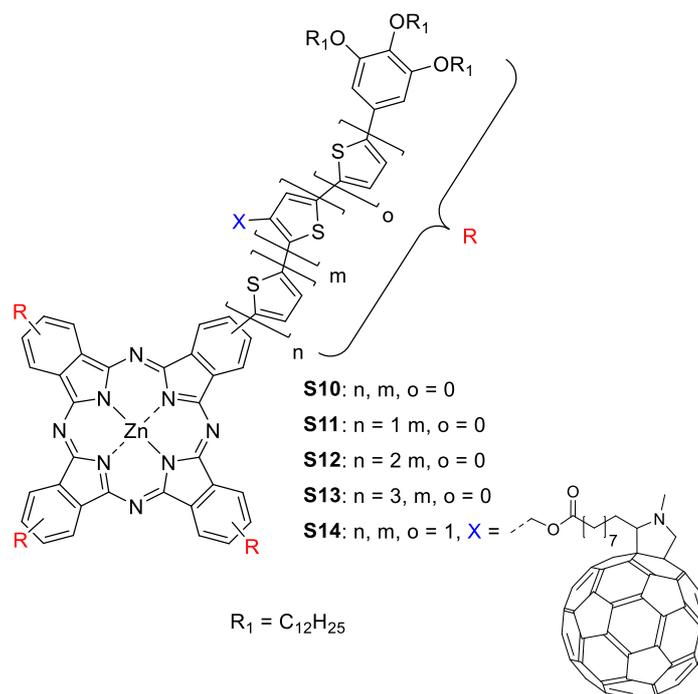


Abbildung 122: Übersicht über die Zielmoleküle **S10-S14**

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass nur die Verbindung **S10** bei ca. 250 °C klärte, wobei nach langsamen Abkühlen aus der isotropen Phase für kolumnare Phasen charakteristische, pseudo-fokal konische Texturen beobachtet werden konnten (Abbildung 123 A). Dies wird auch durch DSC-Messungen bestätigt (Abbildung 125 A). Im Falle der Verbindungen **S11**, **S12** und **S13** konnte lediglich nach Scheren die fluide, flüssigkristalline Natur dieser Verbindungen bestätigt werden (Abbildung 123 B, E; Abbildung 124 A, D), da sich die Verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 350 °C zersetzen, bevor der Übergang in die isotrope Phase möglich war. Bei der Verbindung **S14** handelt es sich um einen amorphen Feststoff, der über den gesamten untersuchten Bereich keinerlei Doppelbrechung zeigte.

Der optisch negative Charakter der Verbindungen **S11**, **S12** und **S13** unter Annahme einer kolumnaren Phase konnte durch Einführen eines λ -Kompensators bestätigt werden

(Abbildung 123 C, D, F, G; Abbildung 124 B, C). Aufgrund der Addition der Doppelbrechung erscheinen die Bereiche, die orthogonal zum großen Brechungsindex des λ -Kompensators orientiert sind, wie erwartet, grün bzw. blau und nach Rotation der Probe um 90° durch Subtraktion der Doppelbrechung gelb.^[351]

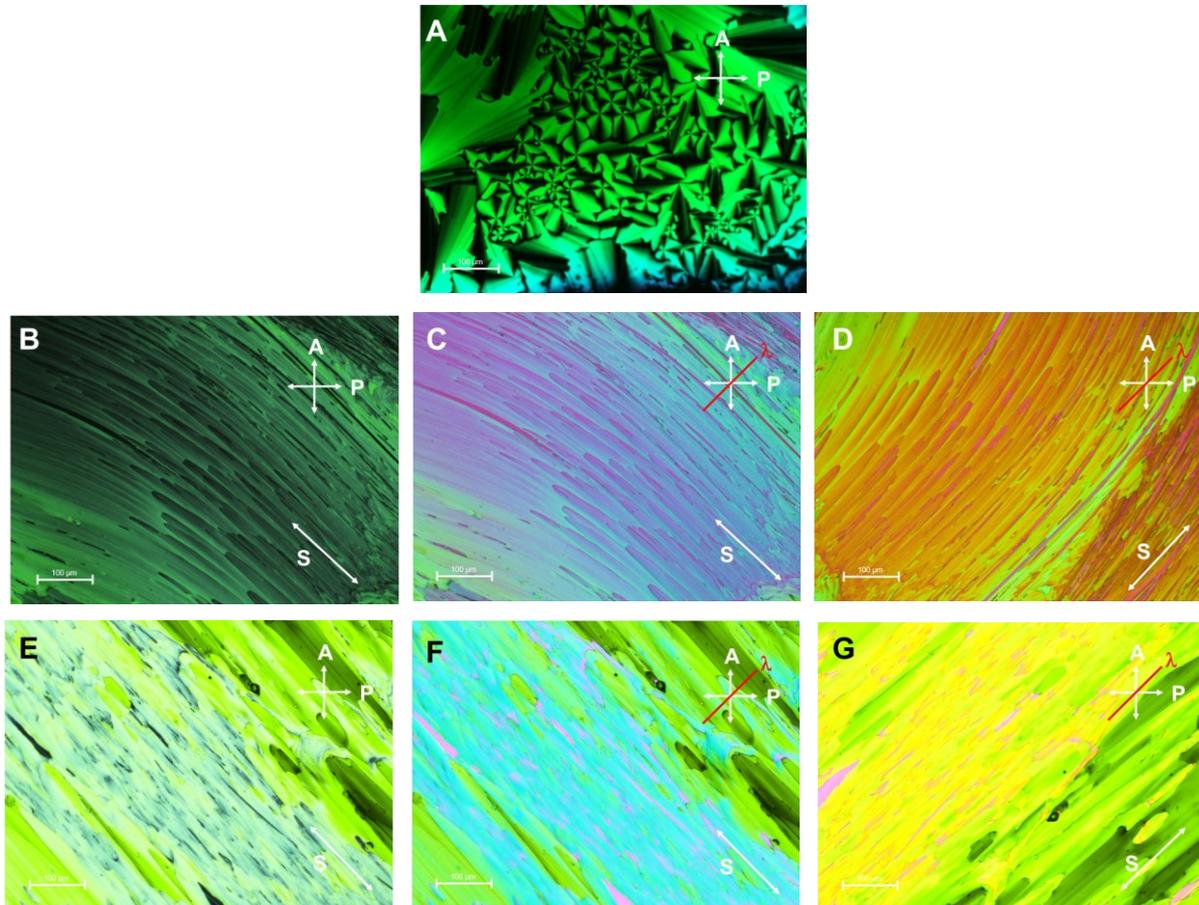


Abbildung 123: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S10**, **S11** und **S12**: Pseudo-fokal konische Textur nach Abkühlen aus der isotropen Phase (A, 150°C), sowie nach Scheren von **S11** (B-D, 150°C) sowie **S12** (E-G, 150°C) ohne (A, B, E) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D, F, G) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).

Auch für die 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** lässt sich kein Übergang in die isotrope Phase beobachten, aber der flüssigkristalline Charakter kann durch das Scheren bei 220°C bestätigt werden.

Im Gegensatz zur Reinverbindung **S13**, bei der nur kleine, bruchstückhaft orientierte Bereiche erhalten werden konnten (Abbildung 124 A-C), bildete sich bei der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** ein nahezu komplett geschlossener, einheitlich orientierter Film (Abbildung 124 D-F). Diese Beobachtungen deuten schon auf eine besondere Strukturbildung der Mischung hin.

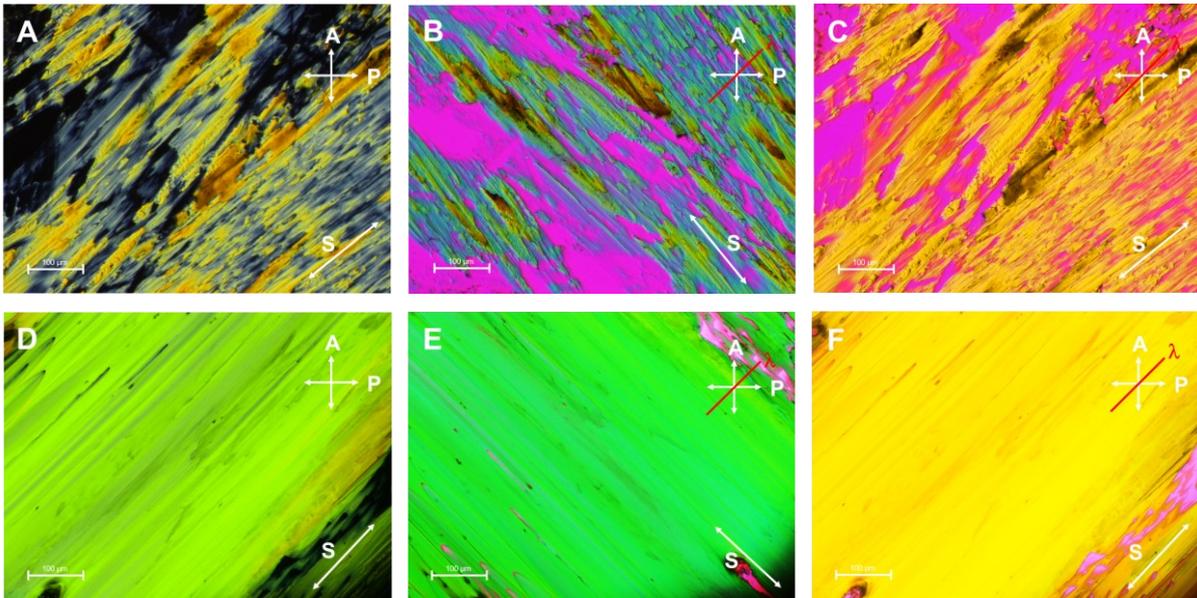
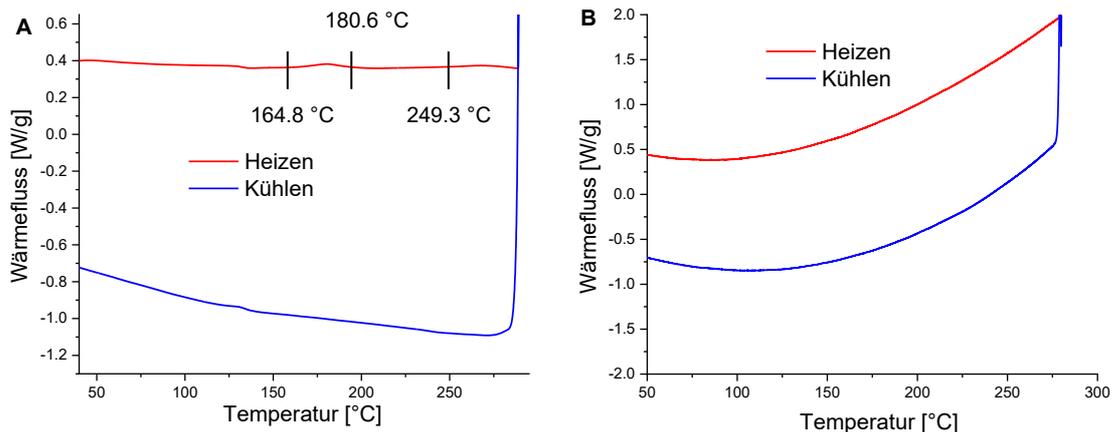


Abbildung 124: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S13** sowie der Mischung von **S13** und **S14**: Bilder der gescherten dünnen Filme der Reinverbindung **S13** (A-C, 180 °C) der Mischung von **S13** und **S14** (D-F, 220 °C) ohne (A, D) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analyser, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).

Die DSC-Kurven der Verbindungen **S10-S13** bestätigen die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie. Lediglich Verbindung **S10** zeigt zwei Übergänge. Die wenig definierten, breiten Signale lassen sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Zielverbindungen als statistische Mischung von vier Regioisomeren entstehen. Die Heiz- und Kühlzyklen der Mesogene **S11-S13** zeigen dagegen keinerlei Phasenübergänge (Abbildung 125).^[351]



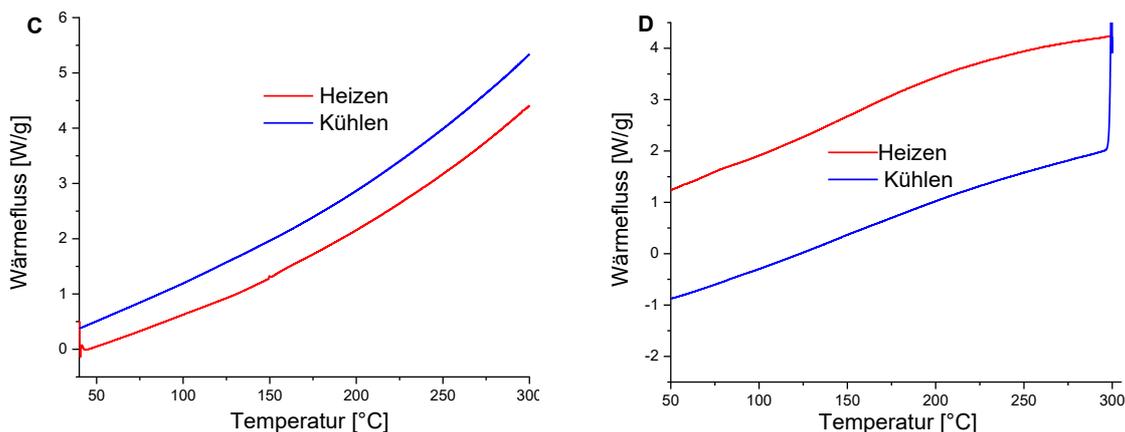


Abbildung 125: DSC-Kurven der Verbindungen **S10-S13** (A-D) mit Kennzeichnung der Übergänge bei **S10** (A).^[351]

Die Röntgendiffraktogramme der extrudierten Fasern der Verbindungen **S10-S13** sind in Abbildung 126, Abbildung 127, Abbildung 129 sowie Abbildung 130 abgebildet. Generell lassen sich in allen Beugungsmustern die typischen Signale orientierter kolumnarer Mesophasen erkennen. Definierte Reflexe entlang des Äquators deuten auf eine zweidimensionale kolumnare Ordnung hin, entlang des Meridians lassen sich der breite Halo (4.2 Å - 4.6 Å), der mit dem mittleren Abstand der aliphatischen Ketten korreliert, sowie, je nach Verbindung, ein starkes oder schwaches Signal für die π - π -Wechselwirkung im Bereich von 3.4 Å - 3.7 Å beobachten.

Die temperaturabhängigen Weitwinkeldiffraktogramme der Verbindung **S10** zeigen, dass unterhalb von 180 °C eine weichkristalline Phase ausgebildet wird. Entlang des Meridians lässt sich eine Vielzahl an nebenmeridionalen Reflexen identifizieren, welche auf eine helikale Anordnung mit einem großen c -Parameter hindeuten (Abbildung 126 A, B). Aufgrund der großen räumlichen Nähe zum Äquator konnten diese jedoch nicht vollständig aufgelöst und somit ausgewertet werden, der c -Parameter liegt jedoch zwischen 200 Å und 300 Å. Diese nebenmeridionalen Reflexe lassen sich jedoch nur beim ersten Heizprozess beobachten, bei nachfolgenden Kühlprozessen wird diese Phase nicht mehr ausgebildet.

Oberhalb von 180 °C hingegen findet eine Phasenumwandlung statt, wobei die äquatorialen Reflexe im Kleinwinkelbereich gemäß einer Col_r -Phase indexiert werden können. Eine Aufspaltung des π - π -Signals über den gesamten Temperaturbereich beweist einen Tilt der Mesogene und deutet auf einen elliptischen Querschnitt der Kolumne hin. Daher ist es naheliegend, dass eine zentrierte rechtwinklige kolumnare Phase vorliegt, für welche die hexagonale Phase über $b_r = a_h$ und $a_r = 2 \cdot a_h \cdot (\sin(60^\circ))$ in Verbindung steht. Auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt diese Col_r -Phase erhalten, ohne erneut meridionale Signale, d. h. eine periodische Ordnung entlang der Kolumne zu entwickeln (Abbildung 126 C, D). Anhand der fehlenden Symmetrie der Reflexe zeigt sich, dass unter einem Signal meist mehrere Reflexe liegen, die entsprechend der Col_r -Phase zugeordnet werden konnten (Abbildung 126 E). Der Neigungswinkel der Moleküle nimmt von 35° (220 °C) auf 27° (25 °C)

ab, der π - π -Abstand sinkt von 3.7 Å auf 3.4 Å. Dies lässt sich damit erklären, dass beim Abkühlen das Volumen der aliphatischen Ketten und der Aromaten unterschiedlich stark sinkt, was in einer Änderung des Neigungswinkels und somit in einer Optimierung der Wechselwirkung sowie der Packung der Mesogene resultiert. Des Weiteren steigen a - und b -Parameter beim Abkühlen von $a = 63.0$ Å, $b = 36.7$ Å (220 °C) auf $a = 66.0$ Å, $b = 39.2$ Å (25 °C), was auf die parallele radiale Packung, d. h. eine Streckung der aliphatischen Ketten bei Raumtemperatur hinweist.^[351]

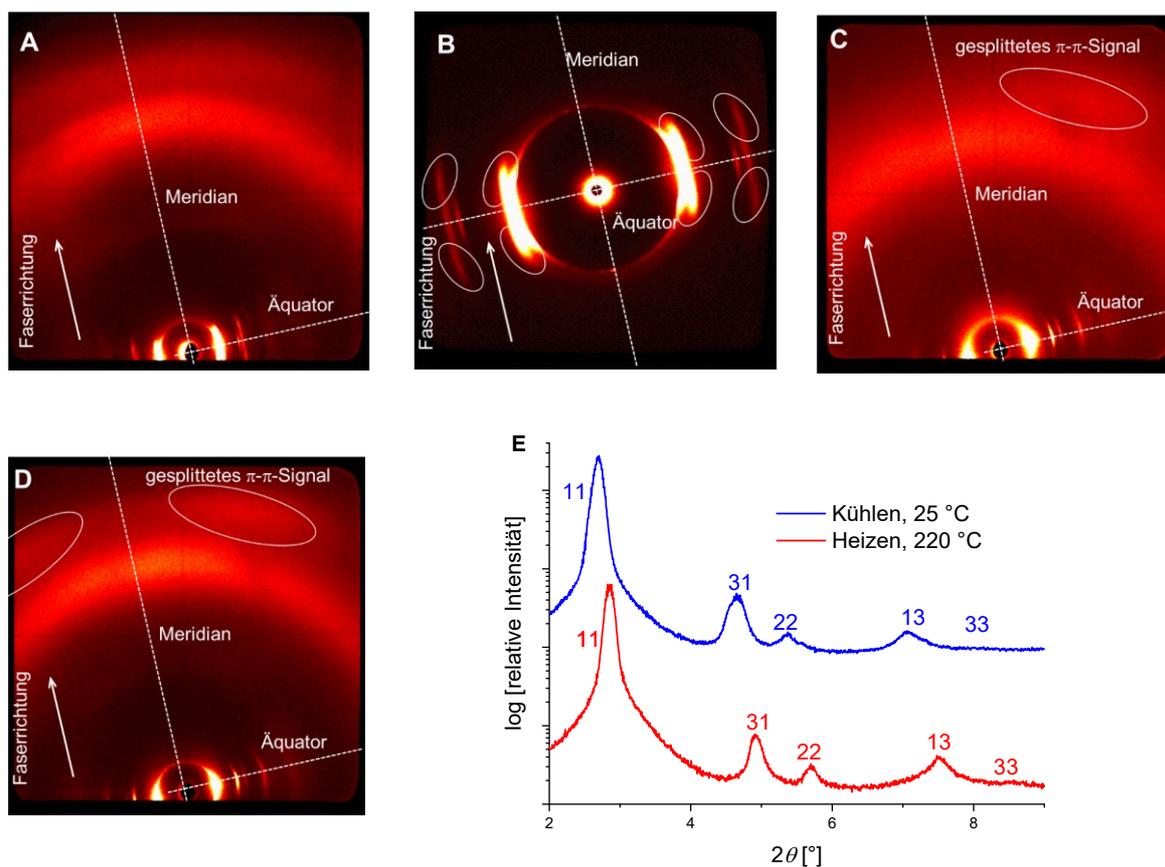


Abbildung 126: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S10**: WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 25 °C (A) sowie SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 25 °C zur besseren Auflösung der nebenmeridionalen Reflexe (B) beim ersten Heizen. WAXS-Diffraktogramme (21 cm) nach Phasenumwandlung in die Col-Phase bei 220 °C (C) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (D). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich der Col-Phase (E).^[351]

Diese Mesogene können als typische diskotische Scheiben mit langen Ketten beschrieben werden, da zwischen den kurzen Armen nahezu kein intrinsischer Freiraum besteht. Entsprechend Kapitel 3.5 beträgt die theoretische Dichte somit bei einer geschätzten Zahl von zwei Mesogenen in einer Elementarzelle mit zwei Spalten ($a = 66.0$ Å, $b = 39.1$ Å, $h = 3.4$ Å) $\rho_{\text{theo}} = 1.16$ g·cm⁻³. Diese berechnete Dichte ist dabei in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten minimalen Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.10$ g·cm⁻³. Die Wiederholungseinheit beträgt somit ein Mesogen pro Spalte.

Die WAXS-Untersuchungen der orientierten Faser der Verbindung **S11** zeigen über einen breiten Temperaturbereich mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich sowie nur zwei Signale entlang des Meridians, was den flüssigkristallinen Charakter der Phase stützt. Die Signale entlang des Äquators lassen sich gemäß einem reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 2$ indexieren, was in Übereinstimmung mit einer hexagonal kolumnaren Phase ist. Erst beim Heizen auf 220 °C findet eine Umwandlung in eine zentrierte Col_h-Phase statt, was sich in einer Aufspaltung des π - π -Signals äußert (Abbildung 127 A, C). Durch die erhöhte Temperatur steigt die Mobilität der Mesogene, was zu einer Neigung der Moleküle um 23° (220 °C) gegenüber der Kolumnenachse führt, wodurch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Phthalocyaninkernen entlang der Kolumne maximiert werden können.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur reduziert sich die Aufspaltung der Signale für den π - π -Abstand und damit die Neigung der Mesogene, bis schließlich ein einziger Reflex auf die Bildung einer kolumnaren Phase ohne Mesogenneigung hinweist. Die äquatorialen Reflexe können dabei gemäß einer hexagonal kolumnaren Phase mit $a = 45.4 \text{ \AA}$ indexiert werden (Abbildung 127 B, C). Die Zellparameter der zentrierten rechtwinkligen Hochtemperaturphase betragen $a = 73.8 \text{ \AA}$ und $b = 42.6 \text{ \AA}$ (220 °C). Da über die funktionelle Beziehung zwischen hexagonaler und zentriert rechtwinkliger Phase der b -Parameter der Col_h-Phase dem a -Parameter der Col_h-Phase entspricht, wird deutlich, dass sich der Kolumnendurchmesser beim Abkühlen vergrößert, was sich mit der Streckung der aliphatischen Ketten erklären lässt. Gleichzeitig verringert sich der mittlere Kettenabstand von 4.6 \AA auf 4.3 \AA als auch der π - π -Abstand von 3.5 \AA auf 3.4 \AA , die Intensität des π - π -Signals steigt deutlich (Abbildung 127 D). Letzteres zeigt, dass die intrakolumnare Ordnung mit abnehmender Temperatur zunimmt.^[351]

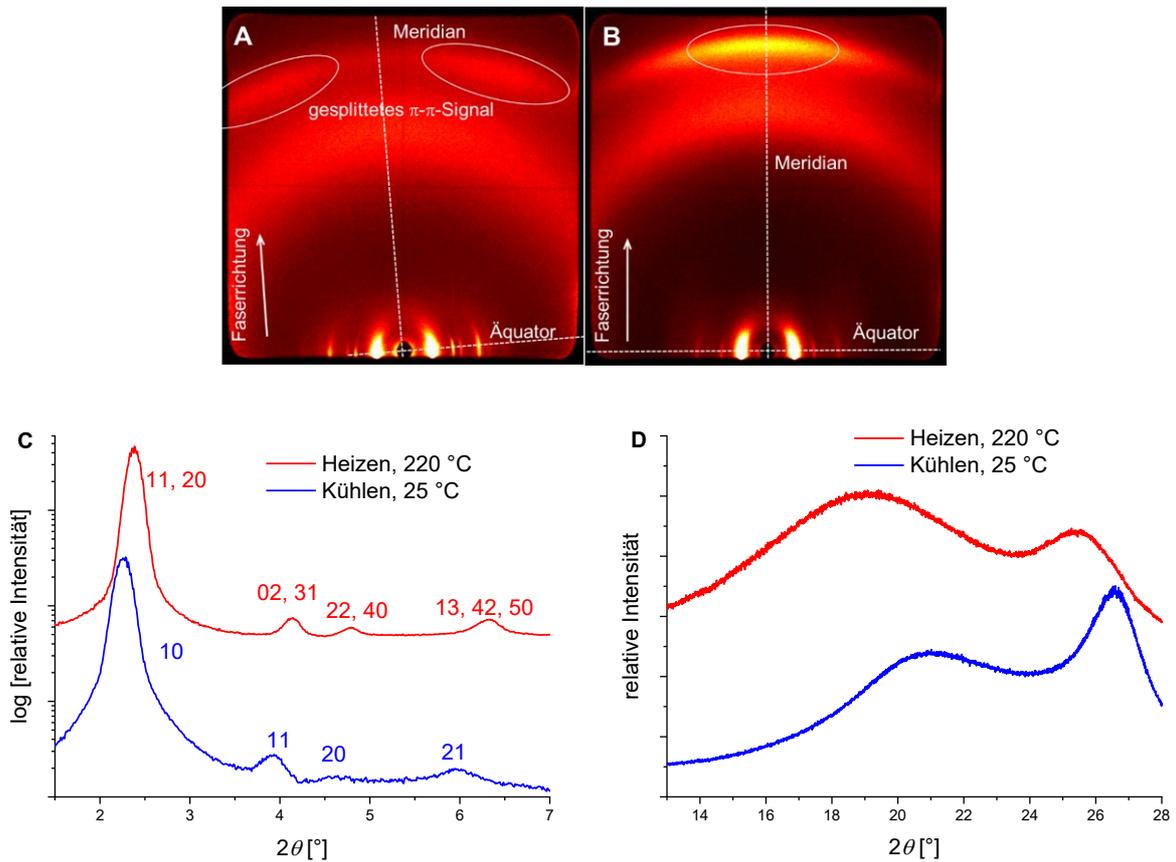


Abbildung 127: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S11**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) bei 220 °C in der Col-Phase (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C in der Col_h-Phase (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (C) sowie entlang des Meridians (D).^[351]

Da es sich auch im Fall von **S11** um ein diskotisches Mesogen mit wenig intrinsischem Freiraum zwischen den formtreuen Armen handelt, ist die plausibelste Selbstorganisation das koplanare Stapeln in der Kolumne. Die Berechnung der Dichte, basierend auf den Röntgendaten bei Raumtemperatur ($a = 45.4 \text{ \AA}$, $h = 3.35 \text{ \AA}$) ergibt einen Wert von $\rho_{\text{theo}} = 0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei einem Mesogen **S11** in der Elementarzelle. Zwar ist die Abweichung zu der, in diesem Fall höheren experimentellen Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, relativ groß, jedoch konnte gezeigt werden, dass diese nach den nachfolgenden Berechnungen der Fehlergrenzen noch im Fehlerbereich liegt.

Entsprechend den folgenden Gleichungen 24 und 25 wurde der Fehler bei der Bestimmung des Volumens und der Dichte aus den Röntgendaten berechnet, woraus letztendlich der Fehlerbereich der Dichte bestimmt wurde.

$$\Delta V = \sin(60^\circ) \cdot (2 \cdot a \cdot c \cdot \Delta(a)) + (a^2 \cdot \Delta(c)) \quad (24)$$

Hierbei stehen a und c für die entsprechenden Zellparameter, wobei $\Delta(a)$ und $\Delta(c)$ einem angenommenen Fehler von 1.1 \AA bzw. 0.1 \AA bei der Auswertung der Röntgendaten entsprechen. Mit Hilfe der Abweichung des Volumens ΔV konnte nun die mögliche

Abweichung der Dichte $\Delta\rho$ bestimmt werden. Hierbei ist M die molare Masse, Z die Anzahl der der Moleküle, N_A die Avogadrokonstante und V das berechnete Volumen der Zelle.

$$\Delta\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V^2} \cdot \Delta V \quad (25)$$

Somit ergibt sich für die theoretische Dichte ein Bereich von $\rho_{\text{theo}} = 0.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 1.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist. Mit Hilfe von *Materials Studio* konnte auf Basis der oben diskutierten Daten ein Modell erstellt werden, wobei die Elementarzelle zur besseren Veranschaulichung der Nanosegregation und der koplanaren Stapelung der Mesogene entlang der kolumnaren Achse auf $c = 33.5 \text{ \AA}$ erweitert wurde. Dabei wurden insgesamt zehn Mesogene übereinandergestapelt und jeweils zwischen 10° und 30° unterschiedlich gegeneinander verdreht. Dies minimiert zum einen die sterischen Wechselwirkungen und zum anderen stört der unregelmäßige Aufbau die Ausbildung einer periodischen Struktur entlang der Kolumne (Helix oder AB-Struktur), für welche es anhand der Röntgendaten keinen Anhaltspunkt gab. Die Geometrieoptimierung dieses Modells lieferte schließlich stark negative, nicht-bindende Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen), was für die Plausibilität dieser Art der Selbstorganisation in der Col_h -Phase spricht. Das Modell ist in Abbildung 128 dargestellt und entspricht einer Momentaufnahme des LC-Zustands.^[351]

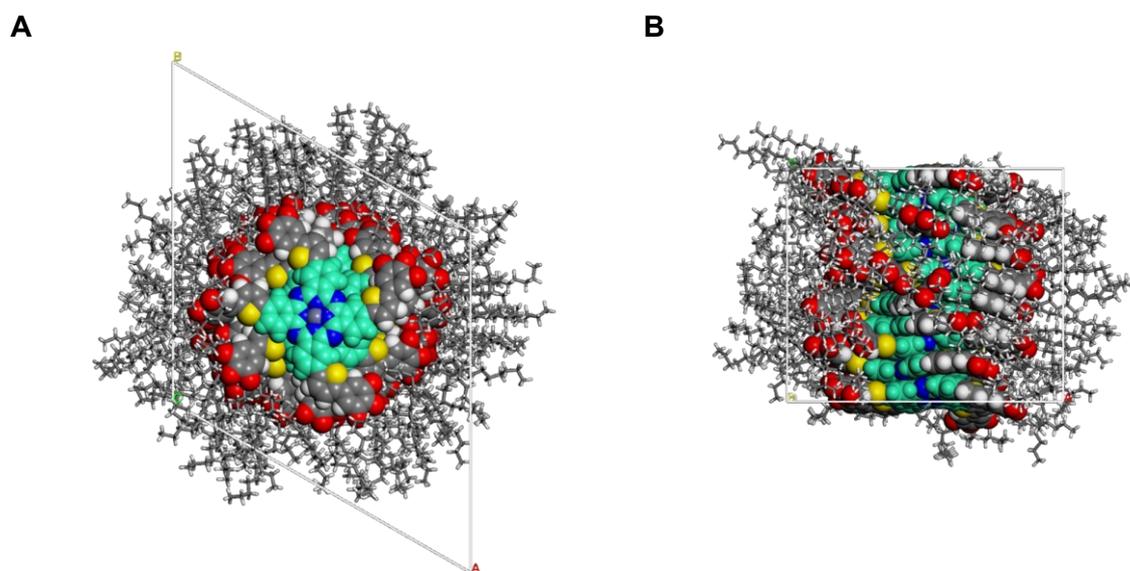


Abbildung 128: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von **S12** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Phthalocyaninkerne wurden in türkis hervorgehoben.^[351]

Die temperaturabhängigen Weitwinkeluntersuchungen einer orientierten Faser der Verbindung **S12** zeigen über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis

250 °C das typische Diffraktogramm eines diskotischen Mesogens mit einem relativ scharfen Signal für den π - π -Abstand und einem breiten Halo entlang des Meridians, sowie mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators.

Die Integration entlang des Äquators zeigt, dass Reflexe im reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 2$ erhalten wurden, die gemäß einer Col_h -Phase indiziert werden können (Abbildung 129 A, B, C).

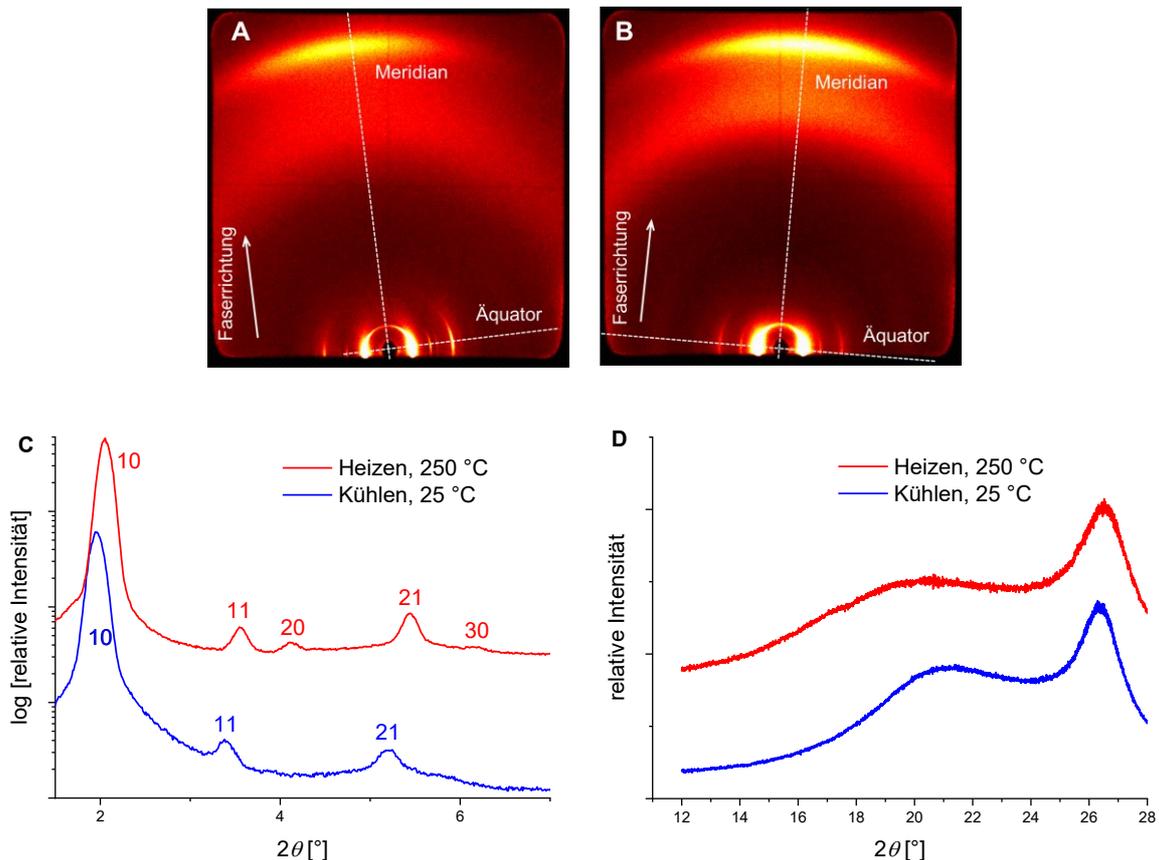


Abbildung 129: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S12**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der Col_h -Phase bei 250 °C (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (C) sowie entlang des Meridians (D).^[351]

Beim Vergleich der integrierten Intensität entlang des Äquators zeigt sich, dass nach Abkühlen auf Raumtemperatur kein 20- und 30-Reflex mehr beobachtet werden kann, was auf eine geringere Positionsordnung der Kolumnen hindeutet (Abbildung 129 C). Zudem steigt der a -Parameter beim Abkühlen von 49.7 Å auf 52.2 Å, was sich auf die Streckung der lateralen aliphatischen Ketten bei niedrigeren Temperaturen zurückführen lässt. Entlang des Meridians lässt sich der breite Halo dem mittleren Kettenabstand zuordnen, wobei dieser nur eine geringe Veränderung von 4.3 Å (250 °C) auf 4.2 Å (25 °C) erfährt. Das zweite meridionale Signal, welches dem π - π -Abstand entspricht, ist über den gesamten Temperaturbereich ähnlich stark ausgeprägt, es kommt zu keiner Veränderung des Abstands der Phthalocyaninkerne von 3.4 Å (Abbildung 129 D). Diese Beobachtung deutet zusammen mit dem starken π - π -Signal darauf hin, dass auch bei hohen Temperaturen von 250 °C die hohe

intrakolumnare Ordnung trotz der erhöhten Mobilität der Sternmesogene nahezu unverändert bleibt.

Für ein einzelnes Mesogen in einer Elementarzelle ($a = 52.2 \text{ \AA}$, $h = 3.38 \text{ \AA}$) sollte entsprechend Kapitel 3.5 die theoretische Dichte $\rho_{\text{theo}} = 0.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei einer koplanaren Stapelung betragen. Falls sich jedoch zwei Mesogene entsprechend des Dimeren-Modells in einer höheren Elementarzelle propellerartig anordnen, würde eine Dichte von $1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erhalten werden ($a = 52.2$, $h = 4.34 \text{ \AA}$). Die experimentell erhaltene Dichte beträgt jedoch $\rho_{\text{exp}} = 1.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, der maximale theoretische Fehler $\Delta\rho_{\text{theo}}$, der ebenfalls über die Fehlerfortpflanzung gemäß den Gleichungen 24 und 25 bestimmt wurde, beträgt für ein Mesogen $0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. für zwei Mesogene $0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die experimentelle sowie die theoretische Dichte stimmen somit weder für ein Modell mit einem noch mit zwei Mesogenen in der Elementarzelle überein. Da Sternmesogene mit nur kurzen Armen klassisch koplanar stapeln, jene mit langen Armen doppelhelikal (siehe stilbenoide Sterne), ist **S12** möglicherweise ein intermediärer Fall, bei dem beim Versuch den intrinsischen Freiraum optimal zu füllen, beide Packungen umgesetzt werden. Folglich könnte die Selbstorganisation mit Hilfe eines Gemischs der beiden Modelle erklärt werden. Vorstellbar wäre, dass die doppelhelikale Anordnung von Dimeren von Regionen koplanar gestapelter Mesogenen unterbrochen wird. Das gänzliche Fehlen von diffusen nebenmeridionalen Reflexen, die eine dreidimensionale Periodizität entlang der Kolumne anzeigen, spricht dabei zusätzlich für dieses ambivalente Modell, da somit nur sehr kurze korrelierte Teilabschnitte erhalten werden.^[351]

Die Röntgendiffraktogramme (WAXS) der Verbindung **S13** nach Extrusion zeigen, dass erst bei der Messung bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ äquatoriale Reflexe im Kleinwinkelbereich beobachtet werden, die gemäß einer Col_h -Phase indiziert werden können (Abbildung 130 B, D). Unterhalb dieser Temperatur, nach Extrusion bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$, können nur sehr breite, unstrukturierte Röntgenpattern beobachtet werden (Abbildung 130 A, D). Offenbar bildet sich zunächst nach der Isolierung der Mesogene nach der Synthese eine amorphe Phase aus, die sich erst bei höherer Temperatur, d. h. bei einer erhöhten Mobilität der Mesogene in die geordnete flüssigkristalline Struktur umwandelt. Die hexagonal kolumnare Ordnung bleibt dann größtenteils nach Abkühlen bestehen (Abbildung 130 C, D), der a -Parameter beträgt 61.2 \AA ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

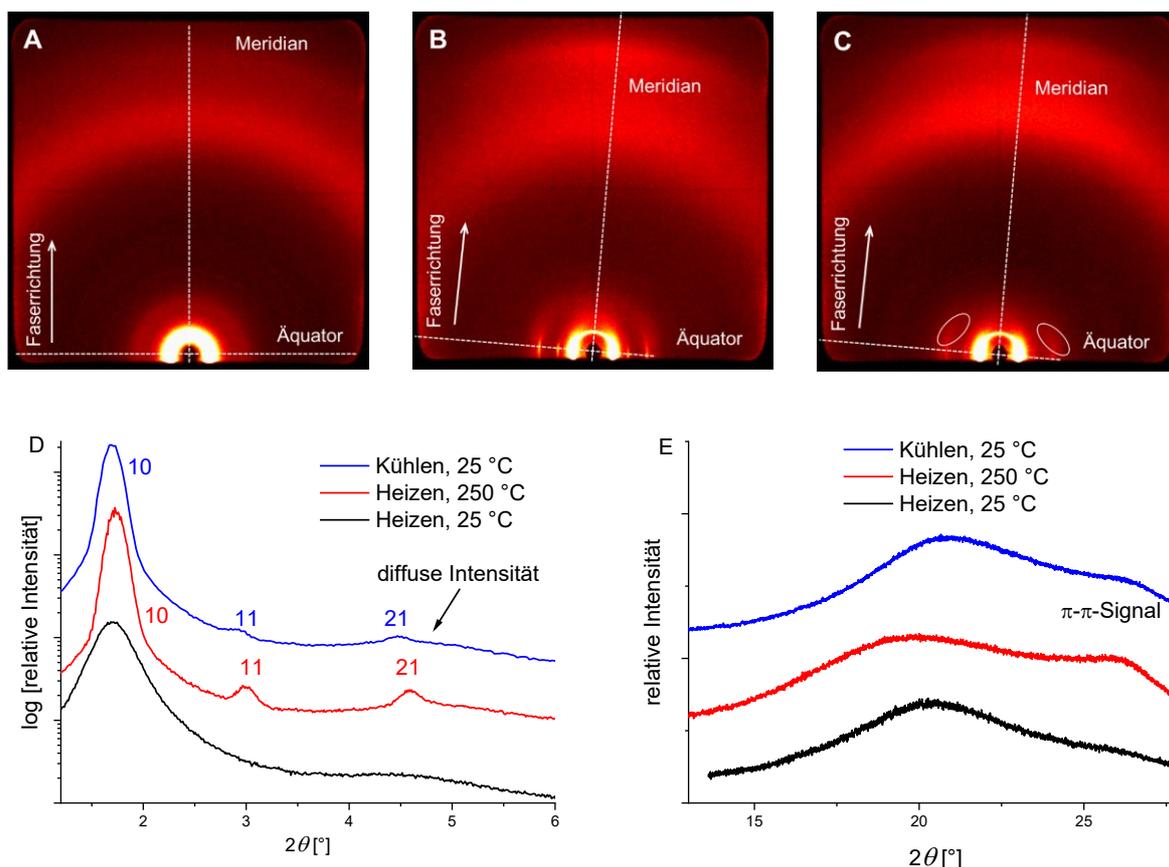


Abbildung 130: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S13**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase direkt nach Extrusion bei 25 °C (A) sowie der Col_h-Phase bei 250 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C mit Kennzeichnung der diffusen nebenmeridionalen Signale (C, weiße Ellipsen). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (D) sowie entlang des Meridians (E).^[351]

Ein deutliches Indiz für die höhere Ordnung nach Erhitzen auf 250 °C ist die deutlich steigende Intensität des π - π -Signal entlang des Meridians (Abbildung 130 E). Während der π - π -Abstand beim Abkühlen konstant bei 3.4 Å bleibt, sinkt der mittlere Kettenabstand, der dem breiten Halo entspricht, von 4.5 Å auf 4.3 Å.

Die mittels der Auftriebsmethode bestimmte experimentelle Dichte beträgt $\rho_{\text{exp}} = 1.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Damit füllen zwei Mesogene bei Raumtemperatur ein kolumnares Teilstück von $a = 61.2 \text{ Å}$ und $h = 3.9 \text{ Å}$. Eine koplanare Stapelung ist wegen der geringen Höhe ausgeschlossen, da in diesem Fall der Abstand zwischen zwei Molekülen nur 1.95 Å betragen würde, was entscheidend geringer als der typische Van-der-Waals-Abstand von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen wäre. Das plausibelste Modell der Selbstorganisation beruht auf der propellerartigen Verzahnung von zwei Mesogenen, wodurch der große intrinsische Freiraum zwischen den Armen bereits teilweise gefüllt wird.^[52] Solche Dimere erreichen nachfolgend eine dichte Packung in einer Helix. Tatsächlich zeigt die Integration entlang des Äquators der Col_h-Phase bei Raumtemperatur ein breites diffuses Signal (Abbildung 130 C, D), welches auf eine dreidimensionale Periodizität mit kurzer Korrelationslänge hindeutet.^[280] Aufgrund der Überlagerung des Signals durch den 21-Reflex konnte die Länge der Wiederholungseinheit jedoch nicht exakt bestimmt werden. Des Weiteren lässt sich mit diesem Dimerenmodell auch

das sehr schwache und diffuse π - π -Signal erklären. Die Höhe der Zelle wurde zudem entlang der Kolumnenrichtung auf $c = 39.0 \text{ \AA}$ erweitert, und es wurde angenommen, dass dies der Ganghöhe einer kompletten Helix entspricht. Mit diesen Daten wurde ein Modell mit Hilfe von *Materials Studio* erstellt ($a = 61.2 \text{ \AA}$, $c = 39.0 \text{ \AA}$), welches die intrinsische Freiraumfüllung zwischen den konjugierten Armen sowie die Nanosegregation der Aromaten und der lateralen Ketten darstellt. Hierzu wurde zunächst ein Dimer aufgebaut, welches kopiert, um $360^\circ / 10 = 36^\circ$ rotiert und um $39 \text{ \AA} / 10 = 3.9 \text{ \AA}$ entlang der c -Achse verschoben wurde, eine komplette Helix besteht somit aus zehn Dimeren. Die Geometrieoptimierung liefert stark negative nicht-bindende Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen), welche die Plausibilität des Modells verstärken. (Abbildung 131).^[351]

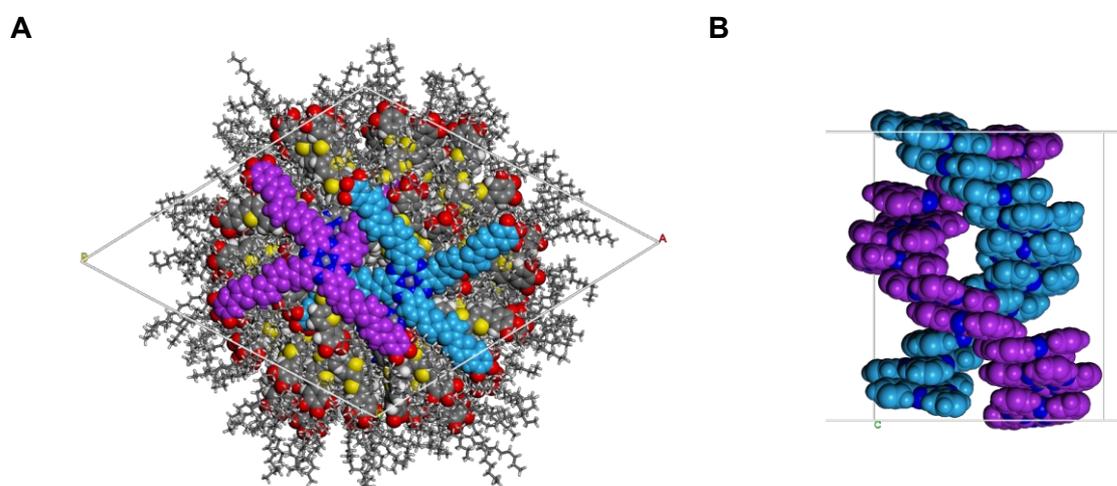


Abbildung 131: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von **S13** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Aromaten der obersten Phthalocyanine sind farbig hervorgehoben. In (B) sind lediglich die Phthalocyaninkerne dargestellt und gemäß der Zugehörigkeit zum jeweiligen helikalen Strang zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix eingefärbt.^[351]

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Parameter der Verbindungen **S10-S13** bei höheren Temperaturen sowie nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Tabelle 6: Übersicht über die temperaturabhängigen a - und b -Parameter sowie die π - π - und mittleren Kettenabstände von **S10**, **S11**, **S12** und **S13**.

| | Phase | Temperatur [°C] | a -, b -Parameter [Å] | $d_{\pi-\pi}$ [Å] | d_{Halo} [Å] |
|------------|----------------|-----------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| S10 | Col_r | 220 | 63.0, 36.7 | 3.7 | 4.7 |
| | Col_r | 25 | 66.0, 39.2 | 3.4 | 4.3 |
| S11 | Col_r | 220 | 76.6, 42.5 | 3.5 | 4.6 |
| | Col_h | 25 | 45.4 | 3.4 | 4.3 |
| S12 | Col_h | 250 | 50.1 | 3.4 | 4.3 |
| | Col_h | 25 | 52.2 | 3.4 | 4.2 |
| S13 | Col_h | 250 | 59.4 | 3.4 | 4.5 |
| | Col_h | 25 | 61.2 | 3.4 | 4.3 |

Beim Vergleich der π - π - sowie der mittleren Kettenabstände zeigt sich, dass diese beim Abkühlen entweder konstant bleiben oder geringfügig abnehmen. Dies lässt sich mit der verringerten Mobilität der Mesogene bei niedrigeren Temperaturen sowie einer Zunahme der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erklären, wodurch der Abstand zwischen den Phthalocyaninen sinkt.^[340]

Anhand von Modellen der Einzelmoleküle konnte gezeigt werden, dass der Durchmesser der Mesogene durch Verlängerung um ein Thiophen um ca. 7 Å wächst. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Änderung des experimentellen Kolumnendurchmessers der Mesogene **S10**, **S11** und **S12**, der auch sukzessive um 6 Å - 7 Å steigt (Vergleich der *a*-Parameter bei **S11** und **S12**, *b*-Parameter bei **S10**). Im Fall von **S13** hingegen wächst der *a*-Parameter um 9 Å. Dieser deutliche Anstieg des Kolumnendurchmessers ist ein weiteres Indiz, welches die doppelhelikale Selbstorganisation von Dimeren unterstützt. Dies wird auch durch die experimentelle Dichte bestätigt, welche für alle Sterne in Tabelle 7 zusammengefasst ist. Während allerdings bei **S11** und **S13** die experimentellen und theoretischen Dichten in guter Übereinstimmung sind, bzw. im berechneten Fehlerbereich liegen, weichen diese im Fall von **S12** stark ab, unabhängig davon, ob die theoretische Dichte von einem oder zwei Mesogenen in einer Elementarzelle berechnet wurde (Tabelle 7).^[351]

Tabelle 7: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von **S11-S13** sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene *Z* in einer Zelle mit der Höhe *h* bei Raumtemperatur.

| | $\rho_{\text{theo}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]^{\text{[a, b]}}$ | $\rho_{\text{exp}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ | <i>Z</i> ^[a] | <i>h</i> [Å] ^[a] |
|------------|--|---|-------------------------|-----------------------------|
| S11 | 0.95 ± 0.08 | 1.02 | 1 | 3.4 |
| S12 | 0.78 ± 0.07 | 1.03 | 1 | 3.4 |
| S12 | 1.22 ± 0.05 | 1.03 | 2 | 4.3 |
| S13 | 1.07 ± 0.05 | 1.07 | 2 | 3.9 |

[a]: Höhe *h* einer Elementarzelle die von *Z* Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [b]: Bei der Berechnung des Fehlerbereiches der theoretischen Dichte wurde ein Fehler von $\Delta a = 1.1 \text{ \AA}$ für **S11**, für **S12** und **S13** ein Fehler von $\Delta a = 1.0 \text{ \AA}$ angenommen. Der angenommene Fehler von $\Delta c = 0.1 \text{ \AA}$.

Während es sich bei **S11** um einen typischen Diskoten mit koplanarer Stapelung und wenig Freiraum zwischen den Armen handelt, besitzt das Mesogen **S13** zu viel intrinsischen Freiraum, was zur beschriebenen Dimerenbildung führt, wodurch sich zwei Mesogene in einem Teilstück befinden. Das Mesogen **S12** liegt bezüglich des intrinsischen Freiraums der von formtreuen Armen eingeschlossen wird, zwischen **S11** und **S13**, weshalb eine Mischung aus Monomeren und Dimeren entlang der Kolumne eine plausible Beschreibung der Selbstorganisation wäre. Die gemittelte Dichte ergibt $1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und somit könnte etwa die eine Hälfte des Materials aus Monomeren, die andere Hälfte aus Dimeren bestehen. Die Röntgenstreuung gibt allerdings keinen Aufschluss darüber, wie diese in der Mesophase verteilt sind.

Durch Zumischen der sterisch überfrachteten Verbindung **S14** zu **S13** wurde nun getestet, ob sich die Dimerenformation durch eine alternative Form der Freiraumfüllung, nämlich durch den Klick-Prozess, analog zu den stilbenbasierten Sternen unterdrücken lässt.^[280, 282, 343]

Direkt nach Extrusion bei 180 °C wurden nur amorphe Phasen mit sehr breiten Reflexen erhalten, erst bei einer erhöhten Mobilität der Mesogene bei 220 °C konnten bei allen Mischungen (40 mol%, 50 mol%, 59 mol% an **S14**) Reflexe entlang des Äquators beobachtet und gemäß einer Col_h-Phase indiziert werden.

Diese höhere Ordnung blieb auch nach dem Abkühlen bestehen. Abbildung 132 stellt die Röntgenuntersuchungen unterschiedlicher Mischungen nach Abkühlen von 220 °C auf 25 °C dar. In der Reinverbindung **S13** können nur der 10-, 11- sowie der 21-Reflex identifiziert werden, bei den Mischungen (40 mol%, 50 mol% und 59 mol% an **S14**) hingegen tritt zusätzlich der 20-Reflex auf (Abbildung 132, G). Während sich die Mischungen mit 40 mol% sowie 50 mol% **S14** gut orientieren lassen (Abbildung 132 B, C), sowie insbesondere im Fall der 1 : 1-Mischung ein starkes Signal für die π - π -Wechselwirkung erhalten wurde, führt ein Überschuss der fullerensubstituierten Verbindung **S14** (59 mol%) nahezu vollständig zum Verlust der Orientierung (Abbildung 131 D). Dies lässt sich damit begründen, dass ein Überschuss an **S14** die koplanare π - π -Stapelung stört und unterbricht, da die zusätzlichen Fulleren nicht mehr alle im intrinsischen Freiraum zwischen den formtreuen Armen von **S13** Platz finden. Ein Unterschuss von **S14** (40 mol%) resultiert in einer geringeren intrakolumnaren Ordnung, was durch das schwächere π - π -Signal im Vergleich mit der 1 : 1-Mischung deutlich wird (Abbildung 132 F). Das Diffraktogramm der Reinverbindung **S14** hingegen zeigt über den gesamten gemessenen Temperaturbereich nur eine amorphe Phase (Abbildung 132 E). Entlang des Meridians lässt sich zudem der breite Halo beobachten, der mit dem mittleren Abstand der nahezu isotrop verteilten Ketten korreliert.^[351]

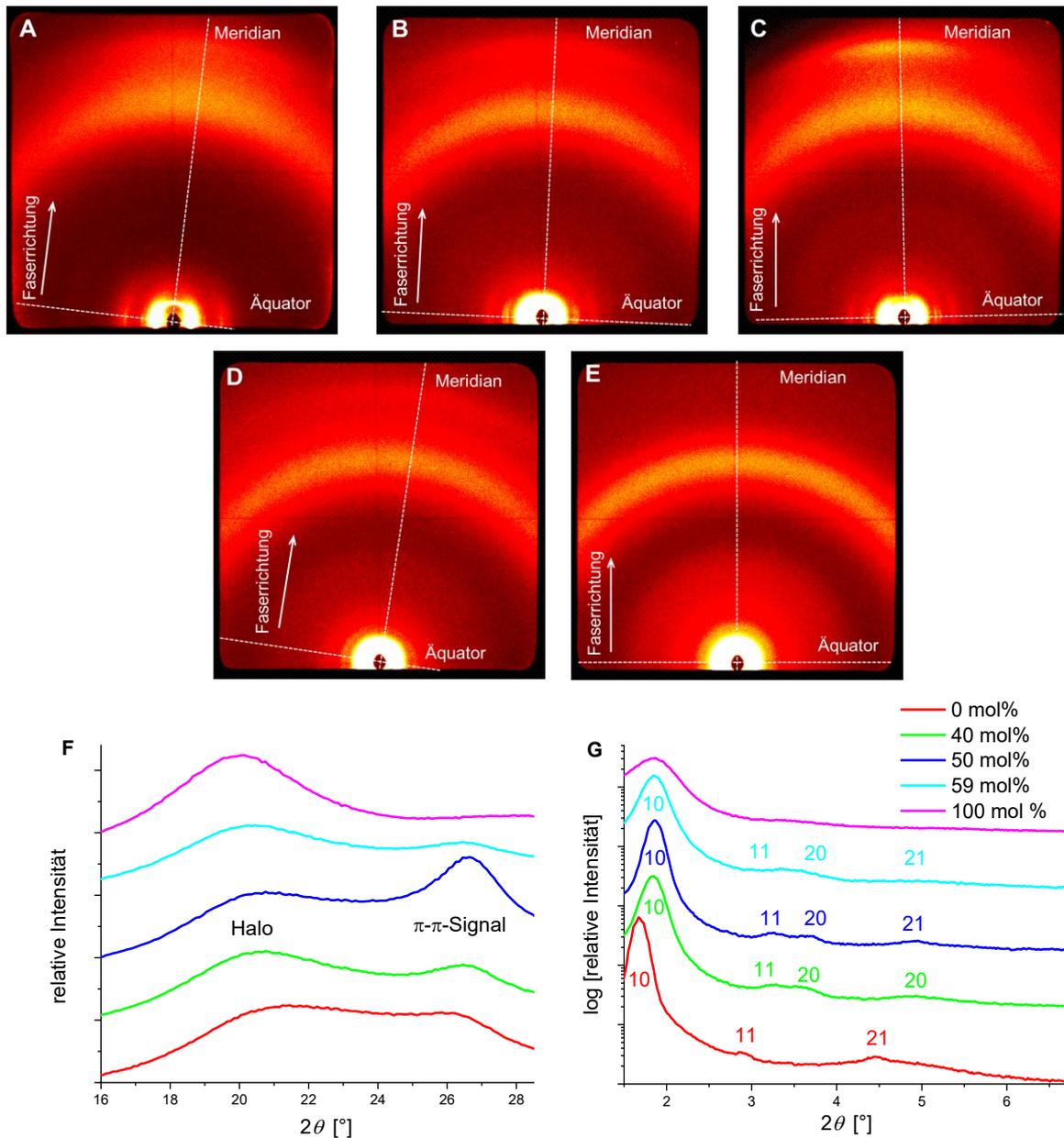


Abbildung 132: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente nach Abkühlen bei 25 °C der Mischungen von **S13** und **S14** mit Angabe des Anteils an **S14** in mol%: WAXS-Diffraktogramme 0 mol% (A), 40 mol% (B), 50 mol% (C) 59 mol% (D) sowie 100 mol% (E) **S14**. Vergleich der integrierten Intensitäten entlang des Meridians (F) sowie des Äquators (G). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei hohen Temperaturen von 220 °C in der fluiden Phase, analog zu den Stilbensternen, der Klick-Prozess stattfindet, bei der die Fullerene den intrinsischen Freiraum von **S13** füllen und koplanare π -gestapelte Aggregate von **S13** und **S14** ausgebildet werden. Diese hexagonale kolumnare Ordnung wird beim Abkühlen eingefroren. Das stärkste Signal für den π - π -Abstand lässt sich im Fall der 1 : 1-Mischung identifizieren, sowohl ein Überschuss als auch ein Unterschuss von **S14** führen zu einer Abschwächung dieses meridionalen Signals und somit zu einer Verringerung der intrakolumnaren Ordnung (Abbildung 132 F), wobei jedoch die Mischung mit einem Unterschuss von **S14** noch gut orientiert werden kann. Hieraus lässt sich schließen, dass die 1 : 1-Mischung die höchste

intrakolumnare Ordnung besitzt, allerdings können im Gegensatz zu den Stilbensternen keine nebenmeridionalen Reflexe, die auf eine dreidimensionale Periodizität hindeuten, detektiert werden. Der a -Parameter der 1 : 1-Mischung beträgt 54.7 Å (25 °C). Dieser nimmt somit im Vergleich zur Reinverbindung **S13** um mehr als 6 Å ab. Zusammen mit dem starken π - π -Signal beweist dies, dass nun keine dimerenartige Selbstorganisation, sondern eine koplanare Stapelung der Mesogene vorliegt, bei der die Phthalocyanine im Zentrum der Kolumne fixiert sind und der intrinsische Freiraum der konjugierten Arme von den Fullerenen gefüllt wird. Das starke Signal entlang des Meridians entspricht dabei einem π - π -Abstand von 3.35 Å, es stapeln also in 6.7 Å je ein Molekül **S13** und **S14**. Entsprechend Kapitel 3.5 ergibt sich mit Hilfe der aus den Röntgendaten erhaltenen Werten ($a = 54.7$ Å, $h = 3.35$ Å) eine theoretische Dichte von $\rho_{\text{theo}} = 1.14 \pm 0.06$ g·cm⁻³, was in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte von 1.18 g·cm⁻³ ist. Die plausibelste Art der Selbstorganisation ist dabei eine helikale Anordnung der Fullerene, hierauf deutet der Unterschied des Durchmesser des Fulleren von 10.3 Å und die Höhe von zwei Mesogenen ($h = 6.7$ Å) hin, da somit die Fullerene nicht direkt übereinander stapeln können. Aufgrund von Symmetrieüberlegungen sollte somit eine Vierfachhelix der Fullerene ausgebildet werden. Mit Hilfe von *Materials Studio* wurde ein Modell basierend auf sieben Dimeren ($a = 54.7$ Å, $c = 46.2$ Å) erstellt, welche um 13° gegeneinander verdreht wurden. Die Geometrieoptimierung liefert negative elektrostatische sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, was das Modell plausibilisiert (Abbildung 133). Die Stabilisierung pro Molekül beträgt -199 kcal/mol (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) und -683 kcal/mol (elektrostatische Wechselwirkungen), wobei letztere in erster Linie durch die Wechselwirkung des Zn²⁺ sowie den Stickstoffatomen zustande kommt. Werden nur die Van-der-Waals-Wechselwirkungen betrachtet, so entspricht die Stabilisierung pro Mesogen in etwa der Energie von zwei C-C-Einzelbindungen, was ebenfalls für dieses Modell spricht.

Das Resultat der Modellierung ist eine dreifach nanosegregierte Donor-Akzeptor-Struktur, bei der die π - π -gestapelten Phthalocyanine im Zentrum der Kolumne von einer Vierfachhelix der Fullerene fixiert sind (Abbildung 133). Der intrinsische Freiraum zwischen den Armen wird dabei von den sterisch anspruchsvollen Fullerenen sowie von den nanosegregierten aliphatischen Ketten gefüllt. Zusätzlich deutet das Modell darauf hin, dass sich die Fullerene unterschiedlicher Kolumnen berühren können, weshalb die Ausbildung eines dreidimensionalen Fullerenetzwerkes möglich ist.^[126] Da die Korrelationslänge entlang der c -Achse, welche sich aus dem π - π -Signal entsprechend Kapitel 3.3 berechnen lässt, nur 26.9 Å beträgt, sind somit nur acht Moleküle in einer Kolumne korreliert. Hierdurch lässt sich auch erklären, weshalb keine diffusen nebenmeridionalen Signale beobachtet werden, da somit nur sehr kurze, helikale kolumnare Teilstücke ausgebildet werden. Zudem wird anhand des Modells deutlich, dass die Fullerenhelix deformiert ist, was ebenfalls eine Erklärung für das Fehlen dieser nebenmeridionalen Signale ist. Im Vergleich zu den Stilbensternen, bei denen ein phenolischer Ester vorliegt, handelt es sich in diesem Fall um einen Oxymethyl-Linker,

welcher zusätzliche konformative Freiheit durch die CH₂-Gruppe besitzt, und damit eine einfachere sowie stärkere Translation der Fullerene ermöglicht.^[351]

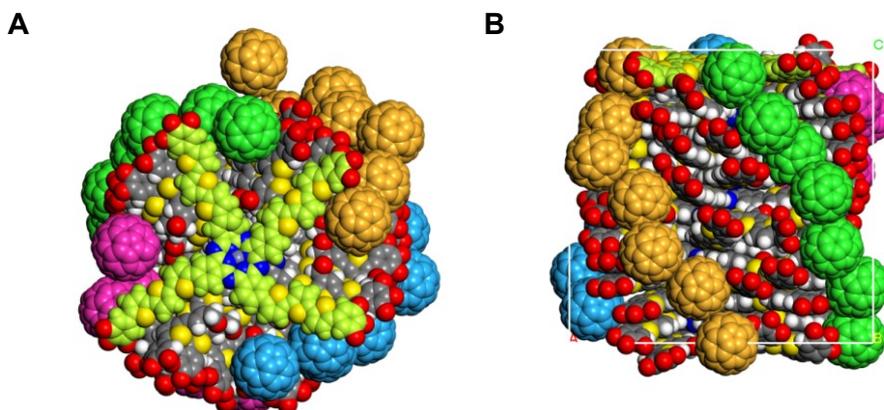


Abbildung 133: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Das oberste Phthalocyanin wurde in hellgrün hervorgehoben. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten verzichtet.^[351]

6.3.2 Photophysikalische Eigenschaften der Oligo(thiophen)sterne^[351]

Die Nanostruktur der Mischung aus **S13** und **S14** ist besonders vielversprechend für photovoltaische Anwendungen. Damit sind die photophysikalischen Untersuchungen der Verbindungen **S10-S14** von hohem Interesse. Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 134 A zusammengefasst.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **S10-S14** können als eine Superposition der einzelnen molekularen Bestandteile angesehen werden (Abbildung 134 A). Die Absorptionsbanden der Thiophene befinden sich dabei bei 356 nm (**S11**), 379 nm (**S12**), 418 nm (**S13**) sowie 405 nm (**S14**), die Maxima der Q-Banden bei 688 nm (**S10**), 710 nm (**S11**), 715 nm (**S12**), 717 nm (**S13**) sowie 725 nm (**S14**).

Nur im Fall von **S10** kann die Soret-Bande bei 362 nm identifiziert werden, bei den restlichen Mesogenen wird diese von der Absorption der Oligo(thiophene) überlagert. Das sterisch überfrachtete Molekül **S14** besitzt zusätzlich dazu die charakteristischen Absorptionsbanden der Fullerene bei 253 nm sowie 323 nm.

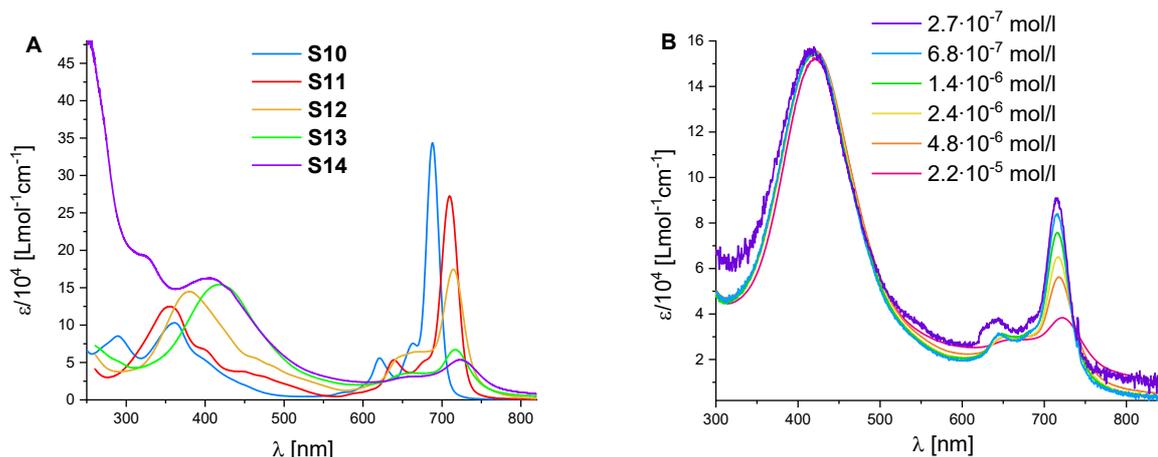


Abbildung 134: UV-Vis-Spektren von **S10** (blau), **S11** (rot), **S12** (orange), **S13** (grün), **S14** (lila) in THF (A). Konzentrationsabhängige Untersuchungen von **S13** in THF (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“.

Die bathochrome Verschiebung der Thiophenbanden ist vergleichbar mit der Absorption reiner Oligo(thiophene) mit 3, 4 bzw. 5 Wiederholungseinheiten.^[352] Aufgrund des wachsenden delokalisierten π -Systems findet eine zunehmende Rotverschiebung als Funktion der Armlänge statt.^[345] Interessanterweise kann aufgrund der Funktionalisierung des mittleren Thiophens in **S14** eine hypsochrome Verschiebung der Thiophenabsorption im Vergleich mit **S13** um 13 nm beobachtet werden.^[351]

Auch die Q-Bande, die dem π - π^* -Übergang des Phthalocyaninkerns entspricht, erfährt eine bathochrome Verschiebung von 688 nm (**S10**) auf 725 nm (**S14**). Dies zeigt deutlich, dass sich der Phthalocyaninkern und die Oligo(thiophen)-Arme wechselseitig beeinflussen.

Der Einfluss der unterschiedlichen Armlängen wird insbesondere im Hinblick auf die Intensität der Q-Bande deutlich, diese sinkt mit steigender Konjugationslänge. Während die Integration der Fläche im Bereich von 600 nm - 850 nm für die Mesogene **S10-S12** nahezu konstant bleibt, sinkt diese auf ca. 60 % dieses Wertes für **S13**. Dies deutet darauf hin, dass im Fall von **S10-S12** das Übergangsdipolmoment nahezu konstant bleibt, wobei die Abnahme des Integrals bei **S13** auf eine Änderung des Übergangsdipolmoments hinweist. Solch eine Änderung kann auf die Wechselwirkung von Molekülen in einem Aggregat hindeuten. Daher wurde die Absorption dieser Verbindung konzentrationsabhängig untersucht (Abbildung 134 B). Es wird deutlich, dass mit steigender Konzentration die Intensität der Q-Bande sinkt, was die oben beschriebene Beobachtung im Vergleich mit den anderen Mesogenen erklärt.^[177] Auch bei der geringsten Konzentration ($2.7 \cdot 10^{-7}$ mol/l) tritt anscheinend noch Aggregation auf, da die Intensität der Q-Bande weiter ansteigt. Auf eine weitere Verringerung der Konzentration wurde jedoch aufgrund des zunehmend schlechter werdenden Signal-Rausch-Verhältnisses verzichtet. Die zunehmende Verdünnung resultiert auch in einem schwachen hypsochromen Shift von 722 nm auf 715 nm, was der Lage des Absorptionsmaximums von **S12** entspricht. Dies deutet daraufhin, dass im Fall von **S12** die effektive Konjugationslänge erreicht wurde.^[345]

In Abbildung 135 sind die, auf die Q-Banden normierten Absorptionsspektren der Verbindungen **S11-S13** sowie die der 1 : 1-Mischung von **S14** und **S13** im dünnen Film im Bereich von 600 - 800 nm abgebildet. Hierbei wurden die mit durchgezogenen Linien dargestellten Spektren direkt nach Präparation des Filmes aufgenommen (Abbildung 135 A), die gestrichelten wurden nach fünfminütigem Tempern bei 220 °C erhalten (Abbildung 135 B). Alle Spektren zeigen die typische Verbreiterung von Festkörperspektren,^[346] wobei die Maxima der Mesogene, außer das von **S12**, im Bereich von 736 nm, also der Q-Bande der Phthalocyaninkerne liegen. Zusätzlich kann direkt nach der Präparation noch eine hypsochrom verschobene Bande bei 650 nm beobachtet werden, die im Fall von **S11** und der Mischung sehr schwach und bei **S12** stärker ausgeprägt ist. Nach dem Erhitzen auf 220 °C kann insbesondere im Fall der 1 : 1-Mischung sowie der Verbindung **S11** ein starker Anstieg der Intensität dieser Bande bei 650 nm beobachtet werden, diese Bande stellt nun das Maximum dar. Die Röntgendaten sowie das Modell der Selbstorganisation bei Raumtemperatur von **S11** sowie der 1 : 1-Mischung bestätigen, dass koplanare Stapelungen der Mesogene vorliegen, die hypsochrom verschobene Bande deutet somit auf die bevorzugte Bildung von *H*-ähnlichen Aggregaten hin.^[347] Bei den Verbindungen **S12** und **S13** hingegen sind beide Banden nach Tempern etwa gleich intensiv. Im Fall von **S13** liegt entsprechend der Auswertung der Röntgendaten eine doppelhelikale Anordnung von Dimeren vor, bei der eine enge koplanare Stapelung der Mesogene kaum möglich ist. Dieses Ergebnis wird durch die Resultate der Absorptionsspektren im dünnen Film bestätigt, da hier die Bildung von *H*-ähnlichen Aggregaten weniger stark ausgeprägt ist. Auch im Fall von **S12**, bei der wohl eine Mischung von Monomeren und Dimeren entlang der Kolumne vorliegt, sind die Resultate der Messungen an dünnen Filmen in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die 1 : 1-Mischung den mit Abstand stärksten Anstieg der hypsochrom verschobenen, den *H*-ähnlichen Aggregaten zugeordneten Bande verzeichnet, was das Modell des Klick-Prozesses und die Fixierung der Phthalocyaninkerne im Zentrum der Kolumne festigt.^[351]

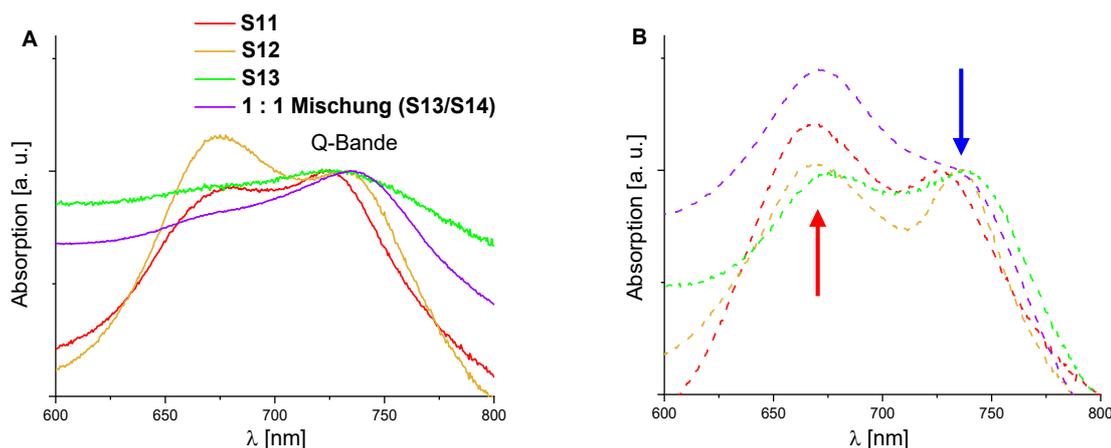


Abbildung 135: Festkörper UV-Vis-Spektren von **S11** (rot), **S12** (orange) **S13** (grün) und der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** (lila) vor (durchgezogene Linien, A) und nach Tempern (gestrichelte Linien, B) mit Kennzeichnung des Anstiegs der hypsochrom verschobenen Bande (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“.

Die Fluoreszenzspektren der Mesogene **S10-S14** zeigen, dass die Fluoreszenz der üblich stark emittierenden Arme nahezu ausgelöscht ist, was auf einen effizienten Energietransfer der Arme auf den Phthalocyaninkern hindeutet (Abbildung 136 A). Im Gegensatz zu den Stilbensternen, bei denen die Emission der Kerne vom kleinsten zum größten Mesogen zunimmt, ist hier eine Verringerung der Intensität der Fluoreszenz zu beobachten. Ein Vergleich mit der Fluoreszenz der Arme **69b-d** mit einem (b), zwei (c) und drei (d) Thiophenen zeigt, dass sich dies mit der Abnahme der Emissionsintensität mit steigender Armlänge erklären lassen könnte (Abbildung 136 B). Die Absorptionsspektren der Arme hingegen zeigen die erwartete bathochrome Verschiebung sowie die Intensitätszunahme mit steigender Anzahl an Thiophenen (Abbildung 136 C). Die zunehmende Armlänge resultiert im Fall von **S13** aber auch noch bei sehr niedrigen Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l in Aggregatbildung.^[350, 353] Dies trägt sicherlich ebenfalls zur effizienten Fluoreszenzlöschung bei **S13** bei. Im Fall von **S14** ist auch die Fluoreszenz der Phthalocyaninkerne nahezu vollständig ausgelöscht, was auf einen kaskadenartigen Energietransfer der konjugierten Arme auf den ZnPc-Kern und von dort auf die Fullerenakzeptoren hindeutet. Im dünnen Film hingegen ist die Fluoreszenz der 1 : 1-Mischung von **S14** und **S13** vollständig ausgelöscht, somit kann auf eine ständige räumliche Nähe der Fullerene und der Phthalocyanine geschlossen werden.

Ein solcher Antenneneffekt wäre insbesondere für die Anwendung in Photovoltaikmaterialien von großer Bedeutung. Falls die 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** homöotrop orientiert werden kann, wäre dieses Material ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in der organischen Photovoltaik.^[351]

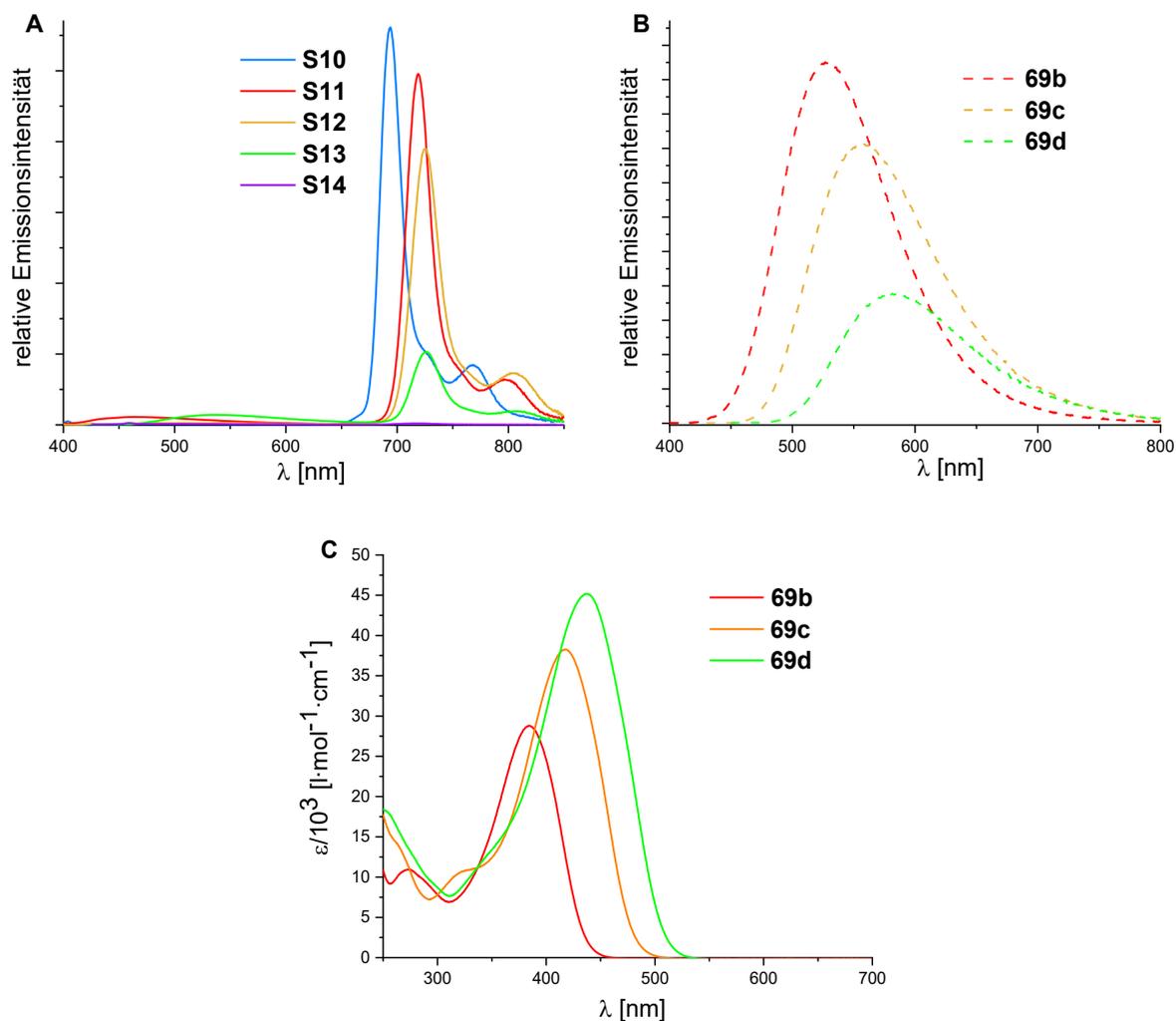


Abbildung 136: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von **S10** (blau, $c = 1.2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 361$ nm), **S11** (rot, $c = 2.4 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 356$ nm), **S12** (orange, $c = 3.2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 379$ nm), **S13** (grün, $c = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 418$ nm) und **S14** (lila, $c = 2.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 405$ nm) in THF (A). Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von **69b** (rot, $c = 8.9 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 385$ nm), **69c** (orange, $c = 7.9 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 418$ nm) und **69d** (grün, $c = 6.8 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{EX}} = 437$ nm) in THF (B). UV-Vis-Spektren von **69b** (rot), **69c** (orange) und **69d** (grün) (C).^[351]

6.4 Untersuchungen der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen

6.4.1 Thermotrope Eigenschaften der Oligo(thiophen)ethenylsterne

Da in der Literatur^[354] gezeigt wurde, dass dreiarmlige Sterne mit Oligo(thiophen)ethenyl-Einheiten interessante thermotrope Eigenschaften aufweisen, wurden die Verbindungen **S15-S18** synthetisiert (Abbildung 137). Interessant ist hierbei, inwiefern die flexible Doppelbindung sowie der zusätzliche Freiraum Einfluss auf die thermotropen Eigenschaften im Vergleich mit den reinen Thiophensternen **S10-S13** hat.

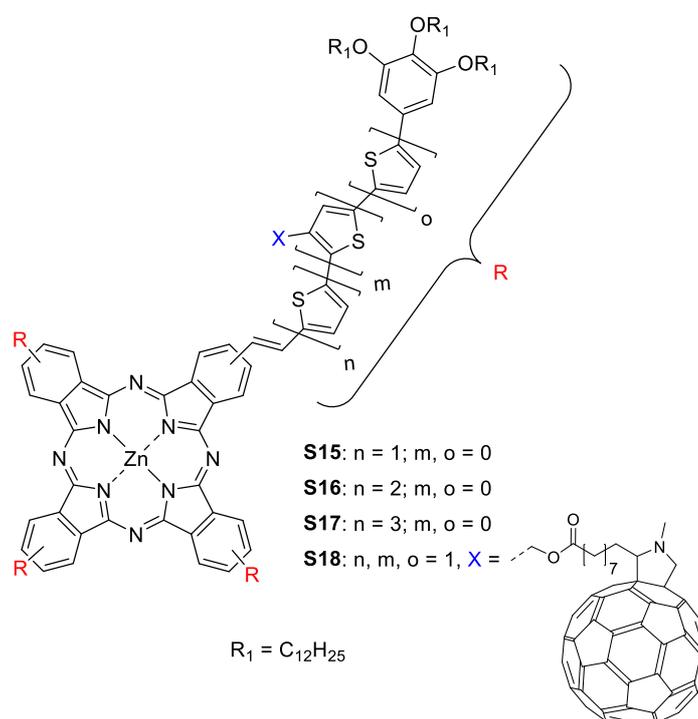


Abbildung 137: Übersicht über die Zielmoleküle **S15-S18**.

Mittels polarisationsmikroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass keine der untersuchten Substanzen in die isotrope Phase klärt und sich diese lediglich oberhalb von 350 °C zersetzen. Durch Scheren bei 150 °C (**S15**) bzw. bei 250 °C (**S16**, **S17**) konnten doppelbrechende Bereiche generiert werden, welche die fluide, flüssigkristalline Natur der Mesogene bestätigen (Abbildung 138 A, D, G). Verbindung **S18** hingegen ist über den gesamten Temperaturbereich ein amorpher Feststoff. Der optisch negative Charakter unter Annahme von kolumnaren Phasen konnte durch Einführen eines λ -Kompensators bestätigt werden (Abbildung 138 B, C, E, F, H, I). Aufgrund der Farbigkeit und der starken Absorption der Substanzen erscheinen insbesondere die Verbindungen **S16** und **S17** im Fall der Addition der Doppelbrechung eher grün als blau.

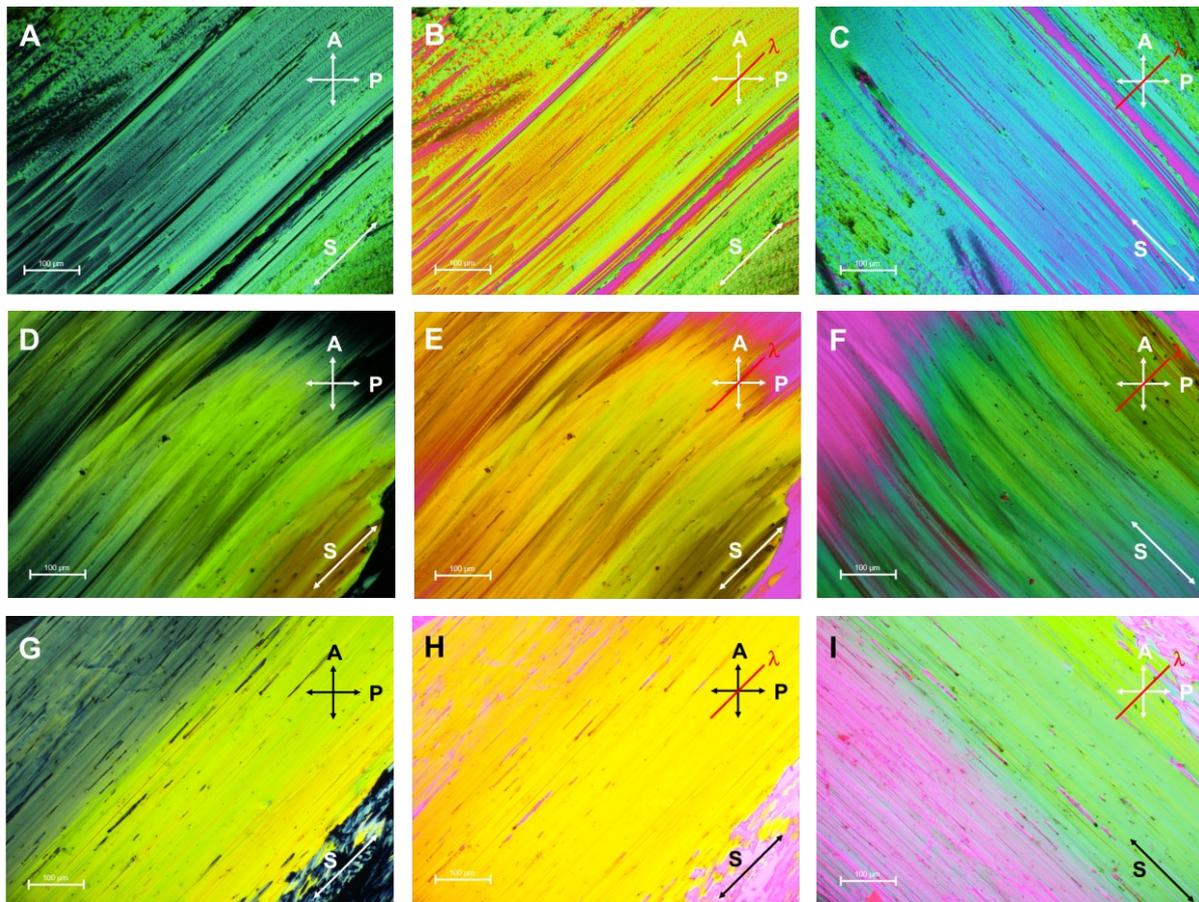


Abbildung 138: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von **S15**, **S16** und **S17**: Bilder der gescherten dünnen Filme der Verbindung **S15** (A-C, 150 °C), **S16** (D-F, 250 °C), **S17** (G-H, 250 °C) ohne (A, D, G) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F, H, I) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).

Die Abwesenheit von Phasenübergängen konnte auch mittels DSC-Messungen bestätigt werden (Abbildung 139 A, B, C).

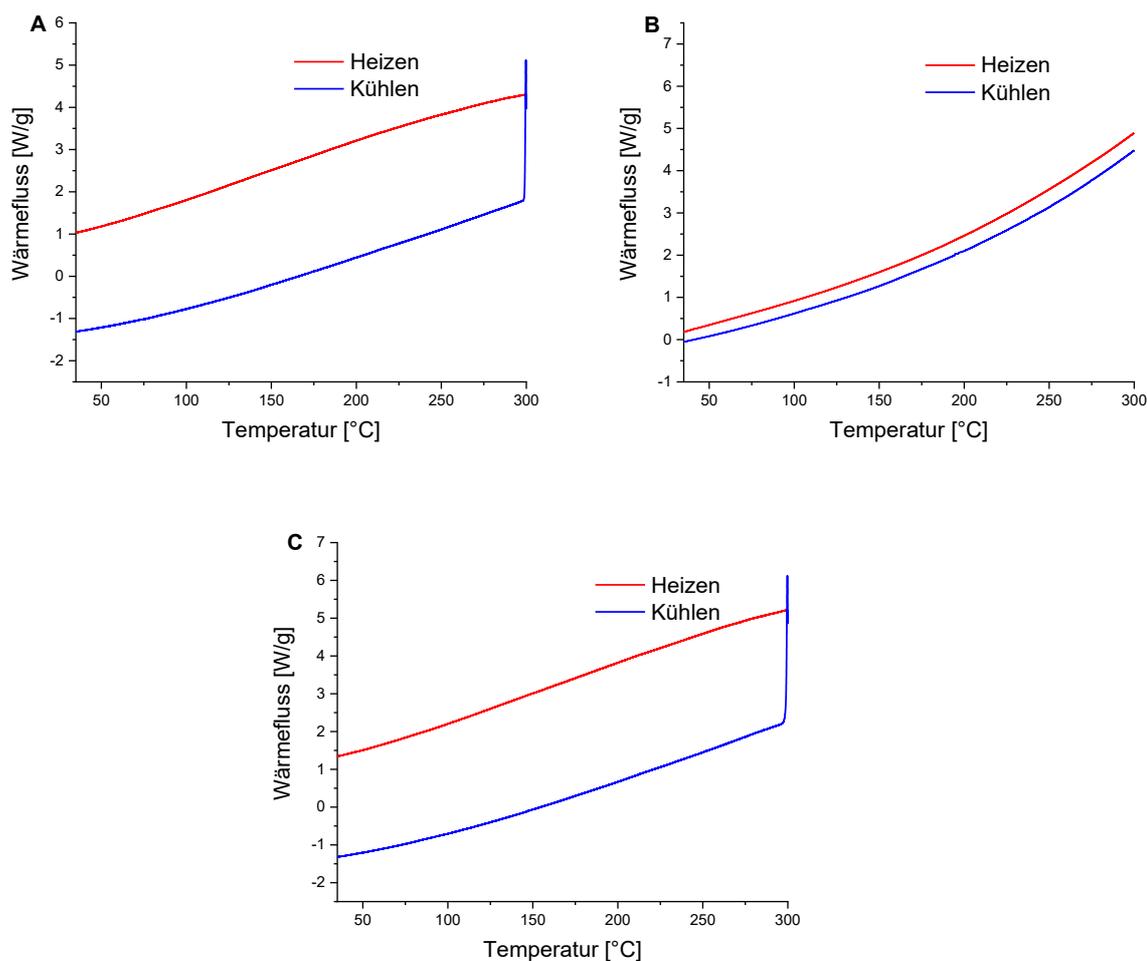


Abbildung 139: DSC-Kurven der Verbindungen **S15** (A), **S16** (B) und **S17** (C).

Die temperaturabhängigen Weitwinkelröntgenuntersuchungen (WAXS 21) einer frisch extrudierten Faser von Verbindung **S15** zeigen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich die typischen Diffraktogramme eines scheibenförmigen Moleküls (Abbildung 140, A, B). Aufgrund der kompakten Form mit wenig Freiraum zwischen den konjugierten Armen ähnelt dieses Molekül eher einem klassischen Diskoten, woraufhin auch das starke π - π -Signal entlang des Meridians, welches sich neben dem breiten Halo der Ketten identifizieren lässt, hindeutet (Abbildung 140 A, B, D). Die Signale im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators können dabei gemäß einer zweidimensional hexagonal kolumnaren Ordnung indiziert werden (Abbildung 140 C).

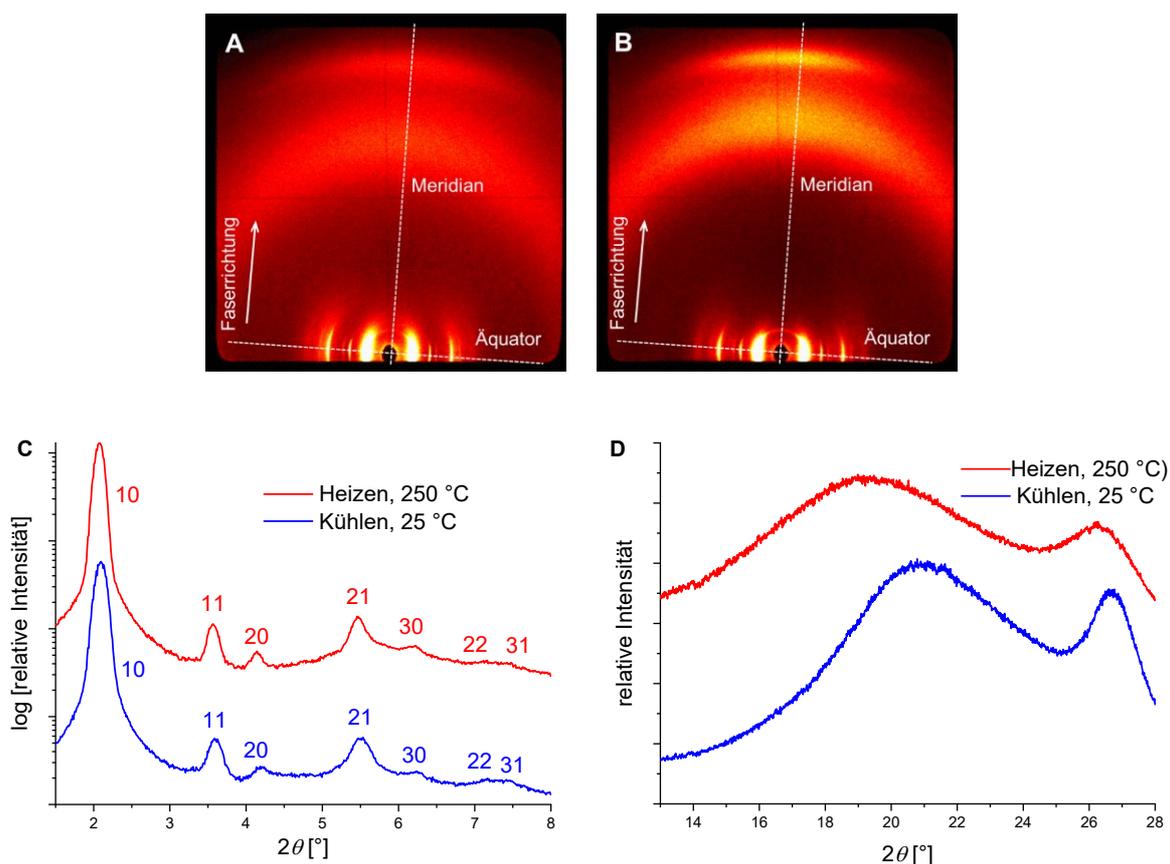


Abbildung 140: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S15**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der Col_h-Phase bei 250 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (C) sowie entlang des Meridians (D).

Die Vielzahl an scharfen Reflexen entlang des Äquators deutet auf eine hohe Positionsordnung der Kolumnen hin, wobei sich zwischen der Hochtemperaturphase bei 250 °C sowie nach Abkühlen nahezu keine Unterschiede erkennen lassen, der *a*-Parameter sinkt von 49.5 Å (250 °C) auf 48.1 Å (25 °C) (Abbildung 140, C). Das π - π -Signal hingegen ist bei 250 °C deutlich diffuser und weniger intensiv. Bemerkenswert ist der sehr kleine π - π -Abstand von nur 3.3 Å bei Raumtemperatur, der sich auch bei 250 °C nur wenig auf 3.4 Å vergrößert. Dabei steigt der mittlere Abstand der aliphatischen Ketten von 4.5 Å auf 4.7 Å. Dies bestätigt auch frühere Beobachtungen, dass sich die mobilen Ketten mit steigender Temperatur wesentlich mehr ausdehnen als die aromatischen Bausteine.^[340] Interessanterweise wird im Gegensatz zu Verbindung **S11**, die sich von **S15** nur durch das Fehlen einer *E*-Doppelbindung zwischen dem Phthalocyaninkern und dem Thiophen unterscheidet, auch bei höheren Temperaturen keine rechtwinklige Phase ausgebildet, die Col_h-Phase bleibt über den gesamten gemessenen Bereich bestehen. Zusammen mit dem kleinen π - π -Abstand deutet dies darauf hin, dass die Doppelbindung eine höhere Flexibilität ermöglicht, wodurch eine andere Art der Packung der Mesogene ermöglicht wird.

Aufgrund der scheibenförmigen Grundstruktur und des intensiven Weitwinkelreflexes wird von einer koplanaren Stapelung der Mesogene ausgegangen. Mit Hilfe der erhaltenen Parameter der Röntgenmessungen ($a = 48.1$ Å, $h = 3.3$ Å) konnte, entsprechend Kapitel 3.5, eine

theoretische Dichte von $\rho_{\text{theo}} = 0.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ berechnet werden, wobei hier angenommen wurde, dass sich ein Mesogen in einer solchen Elementarzelle befindet. Mit Hilfe der Gleichungen 24 und 25 (Kapitel 6.3.1) konnte, unter der Annahme, dass die Ungenauigkeit bei der Auswertung des a -Parameters 1.5 \AA beträgt, ein maximaler Fehler der theoretischen Dichte von $\Delta\rho_{\text{theo}} = \pm 0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ berechnet werden. Die experimentell bestimmte Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt im Fehlerbereich und ist somit noch in Übereinstimmung mit der berechneten Dichte. Diese relativ große Abweichung könnte damit erklärt werden, dass eventuell bei der Messung der experimentellen Dichte kleine Silica-Partikel im Faden vorhanden waren, wodurch ein höherer Wert bestimmt wurde. Zwar ergeben sich Ungenauigkeiten bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme und somit auch bei der Berechnung der theoretischen Dichte, jedoch deuten die aus dem Röntgendiffraktogramm erhaltenen Werte sowie das starke Signal für die π - π -Wechselwirkung eindeutig darauf hin, dass sich ein Molekül in einer Elementarzelle befindet. Auf Basis der Daten wurde ein Modell der Selbstorganisation in der hexagonal kolumnaren Phase erstellt, wobei die Höhe der Zelle zur Veranschaulichung der Nanosegregation und Raumfüllung auf $c = 26.6 \text{ \AA}$ und somit acht Moleküle erweitert wurde. Die Mesogene wurden dabei um $20^\circ - 40^\circ$ gegenüber dem unteren bzw. oberen Molekül senkrecht zur Kolumnenachse verdreht, was die Ausbildung einer helikalen oder einer AB-Struktur verhindern soll, da es hierfür im Röntgendiffraktogramm keine Hinweise gibt. Zudem führt dies zur Minimierung der sterischen Wechselwirkungen. Die Geometrieoptimierung des Modells lieferte große negative nicht-bindende Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen), was zusätzlich die Plausibilität und Stabilität dieser Struktur bestätigt (Abbildung 141).

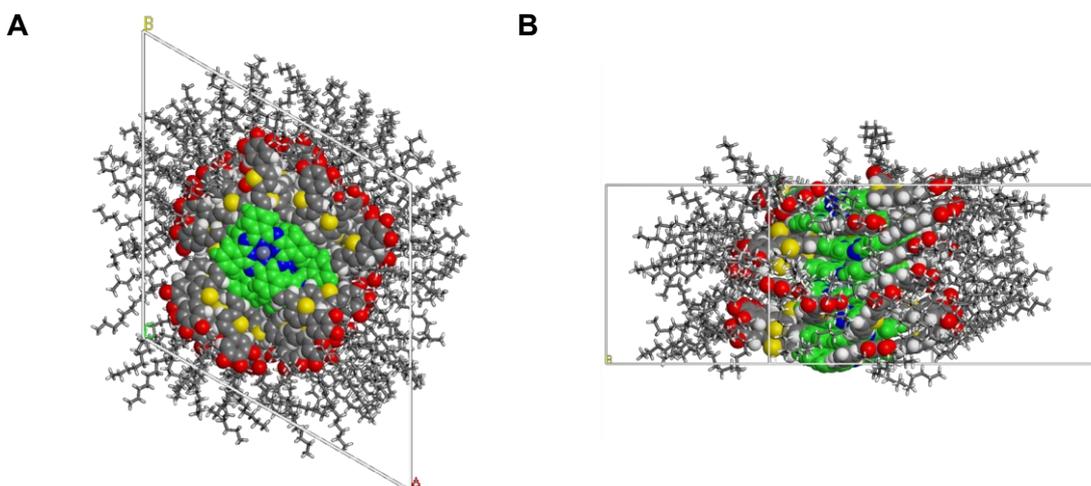


Abbildung 141: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der Verbindung **S15** bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Kerne der Phthalocyanine wurden in grün hervorgehoben.

Nach Extrusion konnten bei den Weitwinkelröntgenuntersuchungen (WAXS 21) der Verbindung **S16** bei Raumtemperatur nur sehr breite Reflexe, die auf eine amorphe Phase

hindeuten, beobachtet werden (Abbildung 142 A). Erst beim Heizen auf 220 °C lassen sich scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators identifizieren, wobei auf dem Meridian neben dem Halo nur ein sehr schwaches π - π -Signal detektiert werden kann.

Die äquatorialen Reflexe entsprechen einem reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 2$, die in Übereinstimmung mit einer zweidimensional hexagonal kolumnaren Ordnung der Kolumnen sind (Abbildung 142 B, D). Somit findet erst bei erhöhter Mobilität der Mesogene bei 220 °C eine Selbstorganisation in die hochgeordnete flüssigkristalline Phase statt, die Col_h -Phase bleibt zudem nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten (Abbildung 142 C). Der a -Parameter verändert sich nur leicht von 55.0 Å (250 °C) auf 54.4 Å (25 °C). Während in der Hochtemperaturphase neben dem 10- noch der 11- und der starke 21-Reflex identifiziert werden können, ist nach Abkühlen der 11-Reflex ausgelöscht, auch der 21-Reflex zeigt eine starke Verbreiterung sowie verringerte Intensität (Abbildung 142 D). Dies deutet auf die abnehmende Ordnung der Phase mit sinkender Temperatur hin. Das Signal für den π - π -Abstand wird auch erst bei 220 °C, als sehr schwache und diffuse Weitwinkelintensität, identifiziert. Dies entspricht einem Abstand von 3.4 Å bei 220 °C und sinkt beim Abkühlen auf Raumtemperatur auf 3.3 Å (Abbildung 142 E).

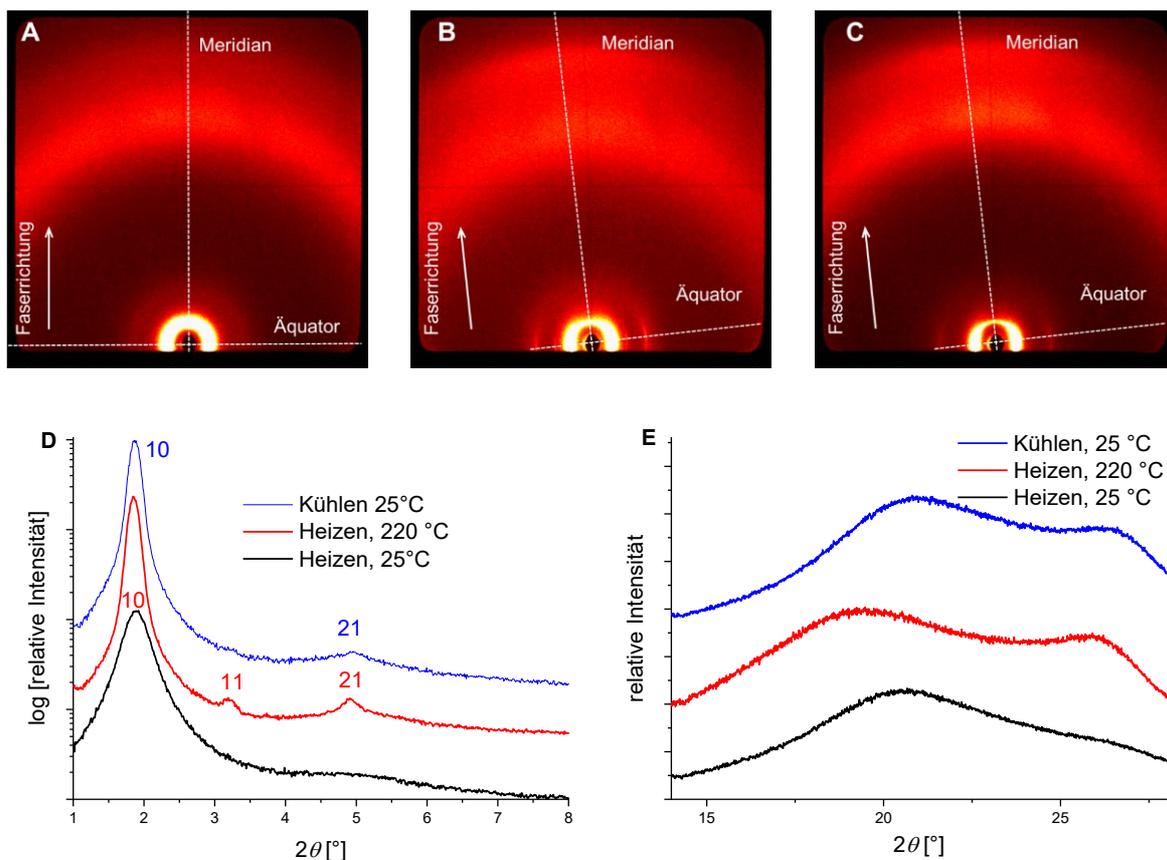


Abbildung 142: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S16**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase bei 25 °C (A) sowie der Col_h -Phase bei 220 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (D) sowie entlang des Meridians (E).

Mit Hilfe der erhaltenen Parameter der Röntgendaten ($a = 54.4 \text{ \AA}$, $h = 3.3 \text{ \AA}$) wurde zunächst die theoretische Dichte für den Fall berechnet, dass sich ein Mesogen in einer solchen Zelle befindet, diese würde dann $\rho_{\text{theo}} = 0.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ betragen. Dieser Wert ist jedoch zu gering für ein solches Mesogen, die experimentell bestimmte Dichte beträgt in diesem Fall $\rho_{\text{exp}} = 1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Da das Signal für den π - π -Abstand nur sehr diffus und von geringer Intensität ist, wurde angenommen, dass die wahrscheinlichste Anordnung eine propellerartige Verzahnung von Dimeren^[52] mit zwei Mesogenen in einem kolumnaren Teilstück ist, was das sehr schwache π - π -Signal erklären würde. Jedoch konnten keine nebenmeridionalen Reflexe, die auf eine solche doppelhelikale Periodizität schließen lassen identifiziert werden, was darauf hindeutet, dass eine hohe Unordnung in diesem System vorliegt und nur sehr kurze doppelhelikale kolumnare Fragmente ausgebildet werden. Zudem steigt der a -Parameter im Vergleich mit **S15** nur um 6.4 \AA , was in etwa dem Durchmesser von einem zusätzlichen Thiophen pro Arm entspricht. Diese Beobachtung spricht gegen das Dimerenmodell, da durch die Verzahnung zweier Mesogene der Platzbedarf orthogonal zur Kolumne in der Regel steigt. Jedoch steht bei der Dimerenbildung von großen Mesogenen den Aliphaten in der Peripherie wesentlich mehr Platz zur Verfügung, so dass die radiale Ausdehnung nicht zwingend zunehmen muss. Über die Halbwertsbreite wurde die Korrelationslänge des diffusen π - π -Signals bestimmt, sie beträgt 20.5 \AA . Somit liegen sechs Wiederholungseinheiten vor, was einer Höhe von $6 \cdot 3.3 \text{ \AA} = 19.8 \text{ \AA}$ entsprechen würde. Für eine Dichte von $1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ müsste der c -Parameter jedoch $6 \cdot 4.8 \text{ \AA} = 28.8 \text{ \AA}$ betragen. Es ist jedoch nicht möglich, dass nur 19.8 \AA der Zelle entlang der Kolumne gefüllt sind und im Rest Freiraum bzw. Vakuum herrscht. Dies deutet darauf hin, dass hier, analog zu **S13** dimere Aggregate vorliegen, die von koplanaar gestapelten Einzelmolekülen unterbrochen sind.

Eine alternative Möglichkeit der Selbstorganisation der Verbindung **S16** ließe sich in Anlehnung an die sogenannten TGB-Phasen (Twist-Grain-Boundary)^[355] erklären. Eventuell packen die Aromaten in Dimeren sehr dicht in 3.3 \AA , wobei die Ketten aufgrund dieser Packung kaum noch Platz in der Peripherie finden. Mit wachsender Länge der Aggregate nehmen sie deshalb immer mehr Platz nach oben und unten ein, wodurch schließlich keine weitere Stapelung der Phthalocyanine mehr möglich ist. Die Enden der Kolumne werden dann durch die Ketten bestimmt, wobei ein Überstand der aliphatischen Ketten nach unten und oben die Differenz der Korrelationslänge (20.5 \AA) des π - π -Signals sowie des c -Parameters (28.8 \AA) bei einer Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erklären würde.

Verbindung **S17** ist das größte Mesogen der Reihe mit dem höchsten intrinsischen Freiraum. Die WAXS-Untersuchungen an einer frisch extrudierten Faser der Verbindung **S17** (Extrusionstemperatur $200 \text{ }^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur zeigen analog zu **S16** nur sehr breite Signale, die auf das Vorliegen einer amorphen Phase schließen lassen (Abbildung 143 A, F). Erst ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich scharfe Reflexe entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich

beobachten, wobei auf dem Meridian nur das breite Signal des Halos aber kein π - π -Reflex detektiert werden kann.

Die Integration entlang des Äquators und die Indexierung der Reflexe beweist die zweidimensionale hexagonale Anordnung der Kolumnen bei 250 °C (Abbildung 143 B, F). Auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt diese flüssigkristalline Ordnung der Col_h-Phase erhalten, der *a*-Parameter steigt dabei von 64.8 Å (250 °C) auf 66.2 Å (25 °C) (Abbildung 143 B, C). Anscheinend findet erst bei einer hohen Temperatur und der damit verbundenen erhöhten Mobilität der Mesogene die Selbstorganisation in die geordnete Col_h-Phase statt. Hierbei fällt im Vergleich zur Raumtemperaturmessung auf, dass bei 250 °C ein zusätzlicher 11-Reflex beobachtet wird, was auf eine höhere Ordnung der kolumnaren Phase hindeutet.

Entlang des Meridians lässt sich über den gesamten Temperaturbereich nur der breite Halo, der mit dem mittleren Kettenabstand korreliert, beobachten, ein Signal für den π - π -Abstand ist hingegen nicht vorhanden bzw. nur ganz schwach erkennbar (Abbildung 143 G). Bei Temperaturerhöhung steigt der mittlere Kettenabstand von 4.3 Å (25 °C) auf 4.6 Å (250 °C). Die Wechselwirkung zwischen den Kernen sinkt und der Abstand steigt mit höheren Temperaturen, wobei der neu geschaffene Freiraum zusätzlich von den aliphatischen Ketten gefüllt wird. Dies erklärt auch den kleineren *a*-Parameter von 64.8 Å bei 250 °C. Beim Abkühlen hingegen rücken die Kerne näher zusammen, es kommt zur Streckung der aliphatischen Ketten in die Peripherie und somit zur Erhöhung des Kolumnendurchmessers.^[340]

Die diffusen, nebenmeridionalen Signale des Diffraktogramms deuten auf eine dreidimensionale Korrelation entlang der Kolumne hin. Mit Hilfe einer SAXS-Messung bei einem Proben-Detektor-Abstand von 67 cm konnten diese besser aufgelöst werden (Abbildung 143 D, weiße Ellipsen; E). Diese Signale können zum einen direkt neben dem 10-Reflex, sowie zum anderen neben dem 21-Reflex beobachtet werden, wobei sie sich auf der gleichen Schichtlinie befinden. Die Auswertung der diffusen Signale zwischen $2\theta = 4.5^\circ$ - 5.0° liefert einen *c*-Parameter von ca. 75.5 Å.

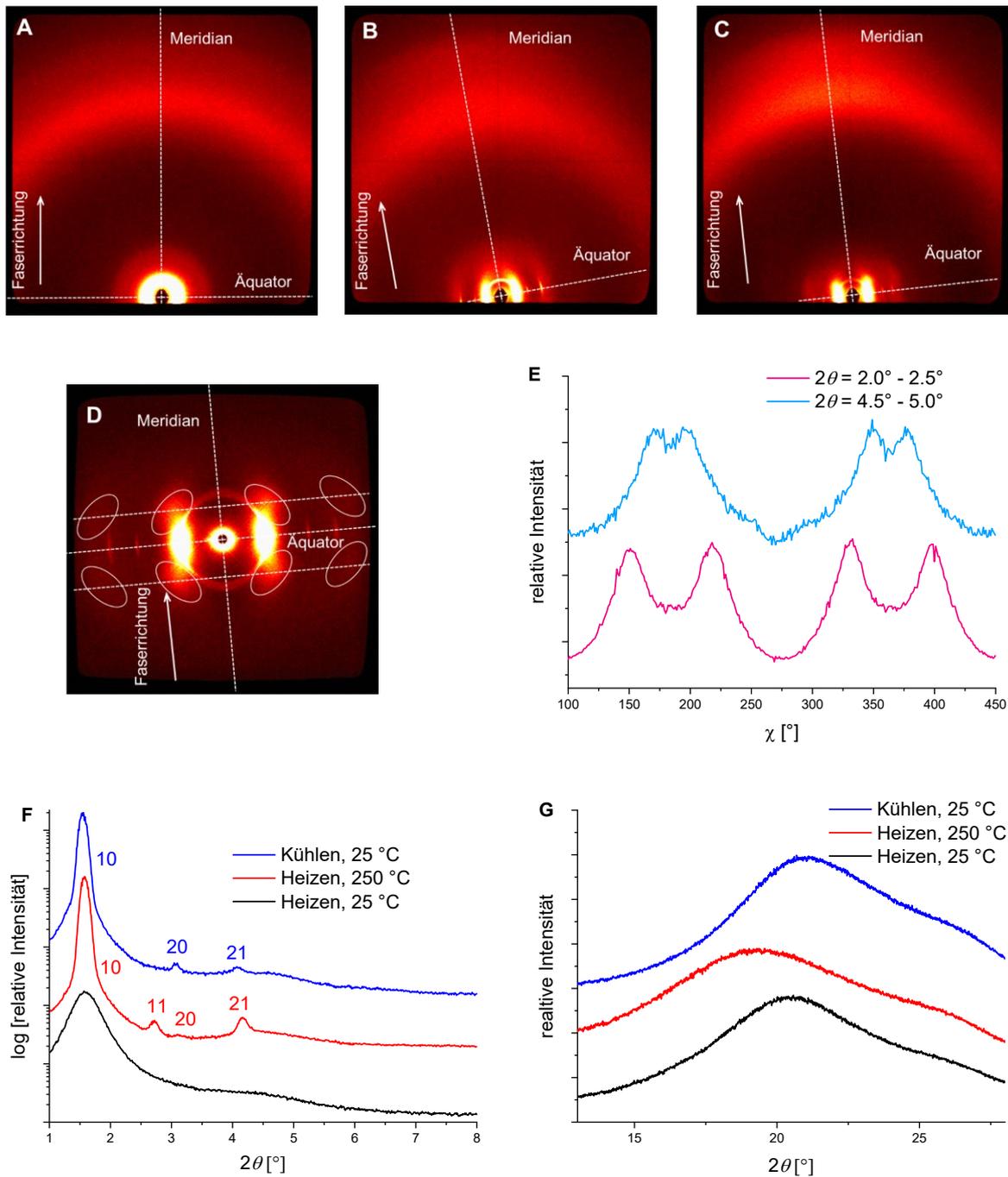


Abbildung 143: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung **S17**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase bei 25 °C (A) sowie der Col_h-Phase bei 250 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). SAXS-Diffraktogramm (67 cm) der Col_h-Phase nach Abkühlen auf 25 °C mit Kennzeichnung der diffusen Signale (weiße Ellipsen, D). χ -Scan der diffusen Signale (E). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (F) sowie entlang des Meridians (G).

Da dieses Mesogen viel intrinsischen Freiraum zwischen den konjugierten Armen besitzt, ist eine propellerartige Verzahnung der Mesogene unter der Bildung von Dimeren zur Freiraumfüllung sowie der Ausbildung einer Doppelhelix am wahrscheinlichsten, die diffusen nebenmeridionalen Signale unterstützen diese Annahme zusätzlich. Auch lässt sich somit durch den Versatz der gestapelten Moleküle die Abwesenheit des π - π -Signals erklären. Zusammen mit einem a -Parameter von 66.2 Å beläuft sich, unter der Annahme, dass sich 42 Mesogene in einer solchen Elementarzelle mit $c = 75.5$ Å befinden, die theoretische Dichte

auf $\rho_{\text{theo}} = 1.02 \pm 0.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Dichte von $\rho_{\text{exp}} = 1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist. Zur Erstellung des Modells wurde zunächst ein verzahntes Dimer modelliert, welches kopiert und jeweils um $75.5 \text{ \AA} / 21 = 3.6 \text{ \AA}$ nach oben und mit $360^\circ / 21 = 17.1^\circ$ um die Kolumnenachse gedreht wurde (Abbildung 144). Die Ganghöhe der Helix besteht somit aus 21 verzahnten Dimeren, die eine Doppelhelix ausbilden. Das Modell wurde solange geometrieoptimiert, bis stark negative nicht-bindende Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen) erhalten wurden, was die Stabilität und Plausibilität dieser doppelhelikalen Selbstorganisation zusätzlich unterstützt.

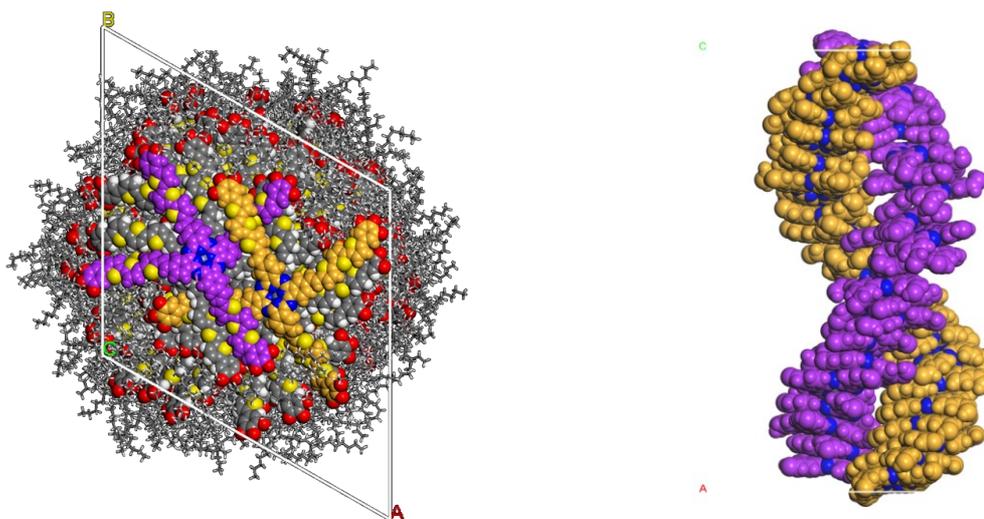


Abbildung 144: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von **S17** in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Arme der obersten Phthalocyanine der entsprechende Helix wurden der besseren Sichtbarkeit halber in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt, auch die Phthalocyaninkerne wurden hervorgehoben (A), in (B) wurden alle Phthalocyaninkerne in der Farbe der entsprechenden Arme von (A) eingefärbt, auf die Reste der Mesogene wurden zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix verzichtet.

Eine Übersicht über die Parameter von **S15**, **S16** und **S17** ist in Tabelle 8 und Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht über die temperaturabhängigen a -Parameter sowie die π - π - und mittleren Kettenabstände von **S15**, **S16** und **S17**.

| | Phase | Temperatur [°C] | a -Parameter [Å] | $d_{\pi-\pi}$ [Å] ^[a] | d_{Halo} [Å] |
|------------|----------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| S15 | Col_h | 250 | 49.5 | 3.4 | 4.7 |
| | Col_h | 25 | 48.1 | 3.3 | 4.5 |
| S16 | Col_h | 220 | 55.0 | 3.4 | 4.6 |
| | Col_h | 25 | 54.4 | 3.3 | 4.3 |
| S17 | Col_h | 250 | 64.8 | - | 4.6 |
| | Col_h | 25 | 66.2 | - | 4.3 |

Tabelle 9: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von **S15-S17** sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene Z in einer Zelle mit der Höhe h bei Raumtemperatur.

| | $\rho_{\text{theo}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ [a, b] | $\rho_{\text{exp}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ | Z [a] | $h [\text{Å}]$ [c] |
|------------|---|---|---------|--------------------|
| S15 | 0.88 ± 0.08 | 0.95 | 1 | 3.3 |
| S16 | 0.75 ± 0.04 | 1.04 | 1 | 3.3 |
| S16 | 1.10 ± 0.04 | 1.04 | 2 | 4.5 |
| S17 | 1.02 ± 0.04 | 1.04 | 42 | $c = 75.5$ |

[a]: Höhe h einer Elementarzelle, die von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [b]: Bei der Berechnung des Fehlerbereiches der theoretischen Dichte von **S15** wurde ein Fehler von $\Delta a = 1.5 \text{ Å}$, für **S16** und **S17** ein Fehler von $\Delta a = 1.0 \text{ Å}$ angenommen. Der angenommene Fehler von $\Delta c = 0.1 \text{ Å}$ [c]: Der c -Parameter von **S17** wurde aus den nebenmeridionalen Reflexen berechnet.

Im Fall von **S16** und **S17** steigt wie erwartet der a -Parameter beim Abkühlen, was sich darauf zurückführen lässt, dass sich die lateralen Ketten radial strecken. Bei steigenden Temperaturen füllen die Ketten den intrakolumnaren Freiraum, der durch den größeren Abstand der Kerne entsteht. Der a -Parameter sinkt und der π - π - sowie der mittlere Kettenabstand steigen. Im Fall von **S15** hingegen lässt sich eine Abnahme des a -Parameters mit sinkender Temperatur beobachten. Dies wurde ebenfalls in der Literatur, jedoch ohne zusätzliche Erläuterung, beschrieben.^[6] Dies könnte durch den Einfluss der flexiblen Doppelbindung erklärt werden, da somit eventuell eine effizientere Packung der Mesogene möglich ist.

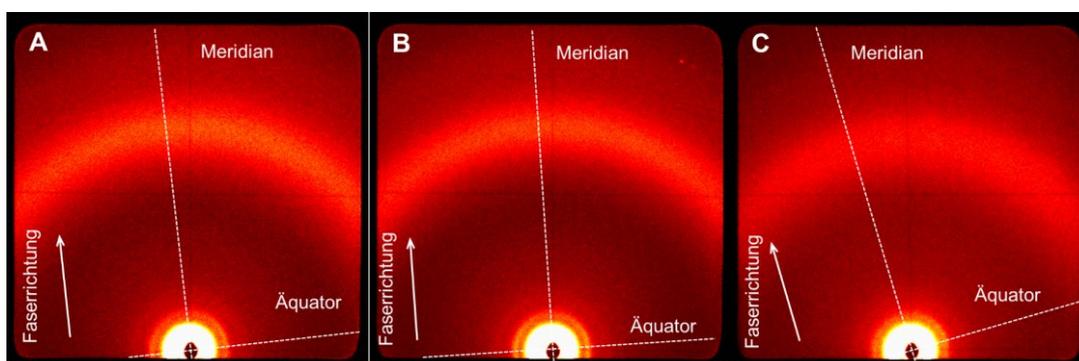
Beim Vergleich der a -Parameter der unterschiedlichen Mesogene lässt sich von **S15** auf **S16** eine Zunahme von 6.4 Å beobachten, was in guter Übereinstimmung mit dem Größenzuwachs von einem Thiophen pro Arm ist. Während es sich bei **S15** eher um ein diskotisches Mesogen mit koplanarer Stapelung handelt, ist dies im Fall von **S16** nicht eindeutig. Zwar legt die Größenzunahme nahe, dass hier auch eine koplanare Stapelung vorliegt, jedoch deutet die Dichtebetrachtung eher auf zwei Mesogene in einer Elementarzelle hin. Bezüglich des Freiraums zwischen den Armen liegt **S16** zwischen **S15** und **S17**, wobei nicht klar ist, wie die Freiraumkompensation genau erfolgt. Anscheinend liegt hier, wie im Fall des Mesogens mit zwei Thiophenen ohne Doppelbindung als Abstandshalter **S12** entweder ein Gemisch aus Dimeren und Monomeren entlang der Kolumne vor, oder die Mesogene packen dicht in Dimeren wobei die Enden der Kolumne, wie oben diskutiert, durch die Ketten begrenzt werden. Von **S16** auf **S17** hingegen steigt der Kolumnendurchmesser um nahezu 12 Å , was ein zusätzliches Indiz für die Selbstorganisation in einer Doppelhelix der Verbindung **S17** ist.

Es wird deutlich, dass die zusätzliche Doppelbindung bei **S15-S17** im Vergleich zu den reinen Thiophensternen **S11-S13** (mit einem, zwei und drei Thiophenen) nur einen geringen Einfluss auf die Selbstorganisation der Mesogene hat. Nur im Fall von **S15** kann eine deutliche Abweichung der Packung im Vergleich zu **S11** beobachtet werden. Während bei **S11** bei 220 °C eine Umwandlung in eine Col_I -Phase stattfindet, bildet **S15** über den gesamten gemessenen Temperaturbereich eine hexagonal kolumnare Phase aus. Die Doppelbindung

bietet hierbei eine erhöhte Flexibilität, wodurch eine alternative Anordnung der Mesogene möglich ist. Die Mesogene **S13** und **S17** bilden beide verschränkte Dimere aus, die in einer doppelhelikalen Anordnung selbstorganisieren. Interessanterweise lassen sich bei **S17** auswertbare diffuse nebenmeridionale Reflexe erkennen, wohingegen im Diffraktogramm der Verbindung **S13** (drei Thiophene ohne Doppelbindung) nur ein breites *H*-Signal identifiziert werden konnte. Dies deutet auf eine höhere Ordnung der kolumnaren Phase von **S17** hin. Durch die zusätzliche Flexibilität der Doppelbindung kann hier der intrinsische Freiraum zwischen den Armen effizienter gefüllt werden.

Zur Unterdrückung dieser Dimerenbildung und Initiierung einer anderen Art der Freiraumfüllung durch koplanar gestapelte Aggregate, wurden Mischungen von **S17** mit 40 mol%, 50 mol% sowie 59 mol% mit der sterisch überfrachteten Verbindung **S18** hergestellt.

Bei der polarisationsmikroskopischen Betrachtung zeigte sich jedoch bereits, dass es sich bei allen Mischungen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350 °C nur um einen amorphen Feststoff und keinen Flüssigkristall handelt. Auch die Röntgenuntersuchungen bestätigen diese Beobachtung, da über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von 25 °C bis 250 °C bei allen Mischungen von **S17** mit 33 mol%, 50 mol% sowie 59 mol% an **S18** nur sehr breite Signale erhalten wurden, die auf eine amorphe Phase hindeuten (Abbildung 145 A, B, C, D). Zwar konnte eine schwache Vorzugsorientierung durch Extrusion induziert werden, es findet jedoch kein Übergang in eine geordnete Phase statt. Entlang des Meridians lässt sich nur der breite Halo beobachten, ein Signal für den π - π -Abstand lässt sich hingegen nicht identifizieren (Abbildung 145, E). Abbildung 145 stellt die Röntgendiffraktogramme der Mischungen von **S17** mit unterschiedlichen Molprozenten **S18** nach Abkühlen auf Raumtemperatur dar.



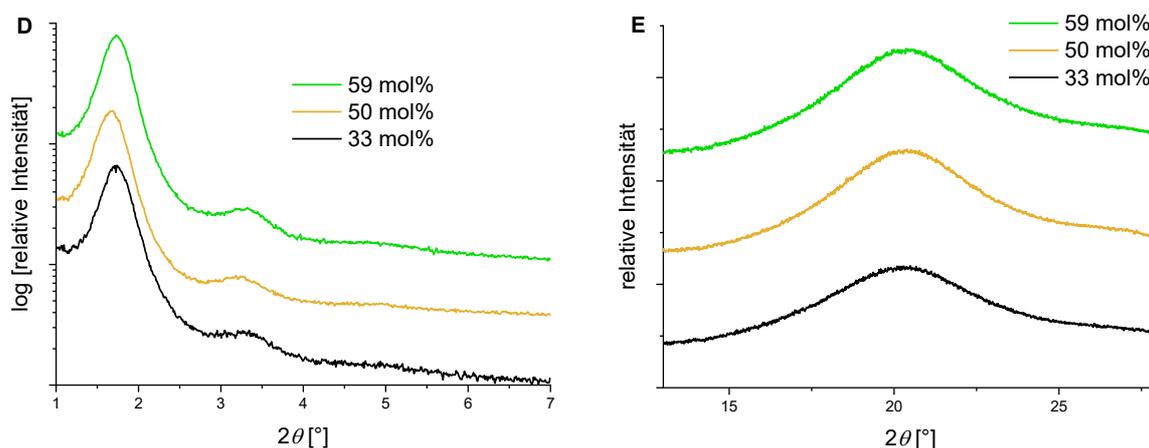


Abbildung 145: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente nach Abkühlen bei 25 °C der Mischungen von **S17** und **S18** mit Angabe des Anteils an **S18** in mol%: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) mit 33 mol% (A), 50 mol% (B), 59 mol% (C) **S18**. Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (D) sowie des Meridians (E).

Die d_{10} -Werte, die in der Regel mit dem Durchmesser des konjugierten Gerüsts der Moleküle in der isotropen bzw. amorphen Phase korrelieren,^[282] betragen dabei 51.0 Å (33 mol% **S18**), 52.9 Å (50 mol% **S18**) sowie 50.9 Å (59 mol% **S18**) und sind somit leicht höher als der theoretische Durchmesser von 48 Å, was auf das Vorliegen einer amorphen Phase hindeutet. Zusätzlich kann bei allen Mischungen ein breites Signal im Bereich von $2\theta = 3.2$ Å beobachtet werden, dieses korreliert mit einem Abstand von ca. 28 Å, was etwas kleiner als die Größe von drei Fulleren ist. Der mittlere Kettenabstand sinkt dabei unabhängig von den jeweiligen Mischungen von 4.5 Å (250 °C) auf 4.4 Å (25 °C), wobei bei Raumtemperatur entsprechend der Scherrer-Gleichung (Kapitel 3.3) die Korrelationslänge nur drei Moleküle beträgt.

Anscheinend verhindert die zusätzliche *E*-Doppelbindung die Ausbildung einer Mesophase, da sie der einzige Unterschied zu den flüssigkristallinen Mischungen der Thiophensterne von **S13** und **S14** ist. Während bei den eher starren Thiophensternen ohne diesen Abstandhalter nur eine Rotation um die Einfachbindung zwischen dem Phthalocyaninkern und den konjugierten Thiophenarmen möglich ist, besitzen die Mesogene **S17** und **S18** zusätzliche konformative Freiheit. Bereits die Substitution der mittellangen Stilbenarme durch Thiopheneinheiten führte in den Mischungen zu weniger hochgeordneten Phasen, da keine diffusen meridionalen Signale, die auf eine langreichweitige dreidimensionale Korrelation entlang der Kolumne hindeuten, mehr sichtbar waren. Im hier vorliegenden Fall jedoch führte die Einführung der *E*-Doppelbindung in den Mischungen zu einem vollständigen Verlust der flüssigkristallinen Ordnung, weshalb dieses System offenbar nicht den Klick-Prozess begünstigt und damit keine idealen Voraussetzungen für den Einsatz in der organischen Photovoltaik mitbringt.

6.4.2 Photophysikalische Eigenschaften der Oligo(thiophen)ethenylsterne

Die UV-Vis-Spektren der Sternmesogene **S15-S18** können, wie schon bei allen anderen Sternfamilien, als eine Superposition der einzelnen molekularen Bausteine betrachtet werden (Abbildung 146 A). Die Maxima der Absorption der Oligo(thiophen)ethenylsterne befinden sich dabei bei 370 nm (**S15**), 417 nm (**S16**), 438 nm (**S17**) sowie 423 nm (**S18**). Mit steigender Länge der konjugierten Arme kann somit eine Rotverschiebung der Absorption beobachtet werden, auch die Q-Bande erfährt eine schwache bathochrome Verschiebung vom kleinsten zum größten Sternmesogen von 720 nm (**S15**) auf 725 nm (**S17**).^[345] Die Verschiebung dieser Bande auf 734 nm (**S18**), die dem π - π^* -Übergang zugeordnet werden kann, deutet auf einen zusätzlichen Einfluss der Fullerene auf den Phthalocyaninkern hin. Außerdem besitzt die sterisch überfrachtete Verbindung die typischen Absorptionsbanden der Fullerene bei 255 nm sowie 314 nm. Insbesondere die Intensität der Q-Bande von **S18** ist stark verringert, was auf die starke Aggregation der Moleküle, in diesem Fall durch die vier Fullerene, hindeutet. Die stärkste Intensität der Q-Bande zeigt Verbindung **S15**, wohingegen interessanterweise die von **S17** größer als von **S16** ist. Dies deutet auf eine verstärkte Aggregation von **S16** hin.^[177]

Einen analogen Trend weisen die konzentrationskorrigierten Emissionsspektren auf (Abbildung 146 B). Während bei den Thiophensternen ohne Abstandshalter **S10-S13** die Intensität der Emission der Phthalocyaninkerne vom kleinsten zum größten Mesogen abnimmt, ist die Emission der Q-Bande von **S16** geringer als die von **S17**. Die Fluoreszenz der Arme hingegen ist nahezu vollständig ausgelöscht, was auf einen effizienten Energietransfer der konjugierten Arme auf den Phthalocyaninkern durch einen guten Überlapp der Emission der Arme mit der Soret-Bande der Kerne hindeutet. Im Fall vom fullerensubstituierten Molekül **S18** ist auch die Fluoreszenz der Q-Bande ausgelöscht, was zusätzlich auf einen kaskadenartigen Energietransfer der Arme auf den Phthalocyaninkern und von dort auf die Fullerenakzeptoren hindeutet.

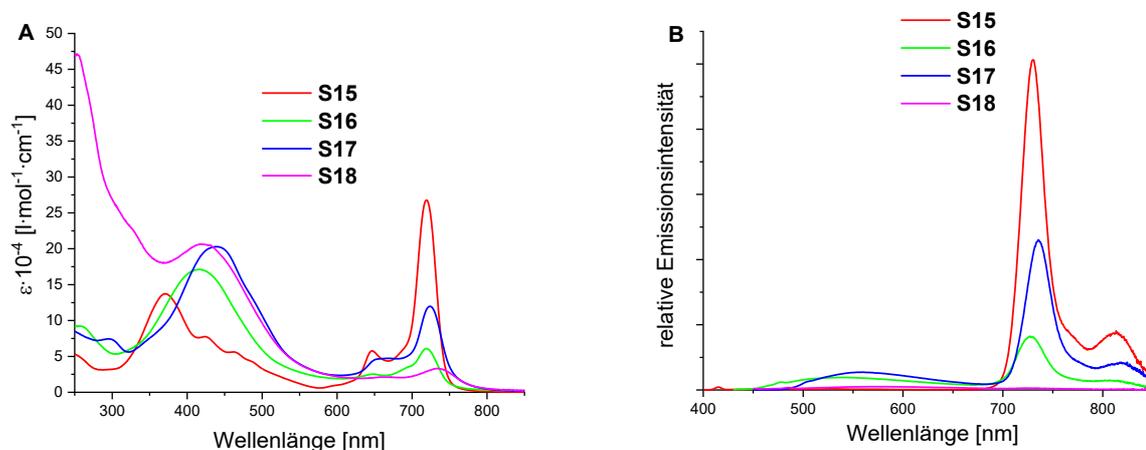


Abbildung 146: UV-Vis-Spektren von **S15** (rot), **S16** (grün), **S17** (blau) und **S18** (magenta) in THF (A). Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von **S15** (rot, $c = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 370$ nm), **S16** (grün, $c = 9.5 \cdot 10^{-8}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 416$ nm), **S17** (blau, $c = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 436$ nm) und **S18** (magenta, $c = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 423$ nm) in THF (B).

6.5 Thermotrope Eigenschaften der literaturbekannten Phthalocyanin-Fulleren-Donor-Akzeptor-Mesogene **I1** und **O1**^[332, 335]

Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Sternmesogenen, die intrinsischen Freiraum zwischen den Armen besitzen, handelt es sich bei den Molekülen **I1** und **O1** in erster Linie um klassische Formamphiphile mit einem diskotischen und einem kugelförmigen Baustein (Abbildung 147). Dabei befindet sich das Fulleren in der Peripherie, wohingegen in den in dieser Arbeit dargestellten Molekülen die Fullere den Freiraum zwischen den konjugierten Armen füllen. Interessanterweise wurde von Ohta *et al.* gezeigt, dass sich das Mesogen **O1** homöotrop anordnet, was eine Grundvoraussetzung für den effizienten Einsatz in der organischen Photovoltaik ist.^[67] Imahori *et al.* wiesen einen effizienten ambipolaren Ladungstransport bei der Untersuchung von Verbindung **I1** nach,^[68] beide Systeme sind somit attraktiv für den Einsatz in der organischen Photovoltaik. Weiterhin wurde eine helikale kolumnare Struktur auf Basis eines sogenannten *H*-Signals im Röntgendiffraktogramm postuliert. Zur genauen Aufklärung der Herkunft dieses Signals und zu Vergleichszwecken wurden beide Mesogene im Rahmen einer Bachelorarbeit^[335] und dieser Doktorarbeit erneut synthetisiert und bezüglich ihrer thermotropen Eigenschaften und Struktur untersucht.

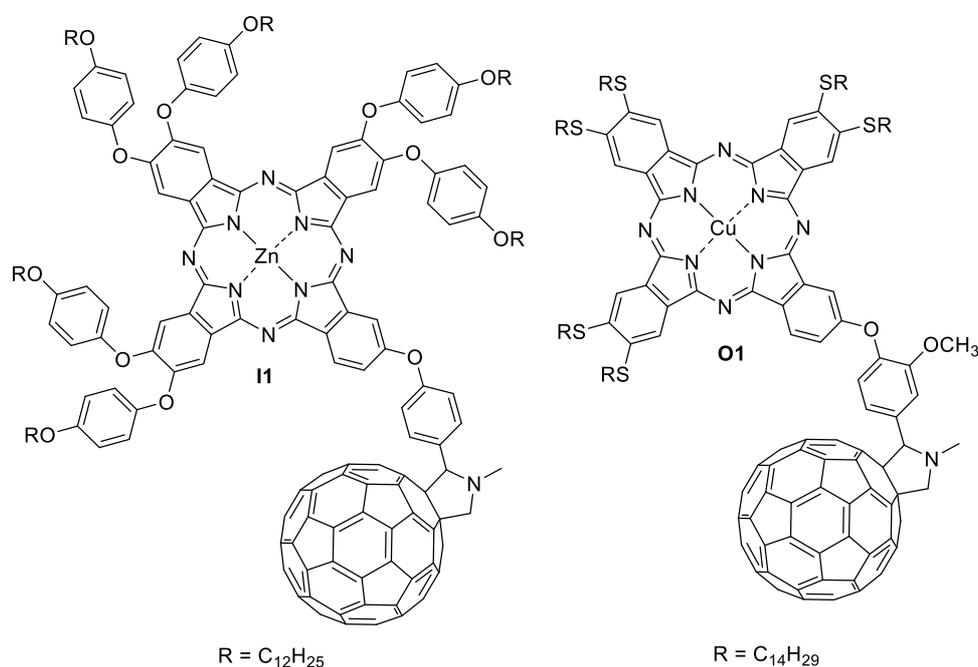


Abbildung 147: Literaturbekannte Moleküle **I1** und **O1**.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Verbindung **O1** zeigten, dass die Substanz bei einer Temperatur von über 250 °C in die isotrope Phase überging, was um 72 °C höher als der von Ohta *et al.* beschriebene Klärpunkt ist. Jedoch wurden ebenfalls temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme mit definierten Kleinwinkelsignalen in der Literatur^[67] dargestellt, die eindeutig beweisen, dass auch oberhalb des dort beschriebenen

Klärpunktes keine isotrope Phase vorliegt. Bei dem von Ohta *et al.* beschriebenen Klärpunkt von 178 °C konnte hingegen beobachtet werden, dass die Fluidität des Materials zunimmt und der dünne Film so stark absorbiert, dass nur noch ein schwarzer Substanzfilm beobachtet werden konnte, was offensichtlich fälschlicherweise als eine isotrope Flüssigkeit interpretiert wurde.

In diesem Zusammenhang wurden auch die entsprechenden Versuche zur homöotropen Orientierung der Substanz wiederholt. Hierzu wurde zunächst die Substanz in die isotrope Phase geheizt und durch Abkühlen ein dicker Film hergestellt, wobei die Doppelbrechung, analog zu den Untersuchungen von Ohta, durch einen Kratzer in der Substanz initiiert werden konnte (Abbildung 148 A, B). Es wurde vermutet, dass aufgrund der vorliegenden Filmdicke und der damit verbundenen, starken Absorption ein schwarzer Film beobachtet wurde, der allerdings nicht homöotrop orientiert war. Daher wurden die Untersuchungen mit möglichst dünnen Filmen wiederholt. Jedoch konnten bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur durchgehend doppelbrechende Bereiche identifiziert werden, was eindeutig zeigt, dass sich das Material nicht auf diese einfache Weise homöotrop orientieren lässt (Abbildung 148 D, E). Durch Scheren zu einem dünnen Film und Einführen eines λ -Kompensators konnte gezeigt werden, dass der höchste Brechungsindex wie erwartet senkrecht zur Kolumnenrichtung liegt (Abbildung 148 C, F).^[332, 335]

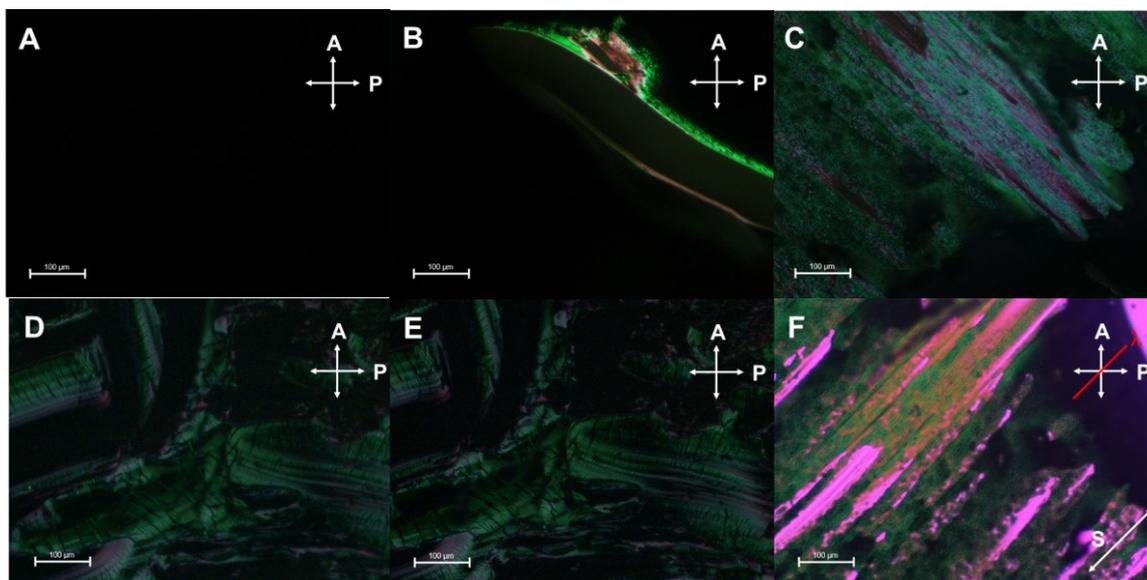


Abbildung 148: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von Verbindung **O1**: Dicker, pseudoisotroper Film bei 120 °C (A). Der gleiche Film mit einem Kratzer zeigt Doppelbrechung (B). Gescherter dünner Film bei 207 °C (C) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (F). Aufnahmen der doppelbrechenden Bereiche nach Abkühlen aus der isotropen Phase bei 120 °C (D) und 25 °C (E). (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[335] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Imahori *et al.* beschrieben die Verbindung **I1** als kolumnaren Flüssigkristall. Diese Beobachtung konnte durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Hierbei wurde kein Übergang in die isotrope Phase beobachtet, jedoch kam es zur Zersetzung der Substanz bei über 200 °C.

Außer der Ausbildung einer homöotropen Orientierung konnten somit die thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften mittels Polarisationsmikroskopie bestätigt werden.

Zur genaueren Strukturaufklärung wurden zudem beide Substanzen aus der LC-Phase extrudiert und mittels Röntgenbeugung temperaturabhängig untersucht. Neben den äquatorialen Reflexen lassen sich im gut orientierten Röntgendiffraktogramm der Verbindung **O1** auch mehrere scharfe meridionale Reflexe identifizieren (Abbildung 149 A, B, H).^[335] Über den gesamten Temperaturbereich lassen sich die Reflexe der Mesogene **O1** und **I1** im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators gemäß einer zweidimensionalen rechtwinkligen Phase, bei der der 01-Reflex ausgelöscht ist, indizieren (Abbildung 149 G), was in Übereinstimmung mit einer planaren Gruppe gemäß $p2gm$ Symmetrie ist.^[332]

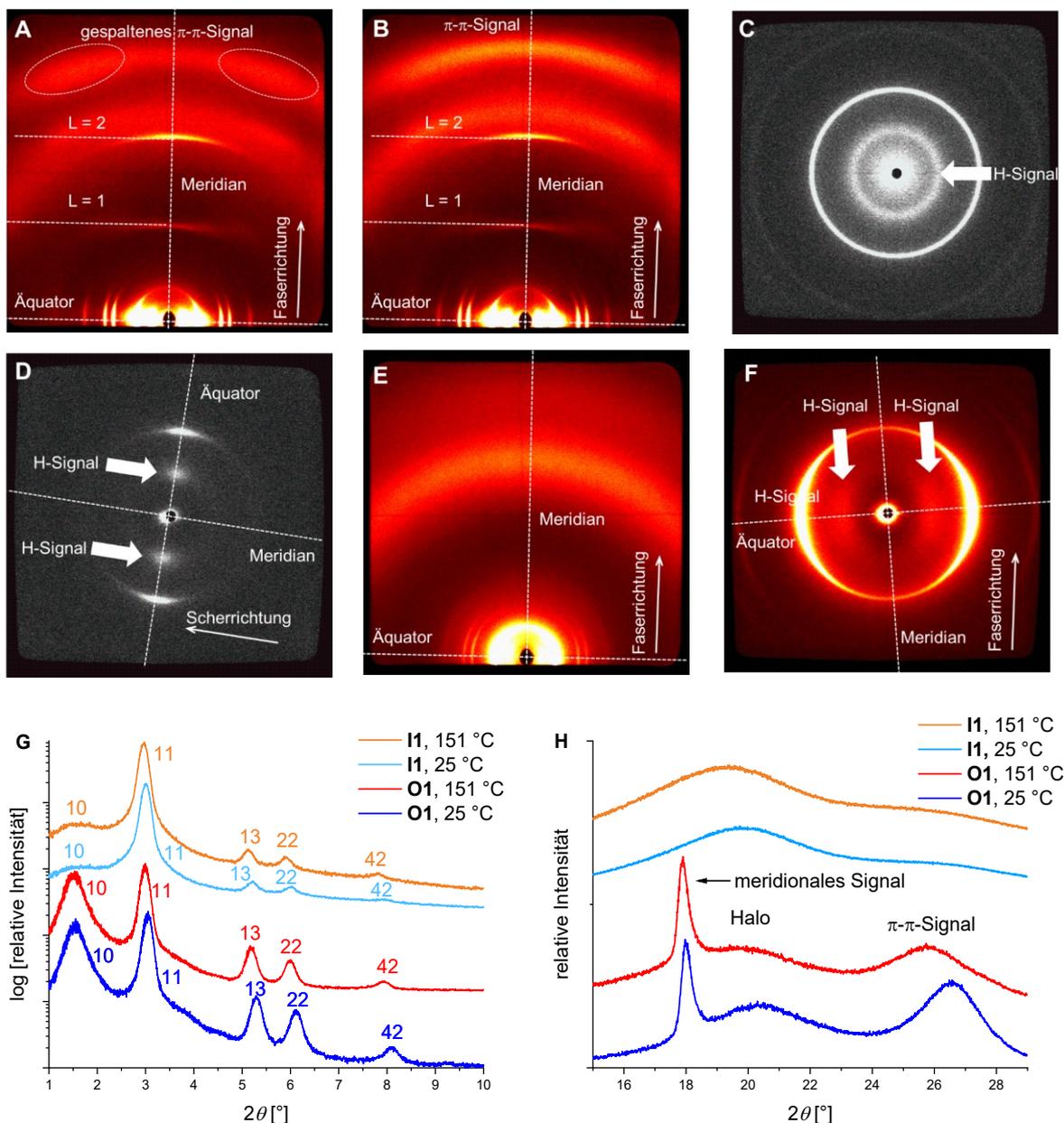


Abbildung 149: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindungen **I1** und **O1**: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der rechtwinkligen Phase bei 151 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B) der Verbindung **O1** mit Kennzeichnung des gespaltenen π - π -Signals (A) sowie der Schichtlinien der meridionalen Signale. SAXS-

Diffraktogramme (67 cm) einer Probe nach Abkühlen aus der isotropen Phase (C) und nach Scheren (D) zwischen zwei Glassubstraten mit Kennzeichnung des H-Signals. WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 25 °C (E) und SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 151 °C (F) der Verbindung **I1**. Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (G) sowie entlang des Meridians (H). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Das Signal, das den kleinsten Winkel besitzt, wurde in der Literatur^[67] als *H*-Signal bezeichnet und korreliert laut Ohta mit der helikalen Periodizität, es sollte sich somit um ein nebenmeridionales Signal handeln. In den hier durchgeführten Untersuchungen an orientierten Fasern konnte jedoch gezeigt werden, dass dieses Signal direkt auf dem Äquator lokalisiert ist (Abbildung 149 A, B, G). Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurde zunächst Substanz zwischen zwei Glassubstraten in die isotrope Phase geheizt und anschließend bei einem Proben-Detektor-Abstand von 67 cm geröntgt (Abbildung 149 C). Da das Diffraktogramm nach Abkühlen aus der isotropen Phase aufgenommen wurde, wurde nur ein Pulverdiffraktogramm erhalten, wobei nur die stärksten Reflexe identifiziert werden konnten. Diese sind dabei in perfekter Übereinstimmung mit den WAXS-Untersuchungen der Faser (Abbildung 149, C). Die schwache Intensität lässt sich mit der geringen Dicke der Probe erklären. Normalerweise finden die Untersuchungen an extrudierten Fasern statt, die einen Durchmesser von ca. 0.7 mm besitzen, der hier untersuchte Substanzfilm war jedoch deutlich dünner. Eine ebensolche Messung wurde mit einem gescherten Substanzfilm durchgeführt, wobei deutlich wird, dass die beobachteten Signale alle auf einer Linie liegen und es sich beim *H*-Signal nicht um ein nebenmeridionales Signal handelt (Abbildung 149, D), sondern um ein äquatoriales Signal, das die zweidimensionale, periodische Struktur der flüssigkristallinen Phase beschreibt.^[332, 335]

Auch bei den Röntgenuntersuchungen der Verbindung **I1** konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem *H*-Signal, das in diesem Fall deutlich schwächer ausgeprägt ist, um ein äquatoriales Signal handelt (Abbildung 149, E, F).

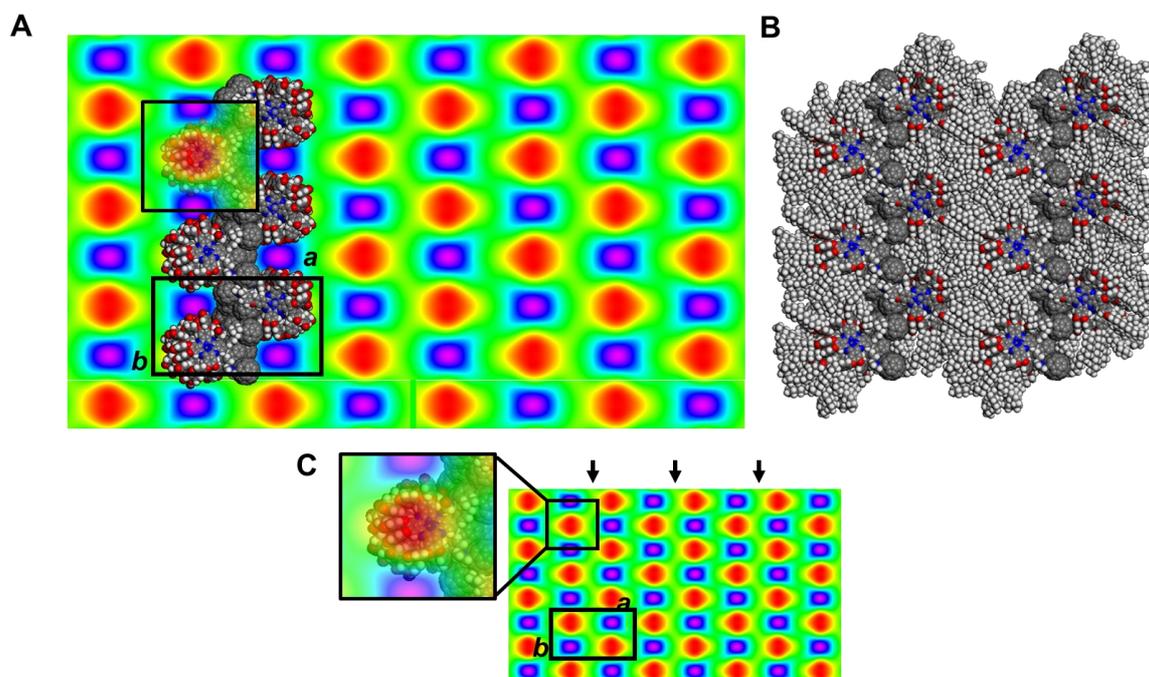
Entlang des Meridians lässt sich auch bei beiden Verbindungen der breite Halo, der mit dem mittleren Kettenabstand korreliert, sowie ein Signal für die π - π -Wechselwirkung beobachten, dieses ist bei Mesogen **O1** deutlich stärker ausgeprägt. Zusätzlich hierzu zeigen die Weitwinkeldiffraktogramme von **O1** scharfe Reflexe auf dem Meridian, die einem Abstand von 9.9 Å sowie 4.9 Å entsprechen (Abbildung 149, H). Bei genauerer Betrachtung dieser Signale lassen sich weitere sehr diffuse Signale auf der ersten und zweiten Schichtebene ($L = 1, 2$), die auf eine kurzreichweitige, dreidimensionale Periodizität hindeuten, identifizieren. Der Abstand lässt sich auf den Van-der-Waals-Durchmesser der Fullerene von 10.6 Å zurückführen. Die Fullerene sind dabei ineinander verschränkt, was den leicht reduzierten Abstand der Mittelpunkte der Fullerene erklärt. Dies deutet zudem auf eine nahezu vollständige Nanosegregation der Fullerene in der Mesophase hin.^[332, 335]

Die theoretische Dichte für beide Mesogene bei Raumtemperatur ist bei den aus den Röntgenmessungen erhaltenen Parametern (**O1**: $a = 57.7$ Å, $b = 33.8$ Å, $c = 9.8$ Å; **I1**:

$a = 58.4 \text{ \AA}$, $b = 34.4 \text{ \AA}$) in guter Übereinstimmung mit einer Anzahl von fünf Mesogenen pro Elementarzelle. Da bei Verbindung **I1** kein Signal für die Berechnung des c -Parameters beobachtet werden konnte, wurde dieser aufgrund der Analogie zu **O1** auf $c = 9.9 \text{ \AA}$ geschätzt. Zur Erstellung des Modells wurde die Höhe der entsprechenden Zelle verdoppelt. Das Resultat sind somit zwei Kolumnen mit jeweils fünf Mesogenen. Das Modell wurde solange geometrioptimiert, bis stark negative, nicht-bindende Wechselwirkungen (Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen) erhalten wurden (Abbildung 150 B, E), was die Stabilität dieser Selbstorganisation bestätigt.

Um eine zusätzliche Bestätigung der Plausibilität dieses Modells zu erhalten, wurde noch die Elektronendichteverteilung (für nähere Informationen siehe Kapitel 10.3) der Verbindungen **O1** und **I1** auf Basis der Röntgendaten rekonstruiert.

Die Überlagerung der Modelle mit der Elektronendichteverteilung zeigt hierbei eine sehr gute Übereinstimmung.^{[332]c}



^c Die Modelle sowie die Rekonstruktion der Elektronendichteverteilungen wurden von Herrn Prof. Dr. Matthias Lehmann erstellt.

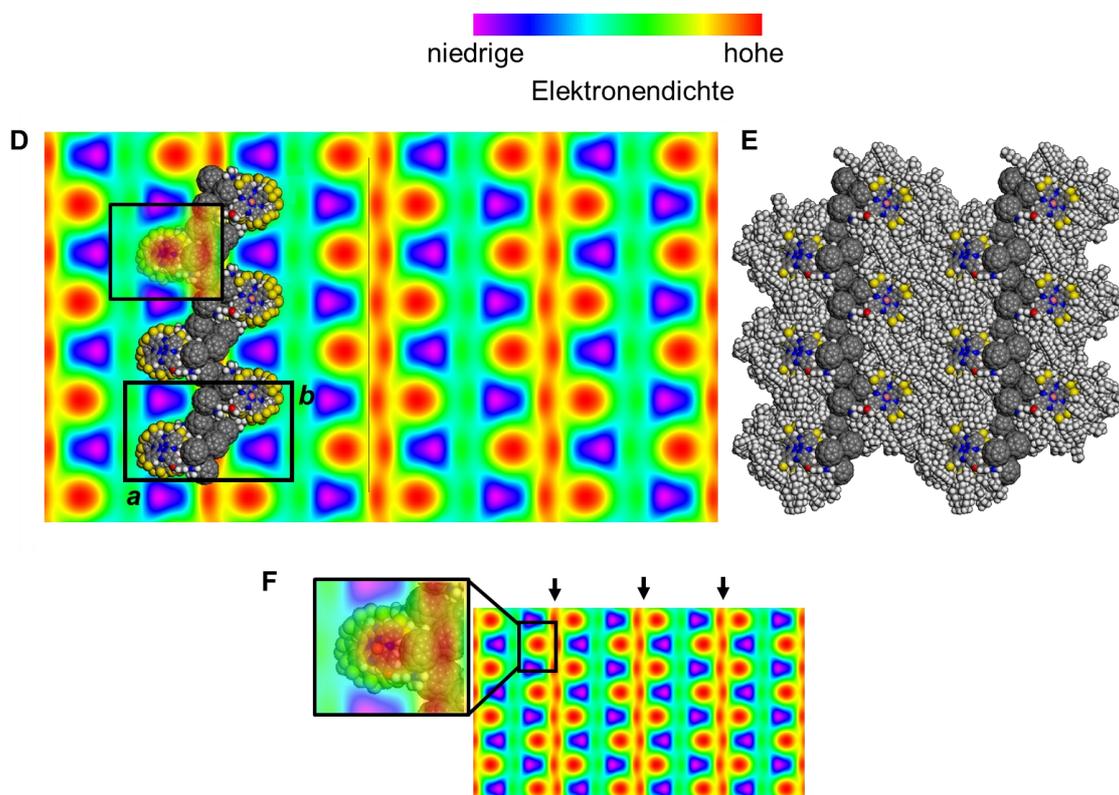


Abbildung 150: Elektronendichteverteilung von **I1** (A) und **O1** (D) mit überlagertem Teil der entsprechenden Modelle. Geometrieoptimierte, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstellte Modelle der Mesophasen von **I1** (B) und **O1** (E). Die Vergrößerung zeigt einen transparenten Ausschnitt der Elektronendichteverteilung mit Überlagerung eines Teilstücks eines Modells, was die gute Übereinstimmung sowie das Vorliegen der höchsten Elektronendichte im Phthalocyanin beweist, die schwarzen Pfeile deuten die in Schichten angeordneten Fullerene an (C, F). In Anlehnung an die Literatur^[332]. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Abbildung 150 stellt die Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung der Mesogene **O1** und **I1** sowie der Modelle der flüssigkristallinen Mesophasen bei 25 °C dar, wobei die roten Bereiche eine hohe Elektronendichte und die magentafarbenen niedrige Elektronendichte angeben. Im Fall von **O1** sind dabei die Phthalocyanine über ein Band hoher Elektronendichte verbunden (rot) (Abbildung 150 D, F), bei **I1** über ein grünes bzw. gelbes Band (Abbildung 150 A, C). Es wird deutlich, dass sich, entsprechend der Struktur der Mesogene, die höchste Elektronendichte im Zentrum der Phthalocyaninkerne mit dem entsprechenden Metallatom befindet. Die zweithöchste Elektronendichte ist im Bereich der Fullerene zu finden. Die Fullerene sind in den entsprechenden Schichten angeordnet, die Phthalocyanine befinden sich auf den roten Punkten. Das Modell und die Elektronendichteverteilung beweisen eindeutig, dass es sich hier um eine lamellare Struktur handelt, bei der die Phthalocyaninkolumne die in Schichten angeordneten Fullerene flankieren. Hierbei wird deutlich, dass die Verbindung **I1** eine geringere Elektronendichte in den Fullerschichten besitzt, was auf eine weniger hochgeordnete Struktur hindeutet. Die aliphatischen Ketten füllen dabei den Freiraum in den Schichten und tragen somit zu einer geringeren Elektronendichte bei. Überdies kann der zusätzliche Freiraum, der durch die Phenoxygruppen entsteht, gefüllt werden. Dies führt zu einer geringeren Ordnung, was das schwache π - π -Signal

sowie die Abwesenheit der scharfen Signale entlang des Meridians, die mit den Fullerschichten korrelieren, erklärt.^[332]

Beim Vergleich der Integration entlang des Meridians der Verbindung **O1** bei unterschiedlichen Temperaturen fällt insbesondere die starke Zunahme der Intensität des π - π -Signals bei abnehmenden Temperaturen auf (Abbildung 151). Dies lässt sich zum einen mit der erhöhten Unordnung bei höheren Temperaturen erklären, zum anderen mit dem verstärkten Neigungswinkel (Tilt) der Mesogene, welcher mit der Aufspaltung des π - π -Reflexes korreliert.

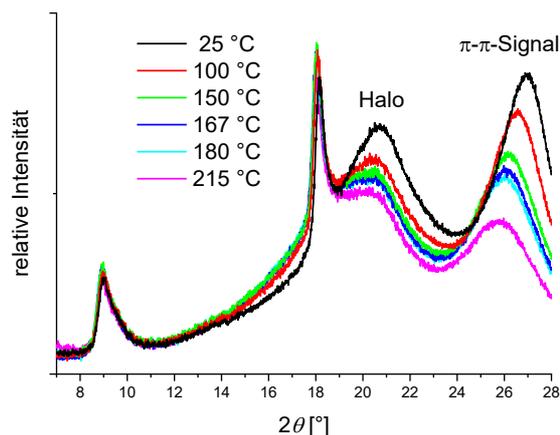


Abbildung 151: Integrierte Intensität entlang des Äquators von Verbindung **O1**. In Anlehnung an die Literatur^[332]. Verändertes und angepasstes Teilbild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Mit zunehmender Temperatur steigt der Neigungswinkel von 8° (25°C) auf 24° (215°C) (Abbildung 152 A, B), die Gruppe von aufgespaltenen Signalen rückt bei höheren Temperaturen zunehmend aus dem Integrationsbereich, was die sinkende Intensität des π - π -Signals erklärt. Zudem nimmt mit sinkenden Temperaturen auch die Intensität der entsprechenden Maxima ab. Durch die Verkippung der Mesogene können die Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen maximiert werden, der χ -Scan der Signalgruppe ist in Abbildung 152 A dargestellt.

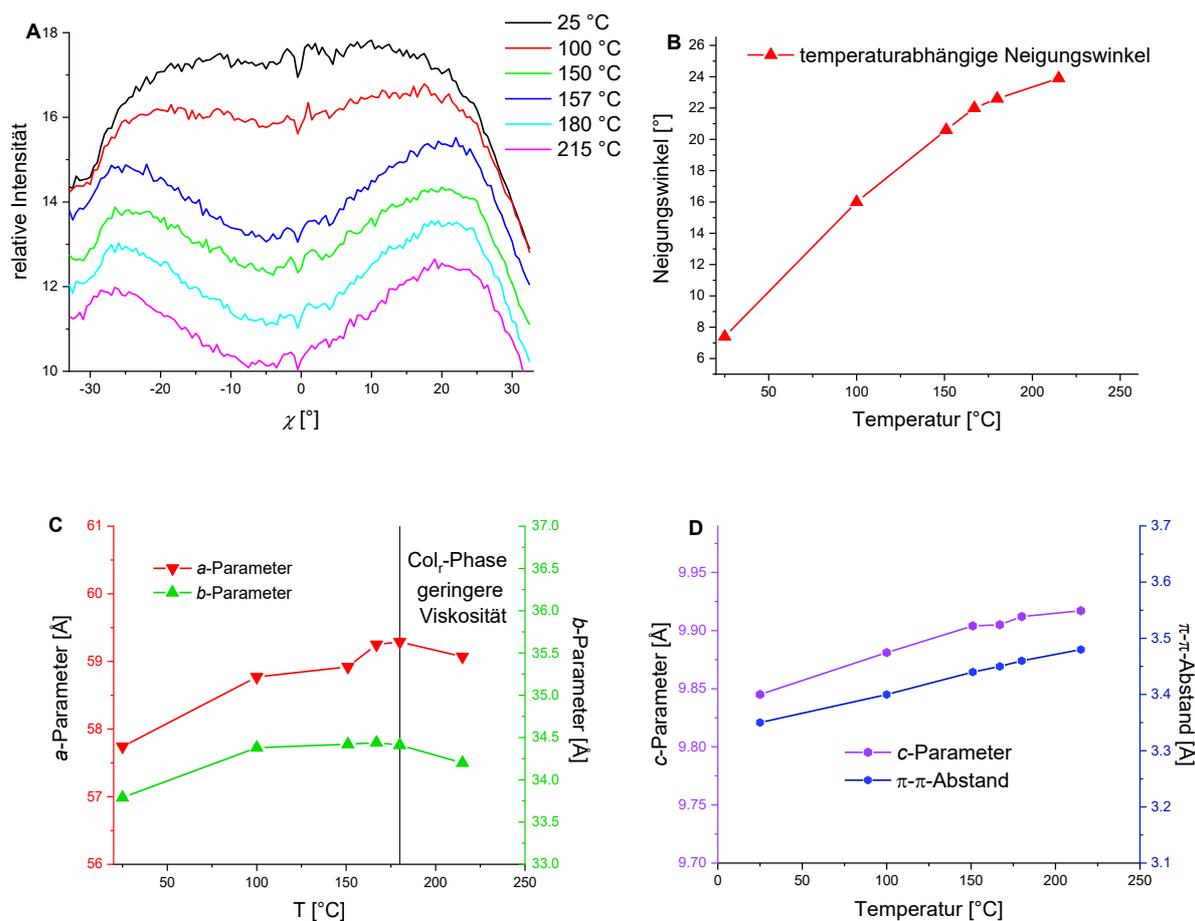


Abbildung 152: Temperaturabhängige Auftragung der Neigungswinkel (A) sowie graphische Übersicht über diese (B). Graphische Auftragung des *a*- und *b*-Parameters (C) sowie des *c*-Parameters und des π - π -Abstands (D) der Verbindung **O1**. In Anlehnung an die Literatur^[332]. Verändertes und angepasstes Teilbild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Der geringste Kettenabstand lässt sich bei Raumtemperatur beobachten, der π - π -Abstand sinkt von 3,5 Å (215 °C) auf 3,4 Å (25 °C), was ein Hinweis auf die dichte Packung in der hochviskosen Niedrigtemperaturphase ist. Während der *a*- und *b*-Parameter nur bis zu einer Temperatur von 180 °C zunehmen, steigen der Neigungswinkel, der π - π -Abstand, der *c*-Parameter sowie der mittlere Kettenabstand kontinuierlich über den gesamten gemessenen Temperaturbereich (Abbildung 152 C, D). Der *a*- und *b*-Parameter und somit auch das Zellvolumen nehmen oberhalb von 180 °C ab, was ebenfalls zu einer geringeren Anzahl von Mesogenen in der Zelle führen muss. Dies könnte die verringerte Viskosität sowie die erhöhte Fluidität in der Hochtemperaturphase erklären.

Zusammenfassend bestätigen die temperaturabhängigen Röntgenuntersuchungen die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie, insbesondere die hochviskose Phase bei Raumtemperatur, die fluide Phase oberhalb von 180 °C sowie die planare Orientierung des Materials.

Die Fullerene befinden sich in den Donor-Akzeptor-Dyaden **I1** und **O1** im Außenbereich der Kolumnen, was zum einen die Wechselwirkungen zwischen diesen Bausteinen maximiert,

zum anderen zu einer effizienteren Nanosegregation führt und somit die dichte Packung in Schichten in einer einzigartigen kolumnar lamellaren Phase ermöglicht. Mit Hilfe dieses Modells lässt sich auch erklären, warum die zusätzlichen Phenoxygruppen in Verbindung **I1** zu einer weniger geordneten Phase mit einem nur sehr schwachen π - π -Signal sowie zur Abwesenheit von meridionalen Reflexen führt. Dadurch, dass die aliphatischen Ketten diesen zusätzlichen Freiraum füllen, wird die regelmäßige Anordnung der Fullerene bei **I1** im Vergleich zu **O1** zusätzlich gestört. Das Modell kann weiterhin die in der Literatur^[68] nachgewiesene hohe Ladungsträgermobilität der Elektronen erklären, da die Ladungsträgerwege für die in der Regel weniger mobilen Elektronen zweidimensional aufgebaut sind und hierdurch auch die Entstehung von Ladungsträgerfallen besser unterdrückt werden kann. Der Transport von Löchern findet dabei in der Regel eindimensional entlang den Kolumnen statt.^[332]

Aufgrund der hochgeordneten flüssigkristallinen Struktur der Verbindung **O1** bietet sich diese zukünftig beispielsweise für den Einsatz in einem Transistor oder, falls eine homöotrope Orientierung generiert werden kann, in der organischen Photovoltaik an. Ebenfalls möglich ist die Beimischung von Fullerenen, was zu einer Erhöhung der Dicke der Fullerenschichten und somit zu einer verminderten Ladungsrekombination führen sollte.

7. Ergebnisse - Materialwissenschaftliche Untersuchungen

7.1 Konstruktion von Photovoltaikzellen mit Mischungen von S2 und S7 als aktives Material

Aufgrund der einzigartigen Selbstorganisation durch den Klick-Prozess, der dadurch gebildeten hochgeordneten, helikalen, flüssigkristallinen Donor-Akzeptor-Struktur sowie dem erfolgten Nachweis eines Ladungstransfers bieten sich die Mischungen von **S2** und **S7** für den Einsatz in der organischen Photovoltaik an.

Die organischen Photovoltaikzellen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Reinhard Hecht, Julius Albert sowie Dr. Matthias Stolte aus dem AK Würthner angefertigt. Die ersten Zellen wurden dabei nicht in der Glovebox, sondern unter Luftatmosphäre hergestellt, wobei zunächst die 2 : 1 Mischung (**S2/S7**) getestet wurde. Der allgemeine Aufbau einer solchen Zelle ist in Abbildung 153 A schematisch dargestellt. Auf das ITO-Substrat, das vom AK Würthner bezogen wurde, wurde zunächst eine PEDOT:PSS-Schicht mittels Rotationsbeschichtung (2500 rpm, 4000 rpm·s⁻¹, 60 s, Filtration 0.45 µm PVDF) aufgetragen und anschließend für zehn Minuten bei 150 °C getempert. Als nächstes wurde die aktive Schicht ebenfalls über dieses Verfahren aufgeschleudert (Tabelle 10). Zum Vergleich wurde eine Zelle für fünf Minuten auf 220 °C erhitzt, wodurch ein Übergang in die flüssigkristalline Phase ermöglicht werden sollte, die zweite Zelle hingegen wurde nicht weiter behandelt. Im letzten Schritt wurde die Kathodenschicht, in diesem Fall Aluminium, aufgedampft. Wie in Abbildung 153 B zu sehen, wurden insgesamt acht messbare Einzelzellen auf das Substrat aufgedampft. Bevor die Messung der Strom-Spannungskurven durchgeführt werden konnte, musste zunächst ein Teil einer Einzelzelle (Abbildung 153 B, runde Zelle oben rechts) angekratzt und somit zerstört werden, wodurch der Kontakt zur darunterliegenden ITO-Schicht hergestellt wurde.

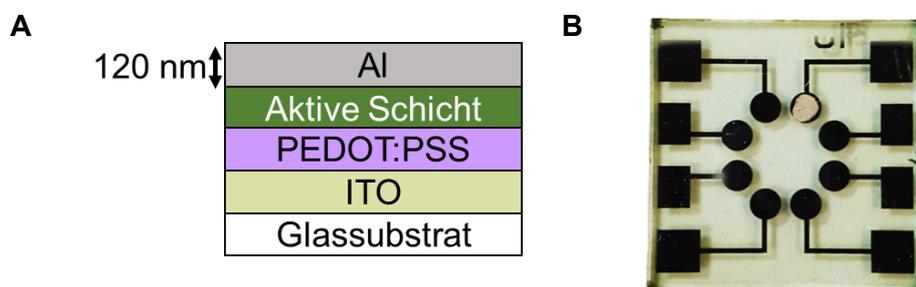


Abbildung 153: Schematischer Aufbau der angefertigten Photovoltaikzellen (A) und Aufnahme einer konstruierten Zelle (B).

Mit Hilfe eines Sonnenlichtgenerators wurde nun ein AM1.5-Spektrum simuliert und die entsprechenden Strom-Spannungskurven generiert.

Bei der Untersuchung der Proben, welche ohne Tempern vermessen wurden, konnten keine Anzeichen für einen photoelektrischen Effekt identifiziert werden, es wurden somit auch keine

für die organische Photovoltaik spezifischen Parameter bestimmt. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit der amorphen Struktur der Mischung vor dem Heizprozess, da hier somit kein geordneter Ladungstransport möglich ist.

Bei der Untersuchung des Substrates, das auf 220 °C getempert wurde, konnten bei allen untersuchten Zellen charakteristische I-V-Kurven erhalten werden, diese sind in Abbildung 154 dargestellt. Zwar lässt sich bei den Messungen an den Zellen der übliche Verlauf der Hell- und Dunkelkennlinien erkennen, jedoch wurden nur sehr niedrige Effizienzen erhalten. Auch die Kurzschlussstromdichte, der Füllfaktor und die Leerlaufspannung fallen gering aus. Eine Übersicht über diese Parameter ist in Tabelle 10 dargestellt.

Um zu testen, ob die Resultate möglicherweise aufgrund der Luftfeuchtigkeit sowie des Luftsauerstoffs verschlechtert wurden, wurden die Experimente noch einmal mit der höher geordneten 1 : 1-Mischung unter inerten Bedingungen in einer Glovebox wiederholt, die Ergebnisse sind dabei ebenfalls in Tabelle 10 dargestellt. Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke wurden weiterhin zwei unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten gewählt (Tabelle 10). Trotz der inerten Atmosphäre und der Variation der Schichtdicke wurden ebenfalls nur sehr niedrige Parameter, insbesondere hinsichtlich der Effizienz, erhalten. Aufgrund der sehr ähnlichen Ergebnisse im Vergleich mit der 2 : 1 Mischung kann darauf geschlossen werden, dass die niedrige Effizienz mit den materialspezifischen Eigenschaften der aktiven Schicht, jedoch nicht durch Degradation der Zelle aufgrund von äußeren Einflüssen wie z.B. Reaktion mit Sauerstoff, erklärt werden kann. Auch durch den Einsatz der, laut den Röntgenergebnissen höher geordneten 1 : 1-Mischung, konnte keine Verbesserung hinsichtlich der Effizienz erzielt werden.

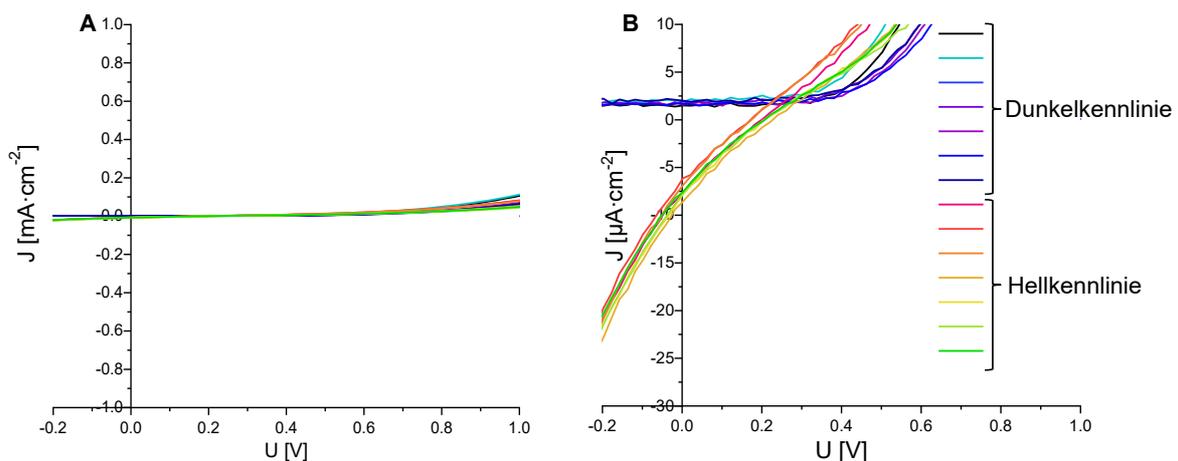


Abbildung 154: I-V-Kennlinien der Photovoltaikzellen der getemperten 2 : 1 Mischung von **S2** und **S7** ohne (A) und mit Vergrößerung (B) des relevanten Bereichs.

Tabelle 10: Übersicht über die Parameter der Photovoltaikzellen der Mischungen von **S2/S7**.

| Aktives Material | Effizienz (max) [%] | J_{sc} [mA·cm⁻²] | V_{oc} [V] | FF [%] |
|------------------------------------|----------------------------|--|---------------------------|---------------|
| S2/S7 (2 : 1)^[a] | - | - | - | - |
| S2/S7 (2 : 1)^[b] | $3.41 \cdot 10^{-4}$ | -0.007 | 0.19 ± 0.02 | 23 ± 2 |
| S2/S7 (1 : 1)^[c] | $8 \cdot 10^{-5}$ | -0.001 | 0.24 | 24 |
| S2/S7 (1 : 1)^[d] | $1 \cdot 10^{-4}$ | -0.001 | 0.25 | 24 |

[a]: Rotationsbeschichtung: 1000 rpm, 1000 rpm·s⁻¹, 60 s; Konzentration: 10 mg/ml in Chloroform [b] Rotationsbeschichtung: 1000 rpm, 1000 rpm·s⁻¹, 60 s; Konzentration: 10 mg/ml in Chloroform. Tempern bei 220 °C für fünf Minuten. [c]: 700 rpm, 1000 rpm·s⁻¹, 60 s; Konzentration: 10 mg/ml in Chloroform. Tempern bei 220 °C für fünf Minuten, Fabrikation unter Sauerstoffausschluss. [d]: 1000 rpm, 1000 rpm·s⁻¹, 60 s. Konzentration: 10 mg/ml in Chloroform. Tempern bei 220 °C für fünf Minuten, Fabrikation unter Sauerstoffausschluss.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Messungen der Proben, die sich in der flüssigkristallinen Mesophase befinden, einen schwachen photoelektrischen Effekt zeigen. Das Material ist also theoretisch für den Einsatz in der organischen Photovoltaik geeignet. Die Herausforderung ist jedoch in diesem Fall insbesondere die Orientierung der Kolumnen. Direkt nach der Rotationsbeschichtung wird eine amorphe Phase erhalten, was auch die I-V-Untersuchung der Mischung ohne Tempern bestätigt. Nach Heizen in die flüssigkristalline Phase hingegen kann der korrekte charakteristische Verlauf der Dunkel- und Hellkennlinie beobachtet werden, was auf ein potentielles, organisches, photovoltaisches Material hindeutet. Zwar konnte anhand der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 6.1.1) gezeigt werden, dass die Mesogene durch das Tempern in kolumnaren Teilstücken organisieren, jedoch sind diese hier durch das Aufschleudern nahezu isotrop verteilt, bzw. weisen eine planare Ausrichtung auf.^[107] Wahrscheinlich ist nur ein extrem geringer Bruchteil der Kolumnen senkrecht zur Kathode orientiert, diese kleinen Bereiche sind in diesem Fall wohl der Grund dafür, dass überhaupt ein Strom gemessen werden konnte. Für eine optimierte Zelle hingegen müsste eine homöotrope Orientierung des gesamten Materials vorliegen, was in diesem Fall wohl die Effizienz deutlich erhöhen würde. Deshalb fokussierte sich die restliche Arbeit auf das Ziel der homöotropen Orientierung dieser komplexen LC-Systeme.

7.2 Orientierungsversuche zur homöotropen Orientierung

Die am weitesten verbreitete Methode zur Induzierung einer homöotropen Orientierung ist das Abkühlen aus der isotropen Phase zwischen zwei Substraten,^[83, 89, 90] was jedoch in diesem Fall aufgrund der extrem hohen Klärtemperaturen nicht möglich ist. Eine Alternative hierzu ist das Tempern unterhalb des Klärpunktes in der kolumnaren Phase, wodurch ebenfalls eine Umorientierung des Materials möglich ist.^[25, 43, 108, 109] Im Gegensatz zu einem Phasenübergang wurde dieser Prozess von Grelet *et al.* als ein „anchoring transition“ (Verankerungsübergang) beschrieben. Je größer die Schichtdicke, desto länger dauert dieser Vorgang und desto höhere Temperaturen werden beim Tempern benötigt. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch auch die Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit, da bei zu schnellem Wachstum ($> 1 \mu\text{m}/\text{min}$) Inhomogenitäten im Film beobachtet werden konnten, die in einer Photovoltaikzelle zu Kurzschlüssen führen können. Deshalb ist es wichtig, diesen Vorgang bei so niedrigen Temperaturen wie möglich durchzuführen.^[108] Neben dem Glassubstrat, auf das der Flüssigkristall mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen wird, dient eine dünne Metallschicht, wie beispielsweise Al oder Ag als zweites Substrat, indem das LC-Material im Sandwich vorliegt.^[25]

Zur Induktion einer homöotropen Orientierung der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** wurden in Zusammenarbeit mit Frau Astrid Kudzus aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Würthner Glassubstrate mit diesem Material beschichtet, wobei als obere Schicht Aluminium mit einer Dicke von 100 nm aufgedampft wurde. Aufgrund der Abhängigkeit dieses Prozesses von der Schichtdicke wurde die Konzentration der Lösungen (2 mg/ml, 10 mg/ml, 20 mg/ml) zur Rotationsbeschichtung sowie die Geschwindigkeit der Abscheidung (700 rpm, 1000 rpm, 3000 rpm je 60 s) variiert, sodass insgesamt neun unterschiedliche Testsubstrate erhalten wurden.

Diese wurden nun mit Hilfe des Polarisationsmikroskops im Reflektionsmodus temperaturabhängig studiert. Unabhängig von der Schichtdicke wurde jedoch immer das gleiche Resultat beobachtet. Abbildung 155 A-C zeigt Bilder eines Films ($c = 10 \text{ mg/ml}$, 700 rpm) die bei 200 °C im Abstand von je 30 Minuten aufgenommen wurden, wobei jedoch keinerlei Veränderung zu sehen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Mesogene noch nicht fluide genug für eine Umorganisation sind. Bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C konnte auch nach längerem Tempern keine Veränderung des Films beobachtet werden. Ab dieser Temperatur konnten jedoch größere schwarze Bereiche identifiziert werden, deren Wachstum insbesondere bei einer Temperatur von 280 °C rasant zunimmt (Abbildung 155 D, E, F).

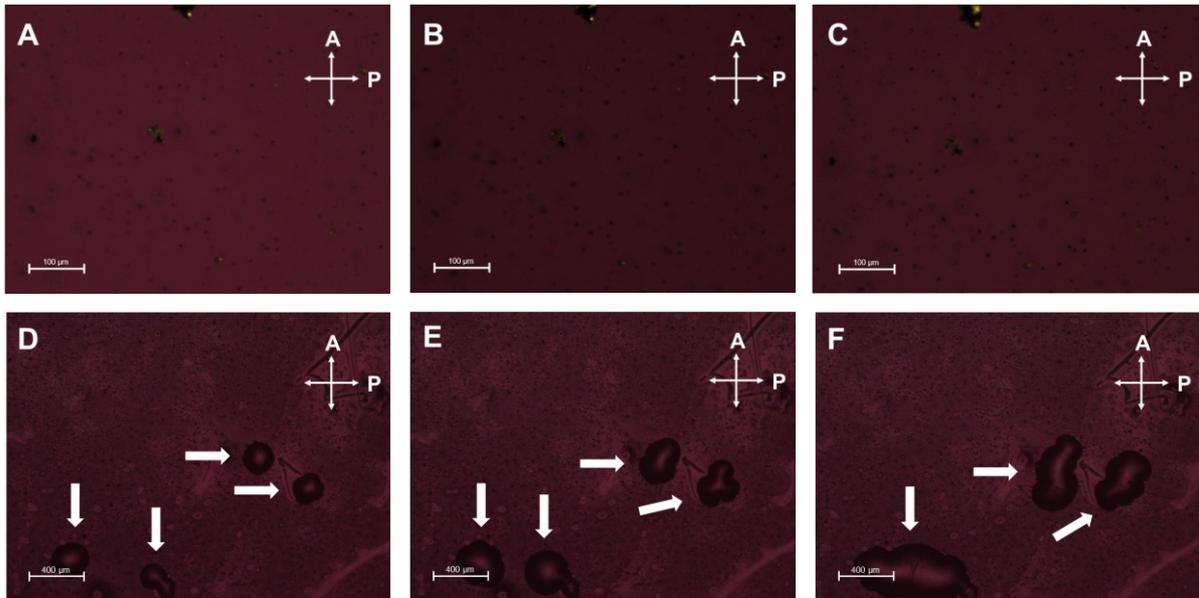


Abbildung 155: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** zwischen einem Glassubstrat und einer Aluminiumschicht zur homöotropen Orientierung im Reflektionsmodus (Hellfeld). Aufnahmen bei 200 °C nach 30 Minuten (A), 60 Minuten (B) sowie nach 90 Minuten (C). Aufnahmen bei 280 °C nach 30 Minuten (D), 60 Minuten (E) sowie nach 120 Minuten (F). Die weißen Pfeile (D-F) zeigen das Wachstum der dunklen Flächen, diese entsprechen einer Tröpfchenbildung aufgrund von Entnetzung.

Die schwarzen Domänen wurden genauer untersucht, wobei offensichtlich wurde, dass diese unterschiedliche Ränder besitzen, die auf mehrere Schichten hindeuten (Abbildung 156 A, B). Auch zeigten sich bei Betrachtung der Substrate leichte Erhebungen in der Aluminiumschicht (Abbildung 156 C). Diese Beobachtungen deuten auf zunehmende Entnetzung („Dewetting“) des Substrates sowie Bildung von tropfenförmigen Clustern hin^[356, 357], was in der Regel bei hohen Temperaturen auftritt. Hierbei werden vom Material kleine Tropfen bzw. Substanzansammlungen von relativ großer Dicke gebildet, was die Ausbildung einer geordneten homöotropen Orientierung verhindert (Abbildung 156).^[43, 108, 356, 358]

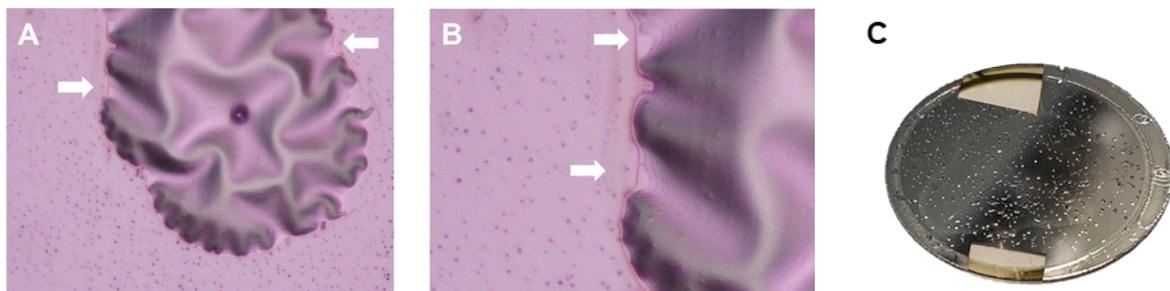


Abbildung 156: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der gebildeten Substanzansammlungen mit 20-facher Vergrößerung (A) und 50-facher Vergrößerung (B) im Reflektionsmodus. Makroskopische Auswirkungen dieser Ansammlungen auf die Aluminiumschicht der Substrate (C).

Diese Beobachtungen zeigen, dass unterhalb von 250 °C die Mesogene noch nicht die nötige Fluidität für eine Umorientierung besitzen, jedoch wird bei höheren Temperaturen eine effektive homöotrope Orientierung durch die einsetzende Entnetzung unterbunden. Die peripheren Oligo(ethylenoxy)ketten in dieser Mischung zeigen im Vergleich zu aliphatischen

Ketten aufgrund der zahlreichen Sauerstoffatome und der erhöhten Polarität^[359, 360] wahrscheinlich eine andere Wechselwirkung mit dem Glassubstrat, was eine Umorientierung der planaren Orientierung, bei der der Kontakt der Ketten mit dem Substrat maximiert ist, zusätzlich erschwert. Aus diesem Grund wurden die gleichen Versuche noch einmal mit der Mischung der Verbindungen **S5** und **S9**, die das gleiche Stilbengerüst besitzen, jedoch mit peripheren aliphatischen Ketten dekoriert sind, wiederholt. Hier wurde nur eine Konzentration getestet, zur Variation der Schichtdicke wurden unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Rotationsbeschichtung gewählt ($c = 10 \text{ mg/ml}$; 750 rpm, 1000 rpm, 3000 rpm; $1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$, 60 s). Allerdings konnte hier ebenfalls keine Umorientierung zu einer homöotropen Orientierung beobachtet werden, es fand erneut Entnetzung ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, was sich durch die Bildung von kleinen tropfenförmigen Clustern bemerkbar machte.

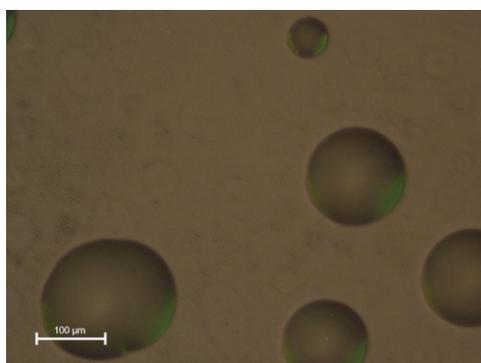


Abbildung 157: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der rotationsbeschichteten 1:1-Mischung der Verbindungen **S5** und **S9** ($c = 10 \text{ mg/ml}$, 3000 rpm, $1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$, 60 s) bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 60 Minuten Heizen im Reflektionsmodus. Die kreisförmigen Anreicherungen resultieren aus der Entnetzung des Substrates.

Ebenfalls wurde in Kooperation mit Herrn Joshua Bahr aus dem Arbeitskreis von Herrn Dr. Jester der Universität Bonn versucht, die Einzelmoleküle mit Freiraum **S2**, **S13**, **S17**, die sterisch überfrachteten Verbindungen **S7**, **S14** und **S18** sowie die entsprechenden 1:1-Mischungen **S18** auf einer HOPG (hochorientiertes pyrolytisches Graphit)-Oberfläche zu orientieren. Hierbei wurden die Substanzen bereitgestellt, die Experimente wurden von Herrn Joshua Bahr durchgeführt.

Bis auf die Verbindungen mit Alkoxyketten **S13** und **S17** ließen sich die Substanzen unter allen denkbaren Bedingungen (unterschiedliche Konzentrationen sowie thermische Behandlung) nicht abbilden. In Übersichtsbildern lassen sich bei den Untersuchungen von **S13** und **S17** die Moleküle als einzelne helle Punkte ausmachen, jedoch konnte kein einheitliches Packungskonzept auf der Oberfläche und somit auch keine submolekulare Auflösung beobachtet werden. Vermutlich liegen zu viele Freiheitsgrade durch die Flexibilität der jeweiligen Backbones in den entsprechenden Armen vor, weshalb die Moleküle nicht in ein einheitliches Packungskonzept dirigiert werden konnten. Außerdem sind die Ketten für solch große Verbindungen eventuell zu kurz.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe dieser Methoden keine einheitliche homöotrope Orientierung ausgebildet werden kann.

7.3 Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14**^[351]

In Kooperation mit Herrn Genya Uzurano sowie Herrn Dr. Akihiko Fujii aus dem Arbeitskreis von Prof. Ozaki (Osaka, Japan) wurde die 1 : 1-Mischung der thiophenhaltigen Sterne **S13** und **S14** bezüglich ihrer Eignung in der organischen Photovoltaik untersucht. Hierbei wurden die Substanzen bereitgestellt, die Messungen, die in diesem Kapitel beschrieben sind und die Auswertung dieser wurden von den entsprechenden Kooperationspartnern in Japan durchgeführt. Die HOMO-Werte wurden dabei jeweils von den Reinsubstanzen sowie von der Mischung vor und nach fünfminütigem Tempern bei 220 °C mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt, die Bandlücke und somit das LUMO mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie. Diese Werte sind in Tabelle 11 dargestellt.^[351]

Tabelle 11: Übersicht über die HOMO- und LUMO-Werte sowie die Bandlücke der Verbindungen **S13**, **S14** und der 1 : 1-Mischung vor und nach Tempern.

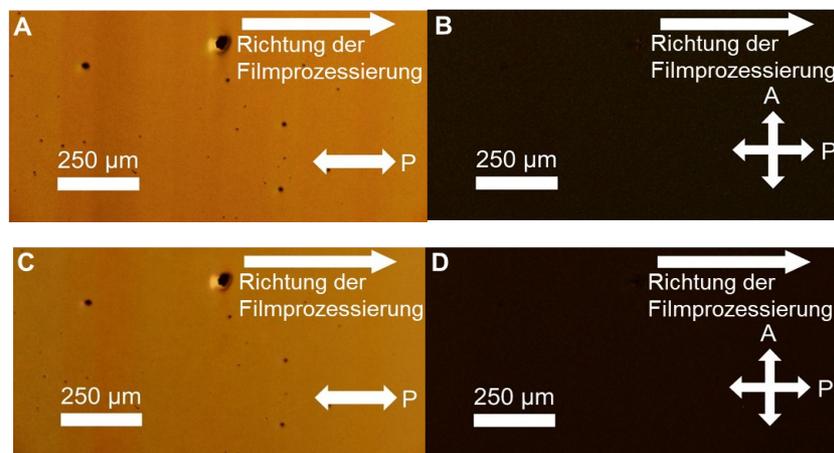
| | HOMO [eV] | LUMO [eV] | Bandlücke [eV] |
|---|-----------|-----------|----------------|
| S13 | -5.20 | -3.63 | 1.57 |
| S14 | -5.38 | -3.80 | 1.58 |
| 1 : 1-Mischung (vor dem Heizprozess) | -5.31 | -3.74 | 1.57 |
| 1 : 1-Mischung (nach dem Heizprozess) | -5.27 | -3.73 | 1.54 |

In der Regel variieren die HOMO- und LUMO-Energien bei Phthalocyaninen, je nach Substituenten und Zentralatom zwischen -(4.6-5.8 eV (HOMO)) sowie -(3.3-4.4 eV (LUMO)).^[55, 361, 362] Während das LUMO-Level von **S14** von -3.8 eV identisch mit dem von PCBM (-3.8 eV) ist, so liegt das HOMO von **S13** bei -5.2 eV, was perfekt mit der Austrittsarbeit einer ITO-Elektrode übereinstimmt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein Einsatz dieser Substanzen in der organischen Photovoltaik möglich ist. Eine entscheidende Voraussetzung ist jedoch erneut eine erfolgreiche homöotrope Orientierung. Hierzu wurden, analog zu den Orientierungsversuchen mit den Stilbensternen, Zellen gebaut, bei denen auf einem ITO-Substrat die Mischung mittels Bar-Coating aus Lösung (Chlorbenzol) aufgetragen wurde. Im letzten Schritt wurde eine MoO₃/Ag-Schicht aufgedampft. Obwohl bei dem Verfahren mittels Bar-Coating bei diskotischen Mesogenen in der Regel planare Filme erhalten werden, wurde im vorliegenden Fall nur ein amorphes Material beobachtet, welches mittels polarisationsmikroskopischer Untersuchungen bestätigt werden konnte. Zur Umorientierung wurde nun eine Serie von Heizprozessen durchgeführt, wobei zwischen dem Vortemporn (vor Auftragen der MoO₃/Ag-Schicht) und dem Nachtemporn (nach Auftragen der MoO₃/Ag-Schicht) unterschieden wurde. Der Fortschritt der Umorientierung wurde dabei mit

Hilfe der Aufnahme von Strom-Spannungskurven an einem Sonnenlichtsimulator (AM1.5G) sowie mittels Polarisationsmikroskopie überprüft.

Hierbei wurde deutlich, dass weder Vor- noch Nachtempern bei Temperaturen von $\leq 220\text{ °C}$ zu einem sichtbaren Resultat in Bezug auf die Photoleitfähigkeit führen (Abbildung 158, Abbildung 159).

Abbildung 158 zeigt die Experimente, die ohne jegliches Vortempern durchgeführt wurden. Bei der I-V-Messung direkt nach Prozessierung wurden starke Fehlströme generiert, weshalb keine Photoleitfähigkeitswerte bestimmt werden konnten (Abbildung 158 E). Zudem wurde nach dem Auftragen der Substanz bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zwischen gekreuzten Polarisatoren nur ein schwarzes Bild erhalten (Abbildung 158 B), ohne gekreuzte Polarisatoren lässt sich nur ein amorpher Film ohne eine Vorzugsorientierung beobachten (Abbildung 158 A, C). Zwar wird durch das Nachtempern bei 200 °C die Entstehung von Fehlströmen unterdrückt (Abbildung 158 F), jedoch erscheint das Bild immer noch schwarz, es konnte somit keine Doppelbrechung beobachtet werden (Abbildung 158 D). Direkt nach Prozessierung wird, wie auch die Röntgenmessungen bestätigen, eine amorphe Phase erhalten, ohne Heizen findet kein Klick-Prozess statt, was die Fehlströme erklärt. Durch das Nachtempern bei 200 °C hingegen ist die Struktur durch die sukzessive Umorientierung geordneter, es konnten geringe elektrische Photoleitfähigkeiten bestimmt werden. Jedoch unterscheiden sich diese im Dunkeln sowie unter Belichtung kaum (Abbildung 158 F).^[351]



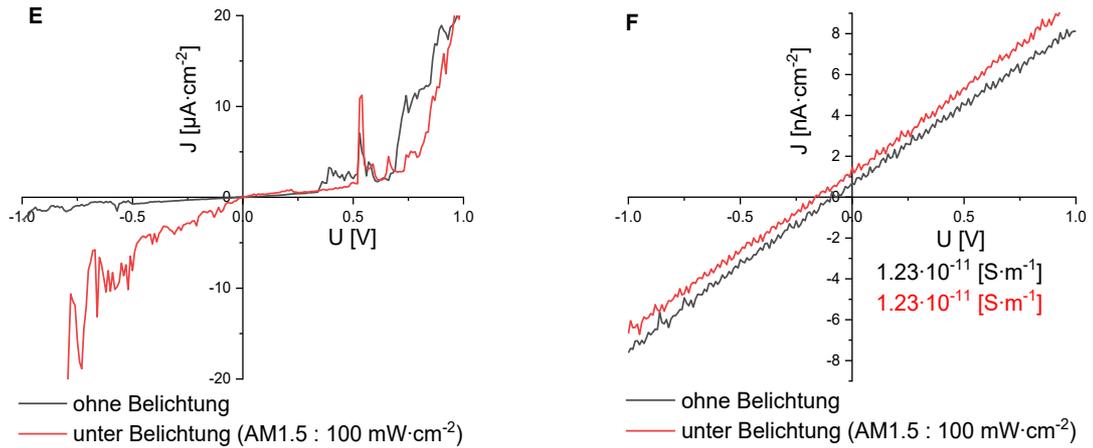
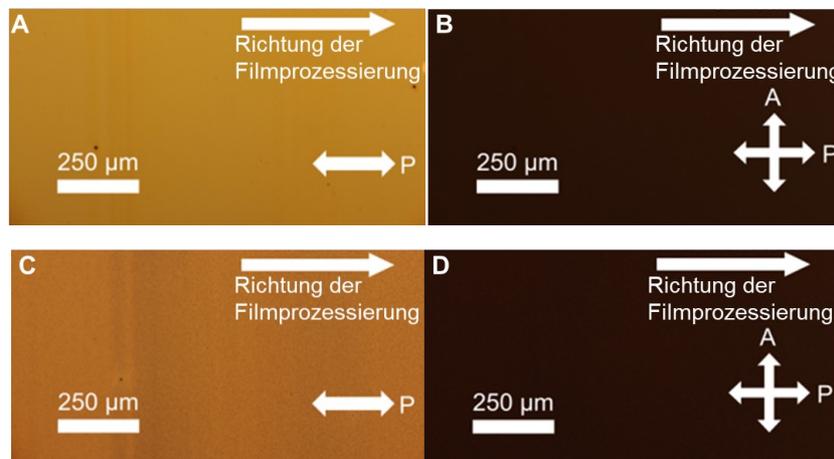


Abbildung 158: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** ohne Vortempern und Nachtempern (A, B) sowie nach 36-stündigem Nachtempern bei 200 °C (C, D) ohne (A, C) sowie mit gekreuzten Polarisatoren (B, D) im Reflektionsmodus. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempern (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempern bei 200 °C (F).^[351]

Die Experimente, die nach fünfminütigem Vortempern bei 220 °C durchgeführt wurden, sind in Abbildung 159 dargestellt. Durch diesen thermischen Prozess konnte ohne weiteres Nachtempern, im Gegensatz zur Messung ohne Vortempern, eine geringe Photoleitfähigkeit bestimmt werden, wobei sich jedoch die Hell- und Dunkelkennlinien kaum unterscheiden (Abbildung 159 E). Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren erscheinen hingegen sowohl direkt nach der Prozessierung als auch nach 36-stündigem Nachtempern bei 200 °C schwarz (Abbildung 159 B, D), ohne gekreuzte Polarisatoren kann ein einheitlicher Film beobachtet werden (Abbildung 159 A, C). Dies deutet auf die geringe Ordnung der Phase hin, was auch die geringe Photoleitfähigkeit erklärt, wobei auch durch das 24-stündige Nachtempern bei 200 °C keine Erhöhung dieser und kein unterschiedlicher Verlauf der Hell- und Dunkelkennlinien beobachtet werden konnte (Abbildung 159 F).^[351]



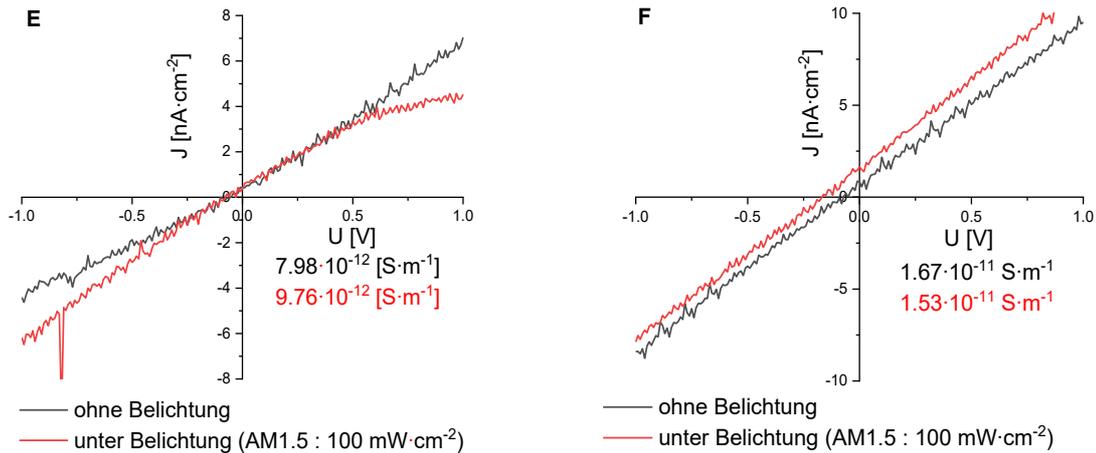


Abbildung 159: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** nach fünfminütigem Vortempern bei 220 °C vor dem Nachtempern (A, B) sowie nach 36-stündigem Nachtempern bei 200 °C (C, D) ohne (A, C) sowie mit gekreuzten Polarisatoren (B, D) im Reflektionsmodus. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempern (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempern bei 200 °C (F).^[351]

Sobald das Substrat für fünf Minuten bei 280 °C vorgetempert wurde, traten deutliche Änderungen auf (Abbildung 160).

Während direkt nach Prozessierung des Films ohne Nachtempern noch keine Doppelbrechung unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden konnte (Abbildung 160 A), konnte Doppelbrechung direkt zu Beginn des Nachtemperungsprozesses bei 200 °C infolge einer teilweise planaren Orientierung beobachtet werden (Abbildung 160 B). Außerdem konnten kleine schwarze Bereiche, die auf eine homöotrope Orientierung hindeuten, identifiziert werden. Verlängertes Nachtempern für zehn Minuten bzw. 24-Stunden bei 200 °C führte dabei zu einer zusätzlichen Aufhellung (Abbildung 160 C, D; die homöotropen Domänen sind mit weißen Pfeilen gekennzeichnet). Die Messungen der Stromdichte direkt nach Vortempern sowie nach zwölfstündigem Nachtempern bei 200 °C lieferten jedoch unabhängig davon, ob belichtet wurde oder nicht, nahezu identische Werte (Abbildung 160 E).

Obwohl keine Veränderung der Struktur anhand der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen nach 24 Stunden im Vergleich zu den Untersuchungen nach zehn Minuten festgestellt wurde, konnte nach 24-stündigem Nachtempern bei 200 °C eine um den Faktor 300 erhöhte Photoleitfähigkeit unter Belichtung im Vergleich zum Dunkelstrom gemessen werden (Abbildung 160 F). Die Doppelbrechung blieb auch nach Abkühlen bestehen.^[351]

Erst ab längerem Tempern bei 280 °C zeigten sich auch in der Textur der Mischung Veränderungen, wobei eine Abnahme der Doppelbrechung beobachtet werden konnte. Die Zellen, die nach 30-minütigem Heizen auf 280 °C vermessen wurden, zeigten allerdings hohe Fehlströme, was darauf hindeutet, dass das Material oder die Struktur der Zelle beschädigt wurde.

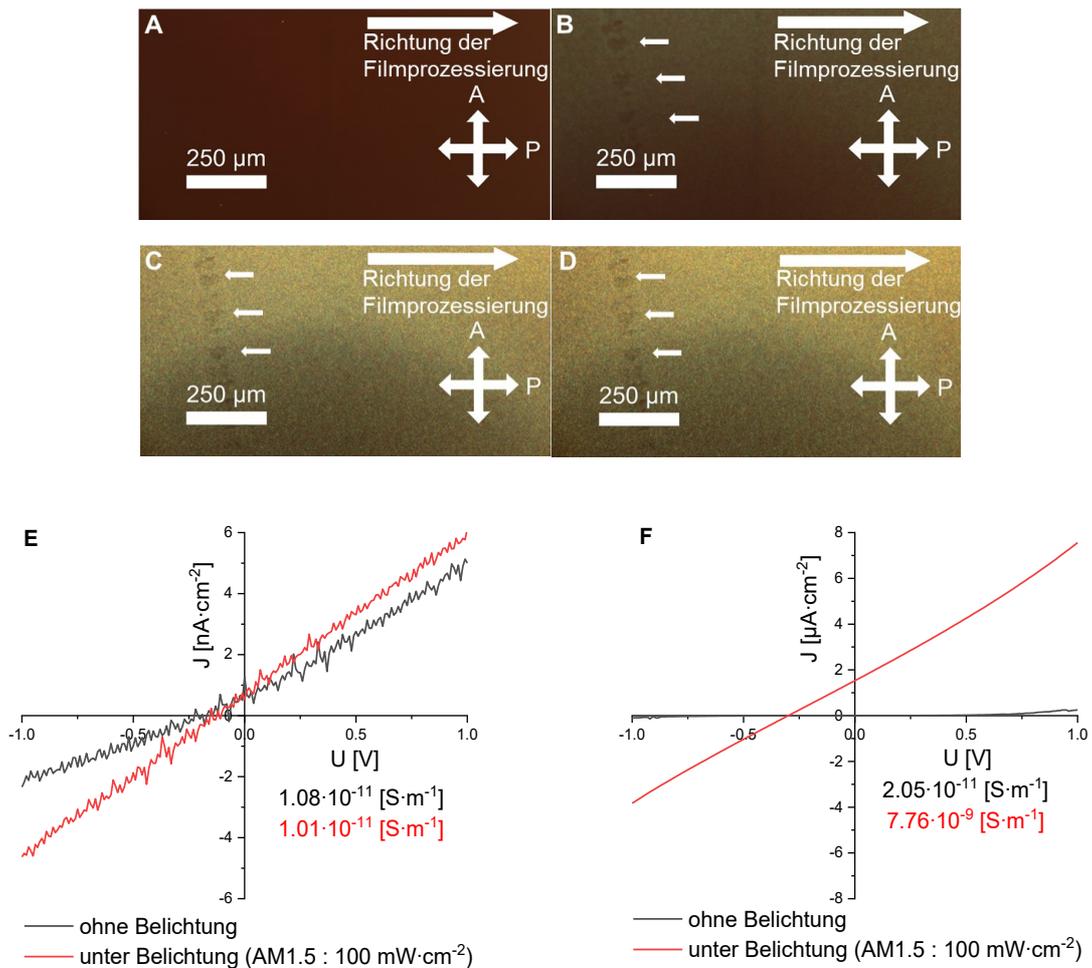
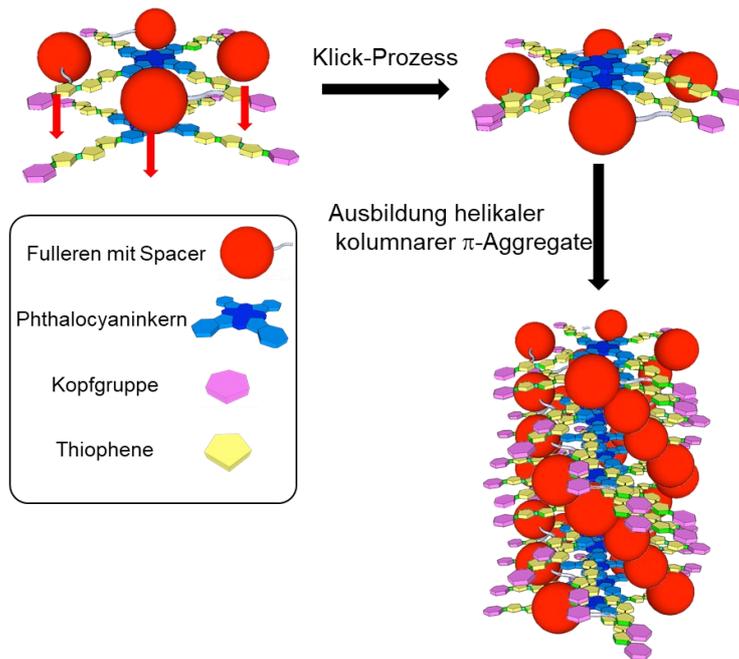


Abbildung 160: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von **S13** und **S14** vor dem Vortempern (A), nach fünfminütigem Vortempern bei 280 °C und direktem Heizen auf 200 °C (B), nach zehnminütigem (C) sowie nach 24-stündigem Nachtempern (D) bei 200 °C bei gekreuzten Polarisatoren im Reflektionsmodus mit Kennzeichnung der homöotropen Domänen mit weißen Pfeilen. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempern (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempern bei 200 °C (F).^[351]

In Abbildung 161 sind die beschriebenen Beobachtungen schematisch dargestellt, wobei zum einen Experimente zur Umorientierung (Abbildung 161 B), zum anderen der allgemeine supramolekulare Klick-Prozess zur Freiraumfüllung gezeigt werden (Abbildung 161 A).

Direkt nach der Bar-Coating liegt eine amorphe Phase vor, bei der es sich nur um willkürlich verteilte Einzelmoleküle handelt, es herrscht jedoch noch keine geordnete kolumnare Struktur, hierauf deutet insbesondere das Auftreten der Fehlströme bei der Messung ohne Vortempren hin (Abbildung 158 E). Nach Vortempren auf 280 °C jedoch sind die Mesogene flüchtig genug, sodass der Klick-Prozess stattfindet, es werden geordnete kolumnare Aggregate gebildet. Durch anschließendes Heizen auf 200 °C findet nun die Umorientierung zu einer höher geordneten Phase statt, weshalb Doppelbrechung beobachtet werden kann. Dies ist bei den Untersuchungen ohne sowie mit Vortempren bei 200 °C nicht der Fall.^[351]

A: Allgemeiner Klick-Prozess



B: Schematische Darstellung der Umorientierungsexperimente

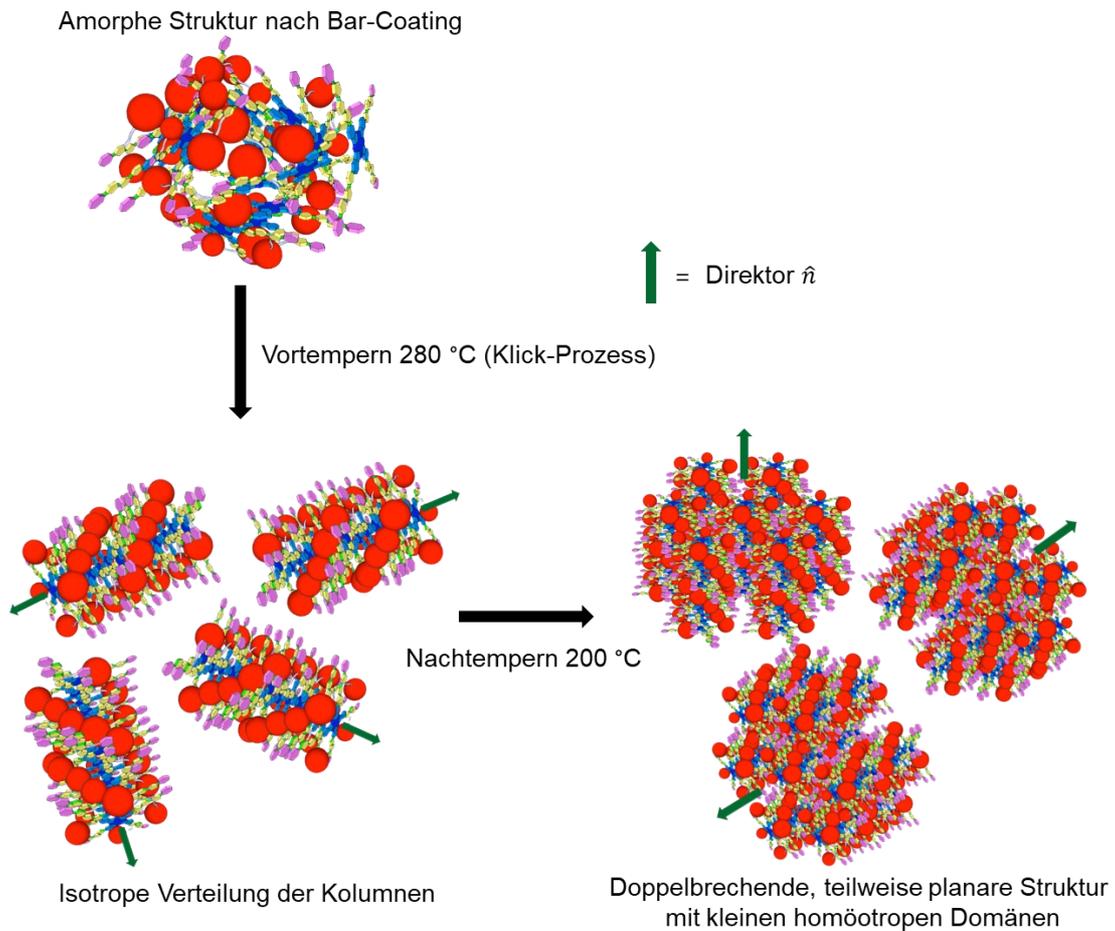


Abbildung 161: Darstellung des Klick-Prozesses (A) und schematische Darstellung der Experimente zur Orientierung (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“.

In einigen kleinen Bereichen bilden die Kolonnen zudem eine homöotrope Orientierung aus, diese erscheinen pseudoisotrop. Durch anschließendes 24-stündiges Tempern bei 200 °C wird die Ordnung der unterschiedlichen Kolonnen erhöht und der Kontakt zu den Elektroden optimiert, was zu einer deutlichen Veränderung des Stromdichteprofiles und zu einem 300-mal höheren Photostrom bei Belichtung führte.^[351]

Da nur in den homöotropen Bereichen eine Verbindung der Elektroden vorliegt, ist die gemessene Leitfähigkeit wohl die Konsequenz der einzelnen schwarzen Punkte. Zwar ist diese im Vergleich mit Photovoltaikzellen sehr gering, jedoch nehmen die homöotropen Bereiche auch nur einen kleinen Teil der Gesamtfläche ein. Falls es möglich wäre, eine vollständige homöotrope Orientierung auszubilden, so würde die Photoleitfähigkeit zusätzlich um ein Vielfaches steigen. Hierfür werden jedoch Materialien mit niedriger Viskosität und Klärpunkten benötigt, bei denen ein längeres Tempern unterhalb einer Temperatur von 280 °C möglich wäre, sodass die Zelle nicht beschädigt wird und größere homöotrope Bereiche ausgebildet werden können.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Dissertation war die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von nicht-konventionellen, formtreuen, vierarmigen Phthalocyanin-Sternmesogenen (Abbildung 162).

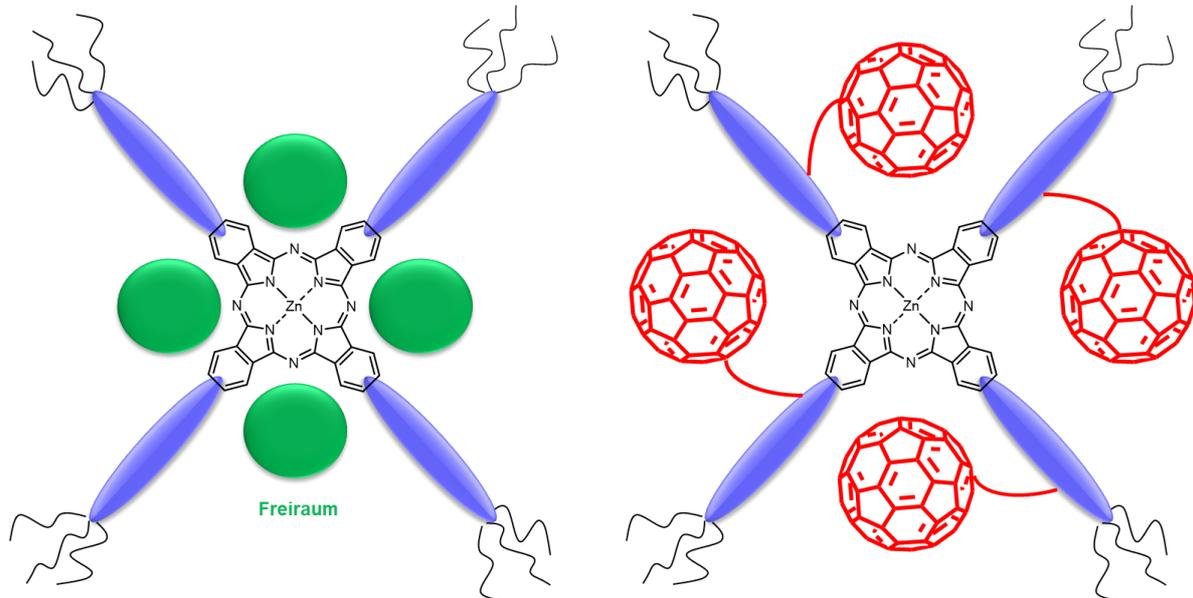


Abbildung 162: Schematische Darstellung der Phthalocyanine mit Freiraum (links) und der sterisch überfrachteten Verbindungen (rechts).

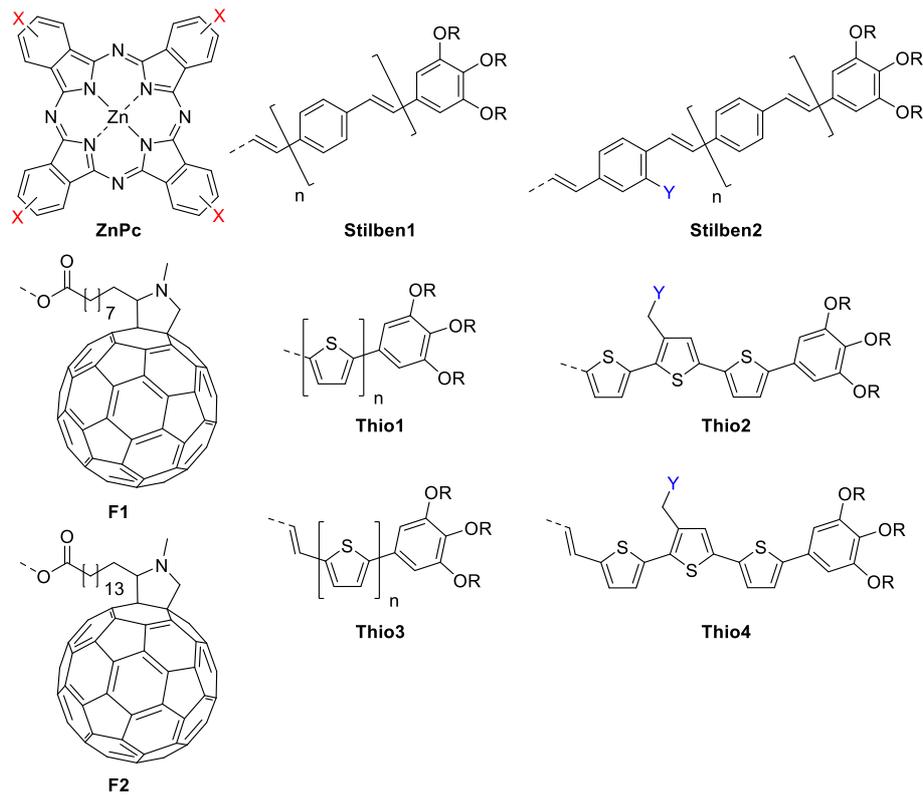
Durch zunehmende Länge der konjugierten Arme steigt der intrinsische Freiraum, der während der Selbstorganisation der Mesogene in der Mesophase gefüllt werden muss.^[65] Dies sollte in dieser Arbeit zur Strukturbildung von neuen Flüssigkristallssystemen genutzt werden. Dabei sollte zunächst die supramolekulare Struktur in reiner Phase mittels Polarisationsmikroskopie (POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgenbeugung (XRS) studiert werden. Es wird des Weiteren erwartet, dass durch Zumischen von sterisch überfrachteten Phthalocyanin-Fulleren-Dyaden die Freiräume durch die, über einen Spacer verknüpften, kugelförmigen Fullerene gefüllt werden und völlig neue Phasen entstehen. Entsprechend der Literatur^[53, 126] sollte das Einbringen von Fullerengästen, die via flexible Spacer mit den konjugierten Armen verbunden sind, zur Ausbildung einer höher geordneten, nanosegregierten Donor-Akzeptor-Struktur mit helikaler Ordnung führen. Im vorliegenden System sollen die konjugierten Arme als Antennensysteme fungieren, die Energie sammeln und auf den Phthalocyaninkern übertragen. Anschließend soll zwischen Phthalocyanin-Donor und Fulleren-Akzeptor eine Ladungsseparation stattfinden. Durch die kolumnare Packung wird erwartet, dass die getrennten Ladungen zu Elektroden transportiert werden können. Diese Systeme könnten daher als Photovoltaik- oder

Photodetektormaterialien dienen. Die Strukturbildung wurde als Funktion der Armlänge, der Natur der peripheren Ketten und der Spacerlänge studiert.

Die Synthese der Mesogene wurde erfolgreich über eine konvergente Syntheseroute durchgeführt. Hierbei wurden zunächst die vollständigen Arme aufgebaut und erst im letzten Schritt zu den entsprechenden Phthalocyaninen in typischen Ausbeuten zwischen 8 % und 37 % tetracyclomerisiert. Die Arme wurden dabei hauptsächlich durch sukzessive Wittig-Horner-Reaktionen (**S1-S9**) beziehungsweise Suzuki-Kupplungen (**S10-S18**) präpariert. Im Fall der fullerensubstituierten Mesogene mit stilbenoiden Armen (**S7-S9**) wurde als Kopplungspunkt für die Fullerene mit carboxyfunctionalisiertem Spacer eine phenolische OH-Gruppe, analog zu den Arbeiten von M. Hügel^[53, 126] gewählt. Eine Herausforderung stellte die Einführung einer geeigneten funktionellen Gruppe für die Oligo(thiophen)-Derivate (**S14, S18**) dar. Die ausgesuchte Hydroxymethylgruppe musste unter den Kopplungsbedingungen der Suzuki- bzw. Wittig-Horner-Reaktionen geschützt werden, jedoch konnte nach der Tetracyclomerisierung die THP-Schutzgruppe nicht mehr vollständig vom Produkt abgespalten werden. Erst die Tetracyclomerisierung nach vorheriger Abspaltung der Schutzgruppe führte zum entscheidenden Erfolg, der nach Steglich-Veresterung der Fulleren-Derivate die Zielverbindungen (**S14, S18**) lieferte.

Die thermotropen Eigenschaften wurden mittels Polarisationsmikroskopie, DSC und Röntgenbeugung untersucht. Mit den hieraus gewonnenen Informationen konnte in vielen Fällen ein Modell der Selbstorganisation der flüssigkristallinen Phase erstellt werden. Nur bei der kleinsten untersuchten Verbindung **S10** konnte ein Übergang in die isotrope Phase beobachtet werden, die restlichen Phthalocyanine zersetzen sich bei Temperaturen im Bereich von 350°C. Das Einführen von Oligo(ethylenoxy)ketten in den Verbindungen **S1-S3** resultierte nicht in der erwarteten Verringerung der Klärtemperaturen. Aufgrund des geringeren synthetischen Aufwands wurden deshalb die weiteren Oligo(phenylenethylen)- und Oligo(thiophen)sterne mit Dodecyloxyketten präpariert.

Eine Übersicht über die Zielmoleküle ist in Abbildung 163 dargestellt.



| Zielmolekül | X | n | Y | R |
|-------------|----------|---|----|--|
| S1 | Stilben1 | 0 | H | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S2 | Stilben1 | 1 | H | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S3 | Stilben1 | 2 | H | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S4 | Stilben1 | 0 | H | C ₁₂ H ₂₅ |
| S5 | Stilben1 | 1 | H | C ₁₂ H ₂₅ |
| S6 | Stilben1 | 2 | H | C ₁₂ H ₂₅ |
| S7 | Stilben2 | 0 | F1 | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S8 | Stilben2 | 1 | F2 | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S9 | Stilben2 | 0 | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |
| S10 | Thio1 | 0 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S11 | Thio1 | 1 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S12 | Thio1 | 2 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S13 | Thio1 | 3 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S14 | Thio2 | | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |
| S15 | Thio3 | 1 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S16 | Thio3 | 2 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S17 | Thio3 | 3 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S18 | Thio4 | | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |

Abbildung 163: Übersicht über die Zielmoleküle S1-S18.

Die Mesogene ohne Fullere bilden über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (25 °C- 300 °C) Flüssigkristallphasen aus, die allerdings bei niedrigen Temperaturen hoch viskos waren bzw. in einem nicht mehr scherbaren, glasartigen Zustand erstarrten. Die Untersuchungen zeigten (POM, XRS und Dichteuntersuchungen mittels Auftriebsmethode), dass alle Nicht-Fullerensterne kolumnare Mesophasen ausbildeten, wohingegen im Fall der fullerensubstituierten Verbindungen nur amorphe Phasen beobachtet werden konnten. Die eher konventionell diskotischen Verbindungen (z. B. S1, S4, S10, S11, S15) mit wenig

Freiraum zwischen den Armen bilden hexagonale und rechteckige kolumnare Phasen durch eine koplanare Stapelung der Mesogene aus (**S11**, Abbildung 164 A, B). Mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten steigt der intrinsische Freiraum jedoch und kann nicht mehr nur durch Nanosegregation der Ketten und der Aromaten gefüllt werden. Hier deuten die experimentellen Daten zusammen mit der Modellierung der Systeme mittels *Materials Studio* auf eine propellerartige Verzahnung von zwei Mesogenen (z. B. **S2**, **S3**, **S5**, **S13**, **S17**) und somit auf die Ausbildung von Dimeren und die nachfolgende Generierung einer Doppelhelix hin (**S2**, Abbildung 164 C, D). Dadurch kann der Freiraum, bei gleichzeitiger Nanosegregation der molekularen Bausteine, die für die Ausbildung von LC-Systemen essenziell ist, effizient gefüllt werden. Diese Strukturen waren jedoch nicht immer gut orientierbar bzw. zeichneten sich teilweise durch schwache Streusignale für den π - π -Abstand der Phthalocyanine aus.

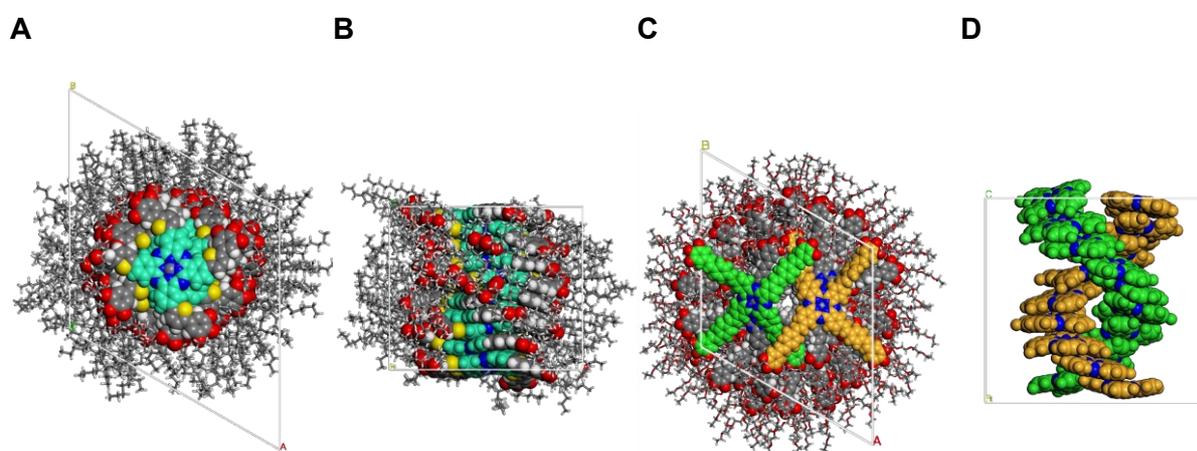


Abbildung 164: Beispiele der erhaltenen geometrieoptimierten Modelle. Modell von **S11** von oben (A) und von der Seite (B) sowie von **S2** von oben (C) und von der Seite, wobei nur die ZnPc-Kerne dargestellt sind (D). Verändertes und angepasstes Bild (C, D) der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Durch Mischungen der Verbindung mit Freiraum **S2** und der sterisch überfrachteten Verbindung **S7** konnte eine neue Struktur generiert werden, in der nun die Fullerene den Freiraum füllen. Hierbei rasten die Fullerene, wie bei einer Kugelarretierung, ein und fixieren die Phthalocyanine der Verbindungen **S7** und **S2** in der Mitte der Kolumne. Dieser Prozess äußert sich durch die nun gute Orientierbarkeit der Proben und die neu entstandenen Signale für regelmäßige π - π -Abstände, die bei der 1 : 1-Mischung ein Optimum erreichen (Abbildung 165 A). Dieser Vorgang wird als neuer supramolekularer Klick-Prozess bezeichnet. Das Ergebnis ist eine hochgeordnete, dreifach nanosegregierte hexagonal kolumnare Donor-Akzeptor-Struktur, bei der die vierfach helikal angeordneten Fullerene effizient den intrinsischen Freiraum zwischen den Armen füllen und die π - π -gestapelten Phthalocyanine im Zentrum der Kolumne arretiert werden (Abbildung 165 C, D). Die gleiche Beobachtung konnte bei Mischungen der Stilbensterne mit aliphatischen Ketten (**S5** und **S9**) und ebenfalls, wenn

auch mit verminderter Ordnung entlang der Kolumne, bei Mischungen von **S3** und **S7** sowie der Thiophensterne **S13** und **S14** gemacht werden, was für eine breite Anwendbarkeit dieses supramolekularen Prozesses spricht (Abbildung 165 B). Sind die Fullerenespacer, wie im Fall der Mischungen von **S3** und **S8**, jedoch zu lang, so wird nur eine amorphe Phase ausgebildet. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass sich die Fullerene zu weit in der Peripherie befinden und so eventuell mit den Oligo(ethylenoxy)ketten wechselwirken.^[344]

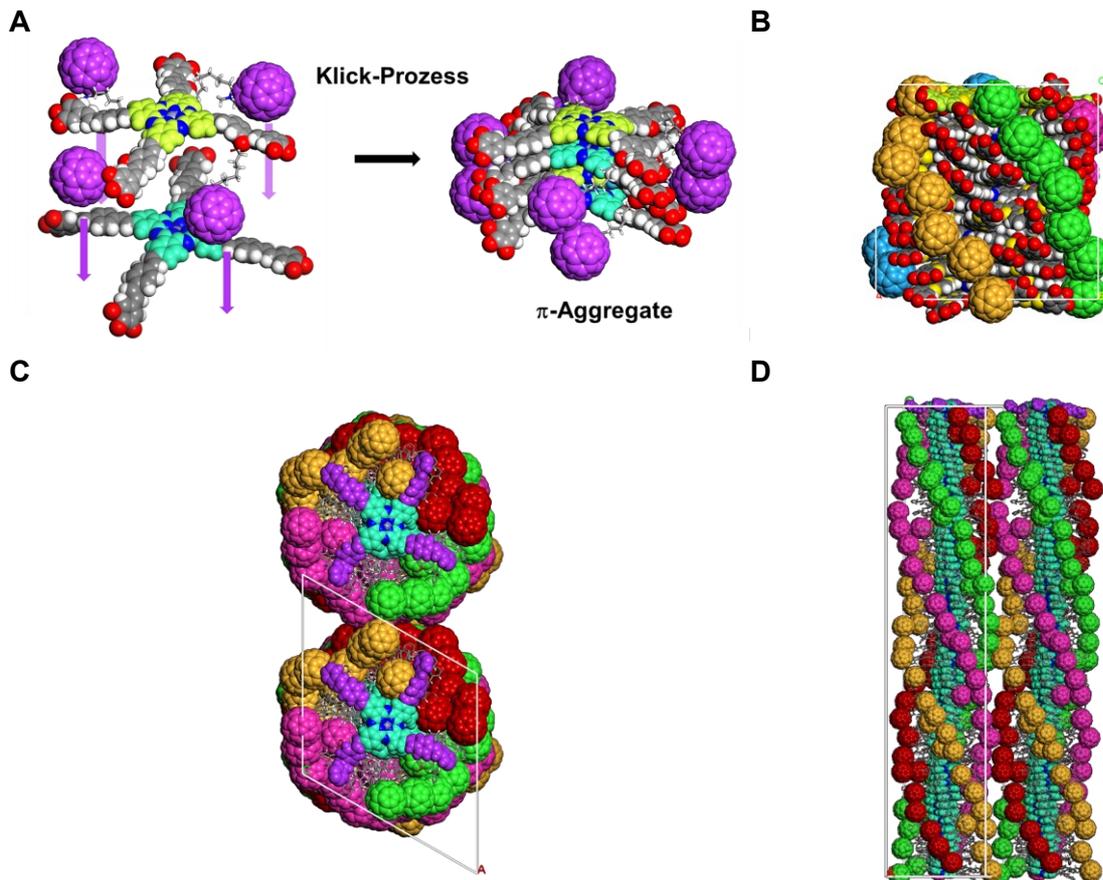


Abbildung 165: Beispiele der Modelle für den Klick-Prozess sowie unterschiedliche Mischungen. Modell des Klick-Prozesses am Beispiel von **S2** und **S7** (A). Modelle der Mischungen von **S13** und **S14** von der Seite (B) und von **S2** und **S7** von oben (C) und von der Seite (D) in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur, wobei bei allen Modellen auf die Darstellung der Ketten verzichtet wurde. Verändertes und angepasstes Bild (A, C, D) der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Überdies wurden die zwei literaturbekannten Verbindungen **I1** und **O1** (Abbildung 166 A, B) erneut präpariert, da für diese Materialien helikale Fullerenstrukturen postuliert wurden, die mit den hier erhaltenen Strukturen verglichen werden sollten.^[67, 68] Überraschenderweise stellte sich heraus, dass diese Materialien lamellare kolumnare Phasen bildeten, bei der die Fullerene in Schichten nanosegregieren und von Phthalocyaninkolumnen umgeben sind. Dies zeigt, dass die Lage der Fullerene innerhalb der Moleküle entscheidend für die supramolekulare Selbstorganisation ist. Während die Einführung von Fullerenen in den intrinsischen Freiraum zwischen den Armen zu einer helikalen Ordnung führt, ordnen sich die Fullerene, die in der Peripherie der Mesogene angebracht sind, in zweidimensionalen Schichten an. Diese

Anordnung wird offensichtlich durch die interne Anbindung der Fullerene völlig verhindert, was erst die helikale Selbstorganisation ermöglicht.

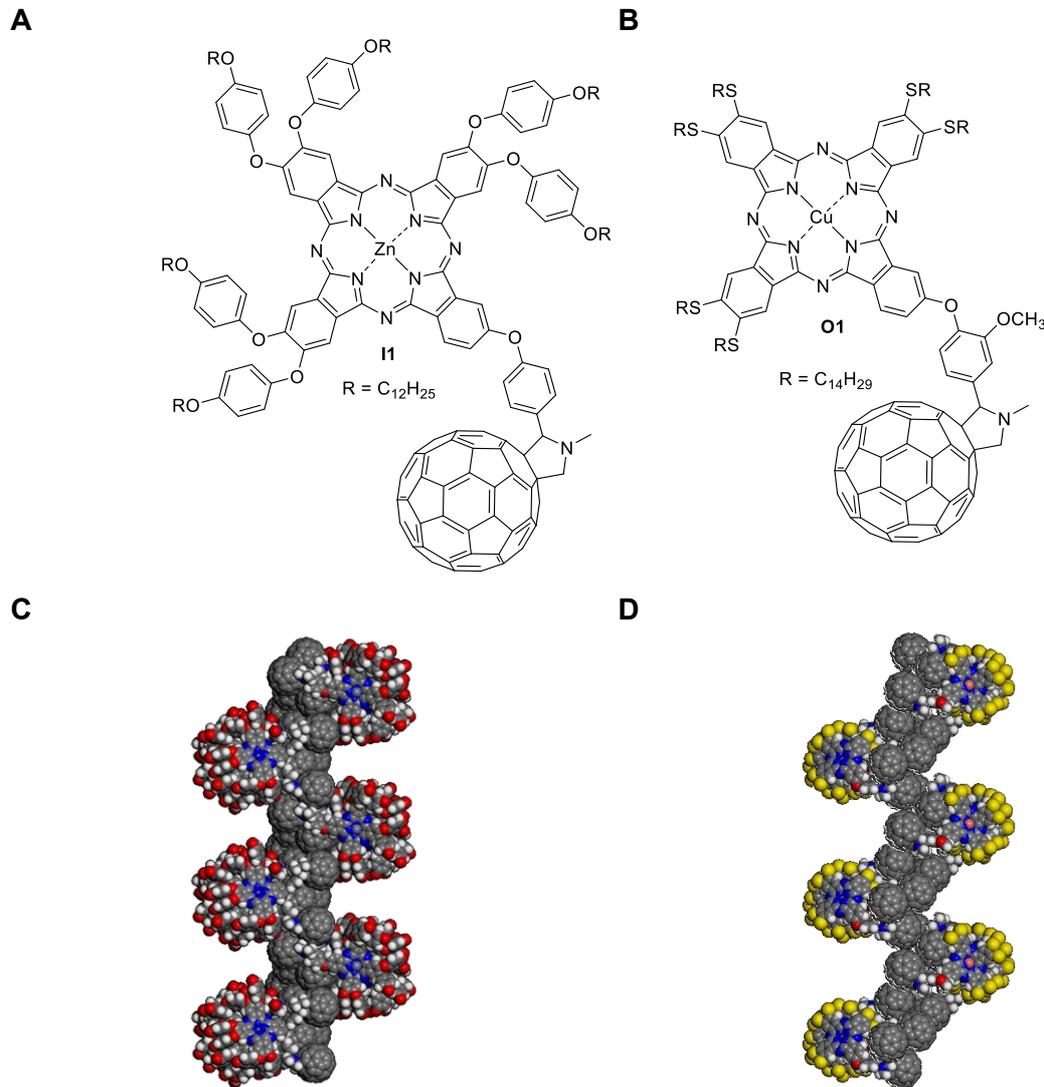


Abbildung 166: Übersicht über die Zielmoleküle **I1** (A) und **O1** (B). Mit *Materials Studio* erstellte Modelle der lamellar-kolumnaren Phasen von **I1** (C) und **O1** (D), wobei auf die Darstellung der Ketten zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet wurde. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH.

Die photophysikalischen Eigenschaften wurden in erster Linie mit Hilfe von UV-Vis- sowie Fluoreszenzspektroskopie in Lösung und im Festkörper untersucht. Während die Absorptionsspektren in Lösung als eine Superposition der einzelnen molekularen Bestandteile angesehen werden können, zeigen die Emissionsspektren, dass die Fluoreszenz der normalerweise stark fluoreszierenden Arme zum größten Teil ausgelöscht ist. Dies belegt, dass diese Strukturen als Lichtsammelsysteme, sogenannte Antennensysteme, fungieren. Im Fall der fullerensubstituierten Verbindungen ist ebenfalls die Fluoreszenz des Phthalocyaninkerns nahezu vollständig gequencht, was auf einen effizienten Energietransfer der Arme und des Kerns auf die Fullerenakzeptoren hindeutet. Die Fluoreszenz der 1 : 1-Mischungen in der flüssigkristallinen Phase im dünnen Film ist hingegen vollständig

ausgelöscht was auf eine ständige Präsenz der Fullerene in der Nähe der Phthalocyanine in der helikal kolumnaren LC-Struktur hindeutet. Am Beispiel von **S7** in Lösung sowie der 1 : 1-Mischung von **S2** und **S7** im Festkörper konnte mittels Femtosekundenspektroskopie belegt werden, dass nicht nur ein Energietransfer, sondern ebenfalls ein Ladungstransfer des Phthalocyanindonors auf den Fullerenakzeptor stattfindet, sodass Fulleren-Radikalanionen und Phthalocyanin-Radikalkationen entstehen. Die Lebensdauer der ladungsgetrennten Zustände liegt dabei im Nanosekundenbereich.

Diese Eigenschaften sollten somit ideal dafür geeignet sein, erfolgreich Photovoltaikzellen zu bauen. Erste organische Photovoltaikzellen mit Mischungen von **S2** und **S7** im flüssigkristallinen Zustand zeigten jedoch lediglich einen verschwindend geringen photoelektrischen Effekt. Dies wird auf die fehlende homöotrope Orientierung zurückgeführt. Diese konnte leider auch nicht durch Tempern in der LC-Phase in dünnen Filmen zwischen einer Glas- und einer aufgedampften Aluminiumschicht erreicht werden, da zuvor eine Entnetzung des Substrates bei gleichzeitiger Bildung von lokalen Substanzansammlungen beobachtet werden konnte. Für die Oligo(thiophen)sterne-Mischung (**S13** / **S14** = 1 : 1) konnte dagegen nach Tempern eine partielle homöotrope Orientierung in einer Zelle beobachtet werden, die unter Belichtung zu einem Photostrom führte, der um den Faktor 300 gegenüber einer nicht-getemperten Probe gesteigert war. Dabei musste jedoch der erste Temperungsprozess bei 280 °C stattfinden, was über längere Zeit auch in einer Zersetzung der Probe resultierte.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass eine Vielzahl neuer, vielversprechender, flüssigkristalliner Phthalocyanin-Sternmesogene synthetisiert werden konnte. Insbesondere die hochgeordneten, auf supramolekularer Ebene nanosegregierten, kolumnar helikal angeordneten Donor-Akzeptor-Systeme der Mischungen bieten sich dabei als Grundlage für die weitere Erforschung im Hinblick auf einen potenziellen Einsatz in der organischen Photovoltaik an.

Hierfür ist die Senkung der Viskosität beziehungsweise der Klärtemperatur von entscheidender Bedeutung, da bei den hier untersuchten Verbindungen nur so vollständig homöotrop orientierte Bereiche, die für eine effiziente Photovoltaikzelle entscheidend sind, ausgebildet werden können. Es wurde gezeigt, dass auch die Variation der Arme, der Ketten sowie der Länge des Fullerenespacers zu keiner Verringerung der Klärtemperatur beitragen. Eine nächste denkbare Möglichkeit wäre die Variation des Zentralatoms, da in der Literatur demonstriert wurde, dass durch den Einbau von Ni oder Cu die Klärpunkte von flüssigkristallinen Phasen im Vergleich mit dem entsprechenden Zinkanalogon um 29 °C (Cu) bzw. um 60 °C (Ni) gesenkt werden konnten.^[363] Zudem könnten Thioalkylketten sowie dreifach verzweigte Ketten eingesetzt werden, was ebenfalls die Klärtemperatur der flüssigkristallinen Derivate herabsetzen sollte.^[364] Zwar weisen Phthalocyanine, die in der nicht-peripheren Position mit aliphatischen Ketten substituiert sind, niedrigere Schmelzpunkte

auf als solche, die Substituenten an der peripheren Position besitzen,^[158, 363, 364] jedoch würde somit wohl zu wenig Freiraum für den Einbau von Fullerenen generiert werden.

Einen anderen Ansatz für die Absenkung der Klärtemperaturen und der Ermöglichung homöotroper Anordnungen bieten Subphthalocyanine (Abbildung 167), die insbesondere von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Torres intensiv untersucht werden.^[365-367] Dabei handelt es sich um nicht-planare Verbindungen, die in axialer Richtung ein permanentes Dipolmoment aufweisen und im Vergleich zu analogen Phthalocyaninen wesentlich niedrigere Klärtemperaturen besitzen.^[368] Auch flüssigkristalline Derivate sind literaturbekannt, wobei interessanterweise gezeigt werden konnte, dass hochgeordnete homöotrope Domänen durch Anlegen eines elektrischen Feldes induziert werden konnten.^[369, 370]

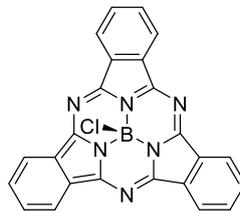


Abbildung 167: Grundstruktur des ersten synthetisierten Subphthalocyanins.

Diese Verbindungsklasse wurde zudem bereits erfolgreich in organischen Photovoltaikzellen implementiert, wobei sie je nach molekularer Struktur als Donoren oder Akzeptoren fungieren können.^[371, 372] Durch Einführen von langen Armen sollte daher ein zu dieser Arbeit analoges Konzept umsetzbar sein.

9. Summary and Outlook

The aim of this dissertation was the investigation of the structure-property relationships of unconventional, shape-persistent four-armed phthalocyanine star mesogens (Figure 1).

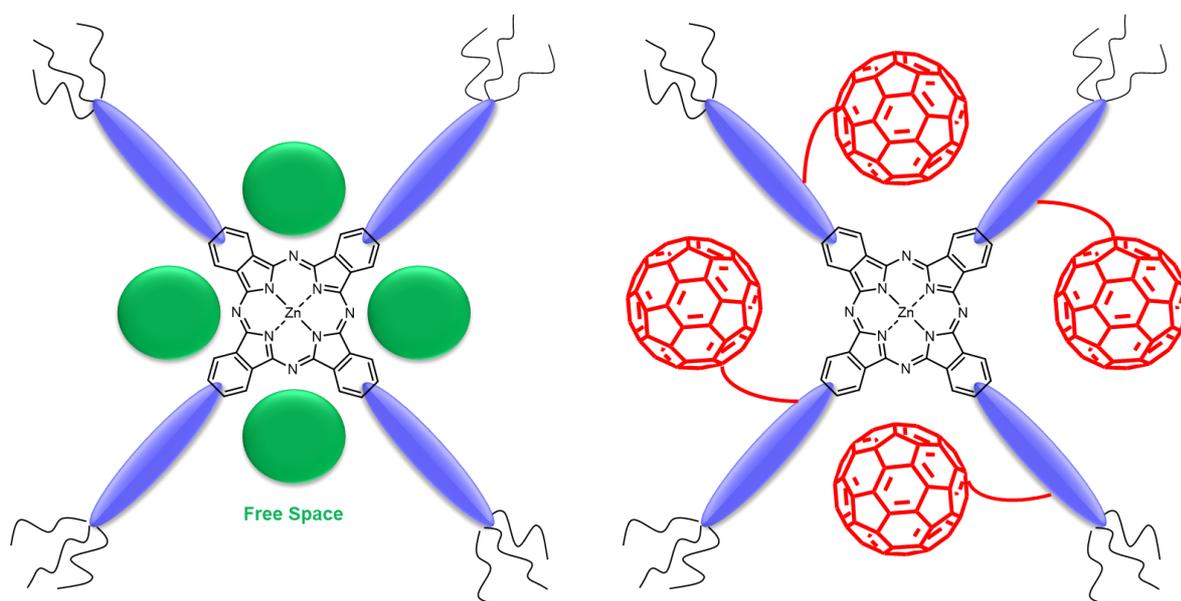


Figure 1: Schematic presentation of the phthalocyanines with free space (left) and the sterically overcrowded compounds (right).

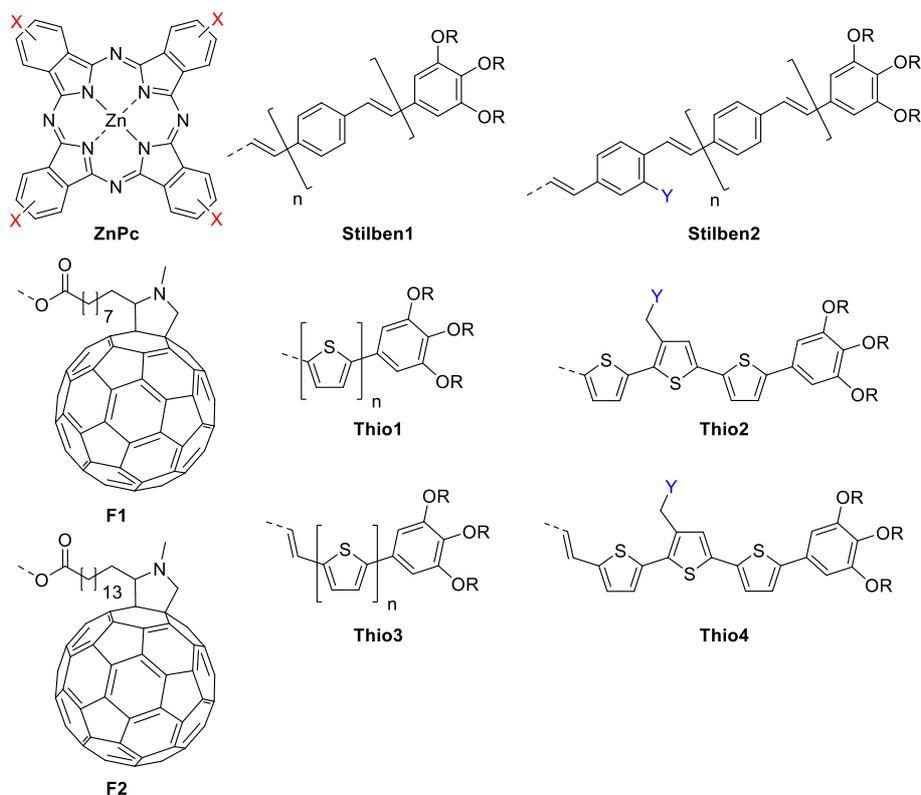
With increasing length of the conjugated arms, the amount of intrinsic free space increases, which has to be filled during the self-organisation of the mesogens in the mesophase. Space-filling shall be used in this work in order to tailor the self-assembly in new LC-systems. First, the structure in the neat phase will be studied by polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray scattering (XRS). Moreover, it is expected, that the addition of sterically overcrowded phthalocyanine-fullerene-dyads will lead to space-filling by spherical fullerenes connected via flexible spacers, what will result in the formation of completely new phases.

According to the literature^[53, 126], incorporation of fullerene guests, which are connected via flexible spacers with the conjugated arms, should lead to the formation of a higher ordered, nanosegregated structure with helical order. In this system, the conjugated arms should act as an antenna system, in which the energy will be collected by the arms and transferred to the phthalocyanine core. Afterwards, a charge separation between the phthalocyanine-donor and fullerene-acceptor should take place. It is expected that the separated charges will be transported to the electrodes by the columnar structure. The structure formation as a function of the length of the conjugated arms, the nature of the peripheral chains and the spacer length will be studied.

The synthesis of the mesogens was successfully performed, following a convergent route of synthesis. Here, the complete arms were synthesized first, followed by the formation of the

corresponding phthalocyanines in typical yields between 8 % and 37 % by a tetracyclomerization. The arms were prepared mainly by successive Wittig-Horner-reactions (**S1-S9**, **S15-S18**) or Suzuki-couplings (**S10-S18**). In case of the fullerene substituted stars with stilbenoid arms (**S7-S9**), a phenolic OH-group was used as a coupling point for the fullerenes with carboxy functionalized spacers, analogous to the work of M. Hügél^[53, 126]. The introduction of a suitable connecting group in case of the oligo(thiophene) derivatives (**S14**, **S18**) was challenging. The chosen hydroxymethyl-group had to be protected during the Suzuki- and Wittig-Horner-reactions, but it was not possible to remove the THP-protecting group completely after the tetracyclomerization. Only the tetracyclomerization with the previously performed deprotection delivered the crucial success, which lead to the target compounds (**S14**, **S18**) after the Steglich-esterification with the fullerene derivatives.

The thermotropic properties were studied by POM, DSC and XRS. Only in case of the smallest mesogen **S10** a transition into the isotropic phase was observed, all other phthalocyanines decompose at temperatures around 350 °C. The introduction of oligo(ethyleneoxy)chains in compounds **S1-S3** did not lead to the expected decrease of the clearing temperatures. Due to the less synthetic effort, the other oligo(phenylenethenylene)- and oligo(thiophene)stars were prepared with dodecyloxychains. Figure 2 gives an overview of the target compounds.



| Target molecules | X | n | Y | R |
|------------------|----------|---|----|--|
| S1 | Stilben1 | 0 | | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S2 | Stilben1 | 1 | | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S3 | Stilben1 | 2 | | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S4 | Stilben1 | 0 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S5 | Stilben1 | 1 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S6 | Stilben1 | 2 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S7 | Stilben2 | 0 | F1 | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S8 | Stilben2 | 1 | F2 | (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₃ |
| S9 | Stilben2 | 0 | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |
| S10 | Thio1 | 0 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S11 | Thio1 | 1 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S12 | Thio1 | 2 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S13 | Thio1 | 3 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S14 | Thio2 | | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |
| S15 | Thio3 | 1 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S16 | Thio3 | 2 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S17 | Thio3 | 3 | | C ₁₂ H ₂₅ |
| S18 | Thio4 | | F1 | C ₁₂ H ₂₅ |

Figure 2: Overview of the target molecules S1-S18.

All mesogens without fullerenes exhibit liquid crystalline phases over the whole investigated temperature range (25 °C - 300 °C). They were highly viscous at low temperatures or they solidified into a glassy state, which was not shearable anymore. Investigations (POM, XRS and density measurements by the buoyancy method) clearly showed, that all non-fullerene stars exhibit columnar mesophases, whereas only amorphous phases were observed for the fullerene substituted compounds.

The rather conventional discotic compounds (for example S1, S4, S10, S11, S15) with little free space between the arms exhibit hexagonal and rectangular columnar phases by coplanar stacking (S11, Figure 3 A, B). With increasing number of repeating units, the intrinsic free space increases, which cannot be filled by nanosegregation of the chains and the aromatics anymore. Here, the experimental data and the modelling of the systems with *Materials Studio* point to a propeller-like interdigitation of two mesogens leading to the formation of dimers and the subsequent generation of a double helix (for example S2, S3, S5, S13, S17) (S2, Figure 3 C, D). Thereby, the intrinsic free space can be filled efficiently while the molecular building blocks simultaneously nanosegregate, what is crucial for the formation of LC-systems. However, these structures were not always well alignable or they featured just weak scattering intensities for the π - π -distance of the phthalocyanines.

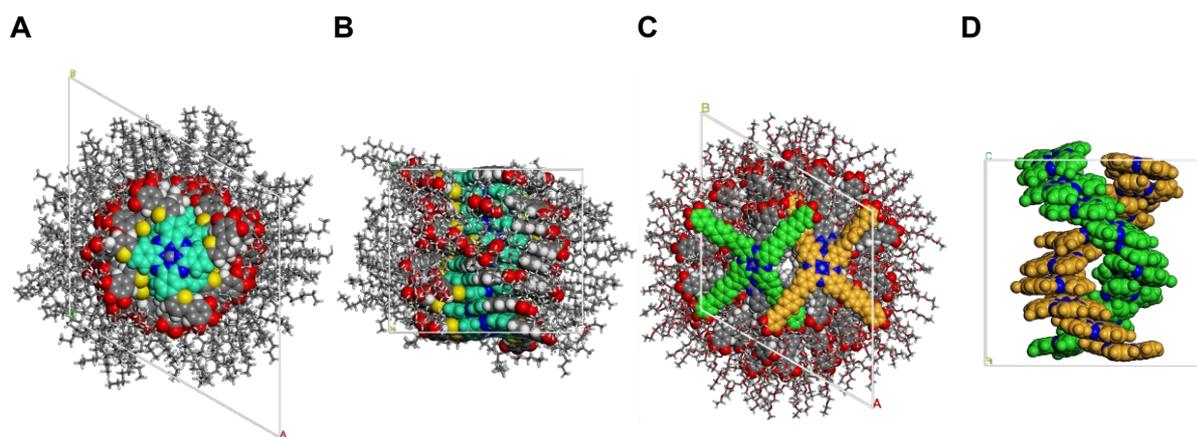


Figure 3: Examples for geometry optimized models. Model of **S11** from the top (A) and from the side (B), and of **S2** from the top (C) and from the side, whereas only the cores of the phthalocyanine double helix are visible (D). Adapted and modified picture (C, D) from the literature^[280] with permission of the rights holder Wiley-VCH.

By mixing the compounds with intrinsic free space **S2** and the sterically overcrowded compound **S7**, a new structure with fullerenes filling the free space could be generated. Here, the fullerenes snap into the free space, resembling a ball detent mechanism, and lock the phthalocyanines of compounds **S2** and **S7** in the centre of the column (Figure 4 A). This procedure reveals itself by the excellent orientation of the sample and the new strong signals for regular π - π -distances, which reach an optimum for the 1 : 1-mixture. This process can be described as a new space-filling supramolecular click-mechanism. The result is a highly ordered, triple nanosegregated hexagonal columnar donor-acceptor-structure, in which the quadruple helically arranged fullerenes fill efficiently the free space between the arms and the π - π -stacked phthalocyanine cores are locked in the centre of the column (Figure 4 C, D). The same behaviour was observed during investigations of the mixture of the stilbene stars with aliphatic chains (**S5** and **S9**), and also, although with decreased order along the column, of the mixtures of **S3** and **S7** and of the thiophene stars **S13** and **S14**, what is an indicator for the broad applicability of this supramolecular process (Figure 4 B). If the fullerene spacers are too long, as in case of the mixtures of **S3** and **S8**, only an amorphous phase is being formed. This might be explained by the fact, that the fullerenes are located too far in the periphery, where they might interact with the oligo(ethylene)oxy chains.^[282, 344]

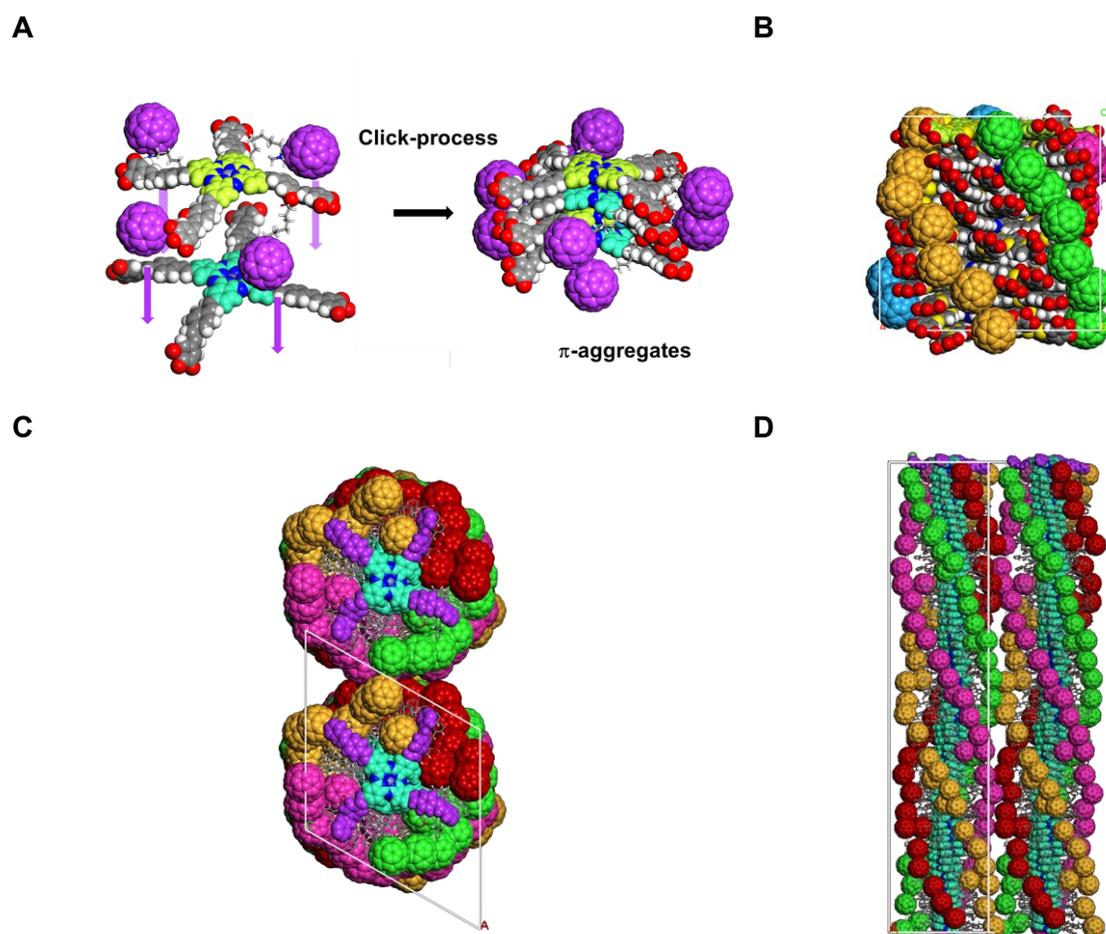


Figure 4: Modell of the click-procedure of **S2** and **S7** (A). Model of the mixtures of **S13** and **S14** from the side (B), and of **S2** and **S7** from the top (C) and of the side (D) in the Col_h-Phase at room temperature without chains. Adapted and modified picture (A, C, D) from the literature^[280] with permission of the rights holder Wiley-VCH.

Moreover, the two compounds **I1** and **O1**, which are known from the literature^[67, 68] (Figure 5), were resynthesized, due to the fact, that for these materials helical fullerene structures were proposed, which should be compared with the structures from this work here. Surprisingly, it turned out, that these materials exhibit lamellar columnar phases with nanosegregated fullerene layers surrounded by phthalocyanine columns. These results show that the position of the fullerene within the molecular structure is crucial for the supramolecular self-organization. While a helical columnar arrangement is favoured when the fullerenes are localized in the intrinsic free space between the arms, fullerenes in the periphery of the mesogens arrange in two-dimensional layers. This arrangement seems to be prevented by the interior connection of the fullerene, a feature, what enables the helical self-organization.

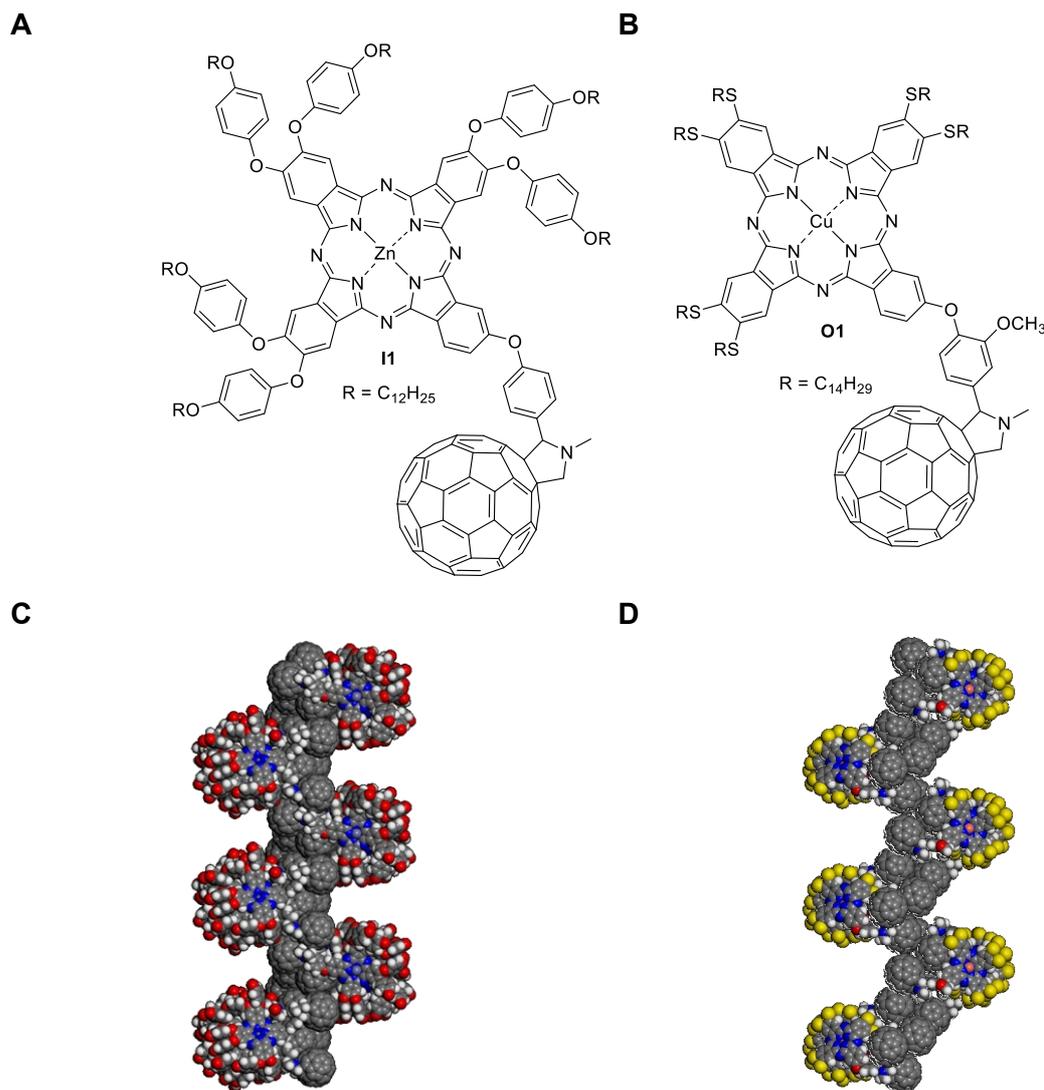


Figure 5: Overview of the target molecules **I1** (A) and **O1** (B). With *Materials Studio* created models of the lamellar columnar phases of **I1** (C) and **O1** (D), whereas the chains were omitted due to clarity reasons. Adapted and modified picture of the literature^[332] with permission of the rights holder, Wiley-VCH.

The photophysical properties were studied by UV-Vis- and fluorescence spectroscopy in solution and in the solid state. While the absorption spectra in solution reveal as a superposition of the different individual building blocks, the fluorescence of the usually strong emitting arms was almost totally quenched, only the emission of the Q-band could be observed. This proves, that these structures act as light-harvesting systems, so called antenna systems. In case of the fullerene substituted phthalocyanines, also the emission of the phthalocyanine core was quenched, pointing to an efficient energy transfer from the arms and the core to the fullerene acceptors. The solid state emission spectroscopy of the 1 : 1-mixtures in the LC-phase reveals the complete absence of any emission, pointing to a permanent presence of the fullerenes close to the phthalocyanines in this helical columnar structure. For compound **S7** in solution and the 1 : 1-mixture of **S2** and **S7** in the solid state, not only an energy transfer but also a charge transfer from the phthalocyanine donor to the fullerene acceptor leading to phthalocyanine radical cations and fullerene radical anions was verified by

femtosecond spectroscopy. The lifetime of this charge separated state is determined to be in the nanosecond range.

These properties should be ideal for the successful construction of photovoltaic cells. However, the first cells with mixtures of **S2** and **S7** in the liquid crystalline state just showed a quite poor photoelectric effect. This result was attributed to the missing homeotropic alignment. Unfortunately, this alignment could also not be obtained by annealing in the LC-phase between a glass substrate and a vacuum-deposited aluminium layer, due to dewetting effects and local enrichment of the material on the substrate. In case of the mixture of the oligo(thiophene)stars (**S13** / **S14** = 1 : 1), a partial homeotropic alignment of the material in a cell was obtained by annealing, leading to an increase of the photo conductivity by a factor of 300 under illumination in contrast to the non-annealed sample. Here, the first annealing process had to take place at 280 °C, resulting over a longer period in the decomposition of the sample.

In conclusion, several new promising liquid crystalline phthalocyanine star mesogens could be synthesized. Especially the highly ordered, on a supramolecular level nanosegregated columnar helical arranged donor-acceptor-systems of the mixtures between free space providing stars and sterically overcrowded fullerene stars seem to be an interesting basis for further research with regard to a potential application in the organic photovoltaics.

Therefore, lowering the clearing temperature or the viscosity is of high importance, due to the fact, that only by this means complete homeotropic oriented domains, which are crucial for an efficient organic photovoltaic device, might be achieved. Anyway, it had been shown, that neither the variation of the arms, the chains or the length of the fullerene spacer could lower the clearing temperature. Another possibility would be the incorporation of another central metal in the phthalocyanines, because it had been shown in the literature, that by substitution with Ni or Cu, the clearing temperatures of the LC-phases could be lowered in comparison with the corresponding zinc analogue by 29 °C (Cu) and 60 °C (Ni).^[363] Moreover, thioalkylchains or triple branched chains, which are known to lower the clearing temperature, may be incorporated as well.^[364] Phthalocyanines, which are substituted at the bay (non-peripheral) position with aliphatic chains show much lower clearing temperatures than those, possessing substituents only at the periphery^[158, 363, 364]. However, this substitution pattern might not provide enough free space for a later incorporation of the fullerenes between the arms.

A different approach for lowering the clearing temperatures and enabling homeotropic alignments offer subphthalocyanines, which are studied in detail by the working group of Prof. T. Torres (Figure 6).^[365-367] These non-planar compounds with a permanent dipole moment along the axial direction exhibit lower clearing temperatures compared to their four armed phthalocyanine analogues.^[368] Liquid crystalline derivatives are also known, whereas it was shown, that highly ordered homeotropic domains could be induced by an electric field.^[369, 370]

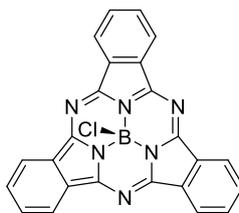


Figure 6: Basic structure of the first synthesized subphthalocyanine.

These class of compounds was already applied in organic photovoltaic cells, in which they can act as donors or acceptors, depending on the molecular structure.^[371, 372] By introduction of long arms, a concept analogous to this work should be realizable.

10. Experimentalteil

10.1 Allgemeine Angaben und verwendete Geräte

GPC (Gel Permeations Chromatographie) wurde an einem Flüssigchromatographen *LC-20A* der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Das Säulenset (*PSS SDV 50 Å*, 20·600 mm; *PSS SDV 500 Å*, 20·600 mm) wurde mit Chloroform (*HPLC grade*) bei einer Flussrate von 4.0 ml·min⁻¹ betrieben. Die Messfrequenz der ¹H-NMR-Messungen lag bei dem Gerät *Avance-400* der Firma *Bruker* bei 400 MHz, wobei die Frequenz der ¹³C-NMR-Messungen bei 100 MHz lag. Die Messfrequenz der ¹H-NMR-Messungen lag bei dem Gerät *Avance HD 600* bei 600 MHz, die der ¹³C-NMR-Messungen bei 151 MHz. Die Spektren wurden mit Hilfe des Programms *TopSpin 3.2* ausgewertet. Es wurden die nachfolgenden deuterierten Lösemittel verwendet. Die Referenzierung erfolgte hierbei nach internem Standard über das Restsignal des Lösemittels, wobei die chemische Verschiebung anhand von Literatur^[373] bekannt war: CDCl₃ ($\delta = 7.26$ ppm (¹H) und 77.16 ppm (¹³C)), CD₂Cl₂ ($\delta = 5.32$ ppm (¹H) und 53.84 ppm (¹³C)), (DMSO-*d*₆ ($\delta = 2.50$ ppm (¹H) und 39.52 ppm (¹³C))), THF-*d*₈ ($\delta = 1.72, 3.58$ ppm (¹H) und 25.31, 67.21 ppm (¹³C)), Aceton-*d*₆ ($\delta = 2.05$ ppm (¹H) und 29.84, 206.26 ppm (¹³C))).

Massenspektrometrische Messungen wurden auf einem *Bruker Daltonics autoflex 2* Gerät (MALDI-MS), einem *Bruker-Daltonics ultrafleXtreme* (MALDI-HRMS), sowie auf einem *Bruker-Daltonics micrOTOF focus* (ESI-HRMS) durchgeführt.

Elementaranalysen wurden im Institut der Anorganischen Chemie der Universität Würzburg gemessen.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Eclipse LV100POL* Polarisationsmikroskop der Firma *Nikon*, welches mit einem *Linkam LTS420* Heiztisch und einem *Linkam T95-HS* Controller ausgestattet war, durchgeführt. Fluoreszenzmessungen im dünnen Film wurden mit Hilfe eines *StellarNet BLACK-Comet CXR-100* Spektrophotometers, welches mit einem *Nikon Intensilight C-HGFI illuminator* ausgestattet war, durchgeführt. Fluoreszenzmessungen in Lösung wurden an einem *Edinburgh Instruments FLS980* durchgeführt. UV-Vis-Absorptionsmessungen in Lösung und im dünnen Film wurden an einem *JASCO V-770* Spektrometer realisiert. Zur Aufnahme der UV-Vis-Spektren in dünnen Filmen wurden Lösungen der Substanzen in Dichlormethan bzw. Chloroform hergestellt (10 mg·ml⁻¹ bzw. 20 mg·ml⁻¹), anschließend auf Quarzplättchen getropft und nach dem Verdampfen des Lösemittels vermessen (je nach Messung wurde die Probe in der flüssigkristallinen Phase getempert).

Die IR-Spektren wurden an einem *FT/IR-4600* der Firma *JASCO* aufgenommen.

Die DSC-Messungen wurden an einem *Q1000* der Firma *TA Instruments* bzw. an einer *PerkinElmer DSC 8500* durchgeführt und mit der Software *Universal Analysis 2000* bzw. *Pyris* ausgewertet. Die Proben wurden bei einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ vermessen.

Die Experimente zur Röntgenstreuung wurden an einem *Bruker Nanostar* (Detektor *Vantec2000*, *Microfocus* Kupfer Anode, Röntgenröhre *Incoatec*) durchgeführt und mit dem Programm *datasqueeze*^[374] ausgewertet. Die orientierten Fäden wurden in Mark-Kapillaren der Firma *Hilgenberg* überführt, welche abgeschmolzen wurden.

Die Modelle wurden mit dem Programm *Materials Studio* erstellt, die Faserdiffraktogramme mit dem Programm *Clearer* simuliert.

Die ITO-Substrate für die Fabrikation der Photovoltaikzellen wurden vom AK Würthner bezogen und lagen bereits gereinigt sowie mit PEDOT:PSS (filtriert durch einen 0.45 µm PTFE-Filter, Spin-coating 2000 rpm, 4000 rpm·s⁻¹, 30 s; 150 °C für 10 Minuten) beschichtet vor.

Zur Fabrikation der Photovoltaikzellen (siehe Kapitel 7.1) sowie der beschichteten Substrate für die Umorientierungsversuche der dünnen Filme (siehe Kapitel 7.2) wurden ein *EVAP300* (*Creaphys GmbH*) / *Auto306* (*BOC Edwards*) System (unter Luft) sowie ein System aus *OPTIvap-XL & MB-Unilab Pro* der Firma *Creaphys GmbH* und *MBraun Group* (unter Schutzgas) benutzt, wobei dies im AK Würthner durchgeführt wurde. Die eingesetzten Substanzen wurden in Chloroform gelöst (für Konzentrationen siehe Kapitel 7.1 und 7.2) und mit Hilfe eines Spin-Coaters (*Single Wafer Spin Prozessor SPIN150-v3*, *S.P.S. Vertriebs GmbH* *Single Wafer Spin Prozessor SPIN150i-NPP*; 1000 rpm·s⁻¹, 60 s, Geschwindigkeit siehe Kapitel 7.1 und 7.2) auf die Substrate aufgeschleudert. Das Sonnenlichtspektrum (AM 1.5G) wurde mit Hilfe eines *Oriel Sol3ATM Clas AAA* der Firma *Newport* simuliert.

Die Glassubstrate, die für die Versuche zur Umorientierung eingesetzt wurden (Kapitel 7.2), wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt.

Die Probenpräparation, der Aufbau sowie die Durchführung der Femtosekundenspektroskopie kann der Literatur^[280] entnommen werden.

Bei den Experimenten, die in Japan durchgeführt wurden, wurden die folgenden Geräte verwendet. Bei der Photoelektronenspektroskopie wurde ein *PYS-202-H* der Firma *Sumitomo Heavy Industries* eingesetzt, die Strom-Spannungsmessungen wurden mit einem *SourceMeter 2400* der Firma *Keithley* und mit Hilfe eines Sonnenlichtsimulators *OTENTO-SUN III* der Firma *Bunkoukeiki* bei einer Belichtung von 100 mW·cm⁻² (AM 1.5G) gemessen. Zur Herstellung der Zellen wurde eine gefilterte Lösung (PTFE-Filter) der Substanz (10 mg·ml⁻¹, Chlorbenzol) auf die geheizten ITO-Substrate bei 60 °C getropft und mit einem Bar-Coater (*BXS230A-10S* der Firma *Oriental Motor*) in horizontaler Richtung mit einer Geschwindigkeit von 33 µm·s⁻¹ zu Filmen in einer Dicke von 150 nm prozessiert. Anschließend wurde eine MoO₃-Schicht (3 nm) und eine Ag-Schicht (150 nm) mit Hilfe eines *EO-5* der Firma *Eiko Engineering* (ca. 1.0 nm·s⁻¹, 10⁻⁵ Pa) aufgedampft.

Die verwendeten Chemikalien wurden von den entsprechenden Firmen *abcr*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *Thermo Fisher Scientific* und *VWR* bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die C₆₀-Fullerene wurden von der Firma *Solenne BV* eingekauft.

Die Lösungsmittel wurden, wo nötig, nach den beschriebenen Standardverfahren vorgetrocknet und danach entsprechend getrocknet. Falls notwendig, wurden sie außerdem unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Als Schutzgas wurde getrockneter Stickstoff eingesetzt. Die eingesetzten Trocknungsmittel Natriumsulfat und Magnesiumsulfat wurden in der Reinheitsstufe „reinst“ verwendet. Alle bei der Säulenchromatographie sowie bei der Extraktion eingesetzten Lösungsmittel, ausgenommen Cyclohexan und Methanol, wurden vor der Verwendung destilliert.

Für die Säulenchromatographie wurde *Kieselgel 60* der Firma *Machery Nagel* mit einer Körnung von 70-230 mesh eingesetzt. Die zur Reaktionskontrolle eingesetzten DC-Platten wurden von der Firma *Merck*, Celite von der Firma *VWR Chemicals* bezogen.

10.2 Dichtebestimmung von S1

Aufgrund der Löslichkeit der Verbindung **S1** in wässriger CaCl_2 -Lösung wurde die Dichte in Anlehnung an die Literatur^[375] mit Hilfe von Dodecylbromid und CBr_4 bestimmt. In reinem Dodecylbromid sank die Faser auf den Boden, was beweist, dass die Dichte der Verbindung mindestens $1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ betragen musste. Durch Zugabe von CBr_4 erhöhte sich die Dichte der Lösung auf $1.294 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und die Probe begann zu schweben. Jedoch kam es auch hierbei zum langsamen Lösen der Substanz, es konnte somit nur ein Bereich der möglichen Dichte von **S1** zwischen $1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen werden.

10.3 Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung von I1 und O1

Die Elektronendichteverteilung („electron density map“) der Verbindungen **I1** und **O1** wurde von Herrn Prof. Dr. Matthias Lehmann mit Hilfe des von Herrn Prof. Carsten Tschierske (Universität Halle) zur Verfügung gestellten Programms „*electron density map*“ rekonstruiert. Mit Hilfe des Programms „*Datasqueeze*“ wurden die relativen Intensitäten der entsprechenden Reflexe mit der Summiermethode bestimmt, die einzelnen Reflexe wurden mit Voigt-Funktionen gefittet. Tabelle 12 und Tabelle 13 zeigen dabei die Reflexe, die Multiplizität sowie die Phase, die zur Erstellung der Elektronendichteverteilung benötigt wurden.^[332]

Tabelle 12: Übersicht über die benötigten Daten zur Erstellung der Elektronendichterekonstruktion von **O1**.^[332]

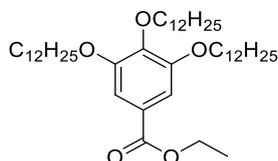
| h | k | rel. Intensität | Multiplizität | Phase |
|-----|-----|-----------------|---------------|-------|
| 1 | 0 | 99.1 | 2 | Pi |
| 1 | 1 | 100.0 | 4 | Pi |
| 2 | 0 | 13.9 | 2 | Pi |
| 3 | 1 | 10.2 | 4 | 0 |
| 1 | 2 | 0.4 | 4 | 0 |
| 2 | 2 | 1.1 | 4 | 0 |
| 4 | 0 | 8.0 | 2 | Pi |
| 5 | 1 | 2.1 | 4 | 0 |

Tabelle 13: Übersicht über die benötigten Daten zur Erstellung der Elektronendichterekonstruktion von **I1**.^[332]

| h | k | rel. Intensität | Multiplizität | Phase |
|-----|-----|-----------------|---------------|-------|
| 1 | 0 | 1.2 | 2 | Pi |
| 1 | 1 | 100.0 | 4 | Pi |
| 2 | 0 | 0.3 | 2 | Pi |
| 0 | 2 | 0.7 | 2 | Pi |
| 3 | 1 | 1.1 | 4 | 0 |
| 1 | 2 | 0.5 | 4 | Pi |
| 2 | 2 | 1.5 | 4 | 0 |
| 4 | 0 | 0.5 | 2 | Pi |
| 1 | 3 | 0.3 | 4 | Pi |
| 4 | 2 | 0.4 | 4 | Pi |

10.4 Synthese der Kopfgruppen

Ethyl-3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoat (135)



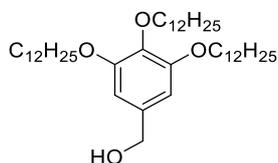
Die Verbindung **135** wurde in Anlehnung an die Literatur^[306] synthetisiert. Hierzu wurden 10.0 g (50.5 mmol) Gallussäureethylester (**95**), 62.9 g (252 mmol) Dodecylbromid, 34.8 g (252 mmol) K_2CO_3 sowie 2.67 g (10.1 mmol) 18-Krone-6 unter Stickstoffatmosphäre in Aceton gelöst und für zwölf Tage zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Ethylacetat zugegeben, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Isopropanol umkristallisiert und anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 29.5 g (42.0 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.26-1.35 (m, 48 H, CH_2), 1.38 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, $COOCH_2CH_3$), 1.46 (qui^[C], 3J = 7.2 Hz, 6 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.74 (qui^[C], 3J = 7.3 Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 1.81 (qui^[C], 3J = 7.0 Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 6 H, OCH_2), 4.35 (q, 3J = 7.1 Hz, 2 H, $COOCH_2$), 7.25 (s, 2 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 43.2 °C - 44.8 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[376] überein.

3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)methanol (136)



Die Verbindung **136** wurde in Anlehnung an die Literatur^[306] synthetisiert. Hierzu wurden 22.9 g (32.6 mmol) **135** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden vorsichtig 1.48 g (39.0 mmol) $LiAlH_4$ zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugegeben und mittels 1 M HCl-Lösung auf pH = 2-3 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel

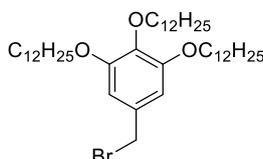
unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 20.6 g (31.2 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.26-1.35 (m, 48 H, CH_2), 1.42-1.51 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70-1.82 (m, 6 H, OCH_2CH_2), 3.91-3.98 (m, 6 H, OCH_2), 4.59 (s, 2 H, CH_2OH), 6.55 (s, 2 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 53.2 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[377] überein.

5-(Brommethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzol (**137**)

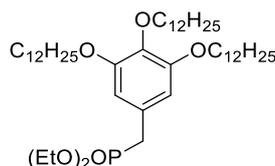


Die Verbindung **137** wurde analog zur Literatur^[307] synthetisiert. Hierzu wurden 20.6 g (31.2 mmol) **136** unter Stickstoffatmosphäre in DCM gelöst. Bei 0 °C wurden vorsichtig 2.96 ml (8.44 g, 31.2 mmol) PBr_3 zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 19.8 g (27.3 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.26-1.34 (m, 48 H, CH_2), 1.42-1.50 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (qui^[C], 3J = 7.1 Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 1.79 (qui^[C], 3J = 7.3 Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 3.91-3.98 (m, 6 H, OCH_2), 4.43 (s, 2 H, CH_2Br), 6.57 (s, 2 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[378] überein.

Diethyl-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)phosphonat (**53**)



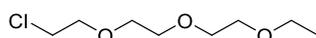
Die Verbindung **53** wurde in Anlehnung an die Literatur^[308] synthetisiert. Hierzu wurden 19.8 g (27.3 mmol) **137** in 11.9 ml (11.4 g, 68.8 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ gelöst und für drei Stunden auf 130 °C erhitzt. Überschüssiges $\text{P}(\text{OEt})_3$ wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 1 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 6.25 g (8.00 mmol, 29 %) eines farblosen Öls erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.24 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, POCH_2CH_3), 1.26-1.33 (m, 48 H, CH_2), 1.41-1.49 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.69-1.82 (m, 6 H, OCH_2CH_2), 3.04 (d, $^2J_{\text{P,H}}$ = 21.4 Hz, 2 H, CH_2P), 3.90-3.96 (m, 6 H, OCH_2), 3.95-4.04 (m, 4 H, POCH_2), 6.49 (d, $^4J_{\text{P,H}}$ = 2.6 Hz, 2 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[379] überein.

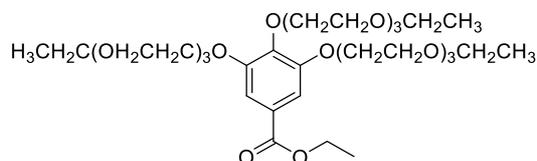
1-Chloro-2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethan (**94**)



Die Verbindung **94** wurde analog zur Literatur synthetisiert.^[272] Hierzu wurden 50.0 g (281 mmol) des Alkohols **93** sowie 22.7 ml (281 mmol, 22.2 g) Pyridin in 300 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wurde vorsichtig eine Lösung von 29.5 ml (365 mmol, 43.5 g) SOCl_2 in 100 ml Chloroform zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit dest. H_2O neutral gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 51.5 g (262 mmol, 92 %) eines braunen Öls erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.53 (q, 3J = 7.0 Hz, OCH_2CH_3), 3.58-3.78 (m, 12 H, OCH_2) ppm.

Ethyl-3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzoat (**96**)

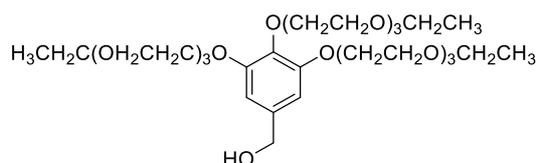


Die Verbindung **96** wurde in Anlehnung an die Literatur^[272] synthetisiert. Hierzu wurden 51.1 g (260 mmol) **94**, 12.0 g (60.4 mmol) Gallussäureethylester (**95**), 83.5 g (604 mmol) K_2CO_3 , 3.19 g (19.2 mmol) KI sowie 1.18 g (4.48 mmol) 18-Krone-6 unter Stickstoffatmosphäre in Aceton gelöst und für 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ethylacetat sowie in dest. H_2O gelöst. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch (Kieselgel,

EtOAc : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 12.8 g (18.8 mmol, 31 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, OCH_2CH_3), 1.38 (t, 3J = 7.1 Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.51 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, OCH_2CH_3), 3.56-3.74 (m, 24 H, OCH_2), 3.79 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 3.86 (t, 3J = 5.0 Hz, OCH_2CH_2), 4.18-4.23 (m, 6 H, ArOCH_2), 4.34 (q, 3J = 7.1 Hz, ArCOOCH_2), 7.29 (s, 2 H, ArH) ppm.

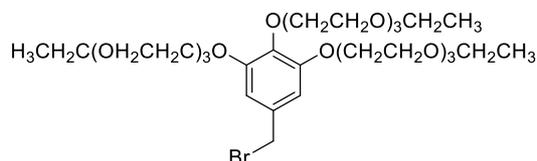
(3,4,5-Tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)methanol (**97**)



Die Verbindung **97** wurde analog zur Literatur^[274] synthetisiert. Hierzu wurden 25.5 g (37.5 mmol) **96** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden vorsichtig 1.99 g (52.6 mmol) LiAlH_4 zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde vorsichtig dest. H_2O zugegeben und das Gemisch mittels 1 M HCl-Lösung auf pH = 1 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 18.2 g (28.6 mmol, 76 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.51 (q, 3J = 7.0 Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 3.56-3.73 (m, 24 H, OCH_2), 3.78 (t, 3J = 5.2 Hz, 2 H, CH_2CH_2), 3.86 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 4.10-4.18 (m, 6 H, ArOCH_2), 4.57 (s, 2 H, ArCH_2OH), 6.63 (s, 2 H, ArH) ppm.

5-(Brommethyl)-1,2,3-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-benzol (**98**)

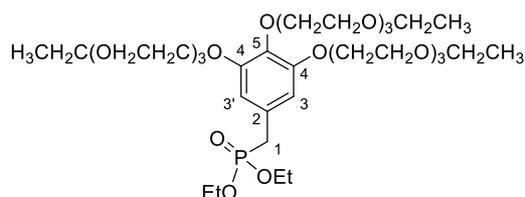


Die Verbindung **98** wurde in Anlehnung an die Literatur^[275] synthetisiert. Hierzu wurden 18.2 g (28.6 mmol) **97** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 1.34 ml (3.87 g, 14.3 mmol) PBr_3 zugegeben und die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugegeben und die organische Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 17.7 g (25.3 mmol, 85 %) eines braunen Öls erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, ³J = 6.92 Hz, 9 H, OCH₂CH₃), 3.52 (q, ³J = 7.0 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 3.56-3.73 (m, 24 H, OCH₂), 3.77 (t, ³J = 5.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 3.84 (t, ³J = 5.0 Hz, 4 H, OCH₂CH₂), 4.12-4.16 (m, 6 H, ArOCH₂), 4.40 (s, 2 H, ArCH₂Br), 6.62 (s, 2 H, ArH) ppm.

Diethyl(3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzyl)phosphonat (**52**)

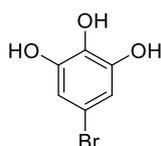


Die Verbindung **52** wurde in Anlehnung an die Literatur^[276] synthetisiert. Hierzu wurden 17.7 g (25.4 mmol) **98** in 11.0 ml (10.5 g, 63.4 mmol) P(OEt)₃ gelöst und für drei Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 17.9 g (23.8 mmol, 94 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, ³J = 7.0 Hz, 9 H, OCH₂CH₃), 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, POCH₂CH₃), 3.03 (d, ²J_{P,H} = 21.5 Hz, 2 H, ArCH₂), 3.52 (q, 6 H, ³J = 7.0 Hz, OCH₂CH₃), 3.57-3.74 (m, 24 H, OCH₂), 3.78 (t, ³J = 5.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 3.84 (t, ³J = 5.0 Hz, 4 H, OCH₂CH₂), 3.96-4.06 (m, 4 H, POCH₂CH₃), 4.09-4.16 (m, 6 H, ArOCH₂), 6.62 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 2 H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.3 (C_p, CH₃), 16.6 (C_p, d, ³J_{CP} = 5.9 Hz, POCH₂CH₃), 33.9 (C_s, d, ¹J_{CP} = 138.6 Hz, ArCH₂P) 62.3 (C_s, d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, POCH₂CH₃), 66.8 (C_s, OCH₂CH₃), 68.9, 69.8, 69.9, 70.0, 70.6, 70.8(0), 70.8(3), 71.0, (C_s, OCH₂), 72.4 (C_s, ArOCH₂), 109.5 (C_t, d, ³J_{CP} = 6.7 Hz, C-3/3'), 127.0 (C_q, d, ²J_{CP} = 8.9 Hz, C-2), 137.5 (C_q, d, ⁵J_{CP} = 4.1 Hz, C-5), 152.7 (C_q, d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, C-4) ppm.

1,2,3-Trihydroxy-5-brombenzol (**144**)



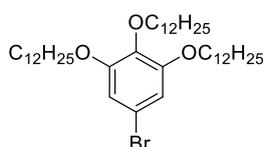
Die Kopfgruppe **144** wurde anhand der Literatur^[48] synthetisiert. Hierzu wurden 3.00 g (12.0 mmol) 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzol (**143**) in 20 ml trockenem DCM gelöst. Anschließend wurden bei -78 °C 3.76 ml (9.92 g, 40.0 mmol) BBr₃ zugegeben. Die Lösung

wurde anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwölfstündigem Rühren wurden langsam 100 g Eis zugegeben und die Suspension mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 2.73 g (120 mmol, 99 %) eines violetten Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 6.56$ (bs, 2 H, ArH), 7.52 (bs, 1 H, OH), 8.23 (bs, 2 H, OH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[48] überein.

1,2,3-Tri(dodecyloxy)-5-brombenzol (72)



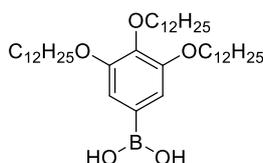
Die Verbindung **72** wurde ähnlich zur Literatur^[48] synthetisiert. Hierzu wurden 2.73 g (13.0 mmol) **144** sowie 14.7 g (107 mmol) K_2CO_3 in DMF gelöst und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden langsam 14.2 ml (14.6 g, 59.0 mmol) Dodecylbromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Cyclohexan extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol wurden 2.94 g (4.14 mmol, 32 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.8$ Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.26-1.35 (m, 48 H, CH_2), 1.45 (qui^[C], $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.68-1.73 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.78 (qui^[C], $^3J = 6.9$ Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 3.91 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.92 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, OCH_2), 6.67 (s, 2 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[48] überein.

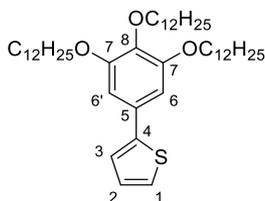
Schmelzpunkt: 51.5 °C - 52.0 °C.

3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenylboronsäure (71)



Die Verbindung **71** wurde ähnlich zur Literatur^[311] synthetisiert. Hierzu wurden 1.50 g (2.11 mmol) **72** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei -78 °C wurden anschließend 1.12 ml (2.54 mmol) *n*BuLi zugegeben und die Reaktionslösung wurde innerhalb von einer Stunde langsam auf -10 °C aufgetaut und bei dieser Temperatur 20 Minuten gerührt. Anschließend wurden bei -78 °C 350 µl (329 mg, 3.17 mmol) B(OMe)₃ zugetropft und die Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 20 ml 1 M HCl zugegeben und für fünf Minuten gerührt. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 1.56 g (2.31 mmol, 100 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufarbeitung und Charakterisierung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

2-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen (145)



Zur Synthese der verlängerten Kopfgruppe **145** wurden 1.00 g (1.41 mmol) **72** sowie 189 mg (1.48 mmol) Thiophen-2-boronsäure (**74a**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 82.0 mg (71.0 µmol) Pd(PPh₃)₄ sowie eine Lösung von 292 mg (2.11 mmol) K₂CO₃ in 4 ml dest. H₂O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 965 mg (1.35 mmol, 96 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

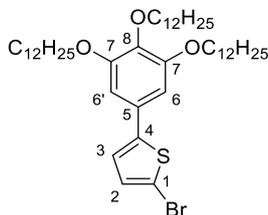
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, CH₃), 1.28-1.38 (m, 48 H, CH₂), 1.43-1.53 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (qui^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C⁸OCH₂CH₂), 1.81 (qui^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C⁷OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C⁸OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C⁷OCH₂), 6.78 (s, 2 H, H-6/6'), 7.06 (dd, ³J = 5.1 Hz; ³J = 3.6 Hz, 1 H, H-2), 7.23 (dd, ³J = 3.6 Hz; ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, H-1), 7.26 (dd, ³J = 5.1 Hz; ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5(2), 26.5(4) (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.8 (C_s, C⁷OCH₂CH₂), 29.8(1), 29.8(3), 30.0, 30.0(6), 30.0(7), 30.1(2), 30.1(5), 30.1(7) (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C⁸OCH₂CH₂), 32.3, 32.4 (C_s, CH₂), 69.5 (C_s, C⁷OCH₂), 73.8 (C_s, C⁸OCH₂), 104.9 (C_t, C-6/6'), 123.1 (C_t, C-3), 124.8 (C_t, C-1), 128.3 (C_t, C-2), 129.9 (C_q, C-5), 138.2 (C_q, C-8), 145.1 (C_q, C-4), 153.8 (C_q, C-7) ppm.

Schmelzpunkt: 39.5 °C - 40.1 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[48] überein.

2-Brom-5-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen (81)



Die Verbindung **81** wurde analog zur Literatur^[48] synthetisiert. Hierzu wurden 1.38 g (1.94 mmol) **145** sowie 345 mg (1.94 mmol) NBS bei -10 °C in THF gelöst. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : Dichlormethan = 2 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.31 g (1.65 mmol, 85 %) eines beigen Feststoffes erhalten wurden.

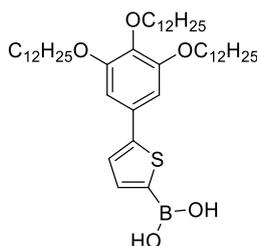
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, CH₃), 1.27-1.39 (m, 48 H, CH₂), 1.42-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.71 (qui^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C⁸OCH₂CH₂), 1.81 (qui^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C⁷OCH₂CH₂), 3.93 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C⁸OCH₂), 3.99 (t, ³J = 6.4 Hz, 4 H, C⁷OCH₂), 6.69 (s, 2 H, H-6/6'), 6.99 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-3), 7.03 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.4(9), 26.5(1) (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(7) (C_s, C⁷OCH₂CH₂), 29.8(0), 29.9(9), 30.0(4), 30.0(6), 30.1(0), 30.1(3) (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C⁸OCH₂CH₂), 32.3 (C_s, CH₂), 69.5 (C_s, C⁷OCH₂), 73.8 (C_s, C⁸OCH₂), 104.5 (C_t, C-6/6'), 110.9 (C_q, C-1), 123.3 (C_t, C-2), 129.1 (C_q, C-5), 131.2 (C_t, C-3), 138.6 (C_q, C-7), 153.9 (C_q, C-8) ppm.

Schmelzpunkt: 51.9 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[48] überein.

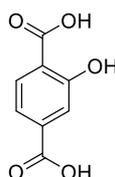
5-((3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)boronsäure (79)



Zur Synthese der Verbindung **79** wurden 1.50 g (1.89 mmol) **81** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 1.51 ml (3.79 mmol) einer 2.5 M *n*BuLi Lösung in Hexan zugegeben und das Reaktionsgemisch auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen lassen. Nach 20-minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde die Lösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 844 μL (787 mg, 7.57 mmol) $\text{B}(\text{OMe})_3$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde 1 M HCl zugegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 975 mg (1.29 mmol, 68 %) eines grünen Öls erhalten wurden.

10.5 Synthese der funktionalisierten Verlängerungseinheit

2-Hydroxyterephthalsäure (113)

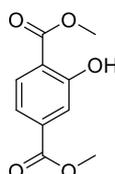


Die Verbindung **113** wurde analog zur Literatur^[286] synthetisiert. Hierzu wurden 11.6 g (47.2 mmol) 2-Bromterephthalsäure (**112**), 5.30 g (94.4 mmol) KOH, 8.71 g (106.2 mol) NaOAc sowie eine Spatelspitze Kupfer und ebenso viel Phenolphthalein in dest. H_2O gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wurde solange KOH zugegeben, bis die violette Färbung bestehen blieb. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit 6 M HCl-Lösung auf $\text{pH} = 1$ eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit viel kaltem, dest. H_2O nachgewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 8.20 g (45.0 mmol, 95 %) eines beigen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 7.42$ (m, 1 H, ArH), 7.44 (m, 1H, ArH), 7.88 (dd, $^3J = 8.1$ Hz; $^5J = 0.4$ Hz, 1 H, ArH), 13.3 (bs, 2 H, COOH) ppm.

Schmelzpunkt: $96.2\text{ }^{\circ}\text{C} - 98.6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester (114)



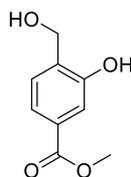
Die Verbindung **114** wurde analog zur Literatur^[287] synthetisiert. Hierzu wurden 8.20 g (45.0 mmol) **113** in einer Mischung aus 300 ml MeOH und 3.08 ml konz. H₂SO₄ gelöst und für 48 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 5 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 8.06 g (38.4 mmol, 85 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.93 (s, 3 H, OCH₃), 3.98 (s, 3 H, OCH₃), 7.52 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, ArH), 7.64 (dd, ⁴J = 1.6 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 7.90 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 10.76 (s, 1 H, ArOH) ppm.

Schmelzpunkt: 96.2 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[287, 380] überein.

3-Hydroxy-4-(hydroxymethyl)benzoesäuremethylester (**115**)



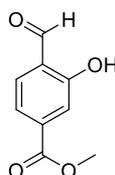
Die Verbindung **115** wurde analog zur Literatur^[288] synthetisiert. Hierzu wurden 4.00 g (19.0 mmol) **114** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst und für fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und mit Hilfe von dest. H₂O sowie 6 M HCl auf pH = 1 eingestellt. Der bei 0 °C auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. H₂O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 2.49 g (13.7 mmol, 72 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 (s, 3 H, OCH₃), 4.90 (s, 2 H, ArCH₂), 7.10 (m, 1 H, ArH), 7.52 (m, 2 H, ArH), 7.70 (bs, 1 H, OH) ppm.

Schmelzpunkt: 103.8 °C - 105.8 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[288] überein.

4-Formyl-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**116**)



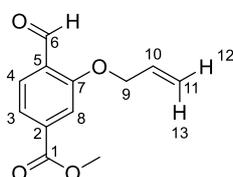
Die Verbindung **116** wurde in Anlehnung an die Literatur^[289] synthetisiert. Hierzu wurden 1.02 g (5.60 mmol) **115** sowie 1.95 g (22.4 mmol) MnO₂ in Ethylacetat gelöst und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, woraufhin 832 mg (4.64 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.95 (s, 3 H, OCH₃), 7.66 (m, 3 H, ArH), 9.91 (s, 1 H, CHO), 10.95 (s, 1 H, ArOH) ppm.

Schmelzpunkt: 136.2 °C - 137.7 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[289] überein.

Methyl-4-formyl-3-(vinylloxy)benzoat (117)



Die Verbindung **117** wurde analog zur Literatur^[280] synthetisiert. Hierzu wurden 840 mg (4.67 mmol) **116**, 847 mg (7.00 mmol) Allylbromid und 967 mg (7.00 mmol) K₂CO₃ unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DMF gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit dest. H₂O versetzt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 40 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 781 mg (3.79 mmol, 81 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

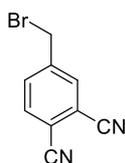
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.95 (s, 3 H, OCH₃), 4.73 (td, ³J = 5.2 Hz; ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-9), 5.37 (ddt überlagert, ³J = 10.6 Hz; ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-12), 5.48 (ddt überlagert, ³J = 17.3 Hz; ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-13), 6.09 (m, 1 H, H-10), 7.66 (m, 1 H, H-8), 7.67-7.68 (m, 1 H, H-3), 7.89 (dd, ³J = 8.0 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, H-4), 10.57 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 52.9 (C_p, COOCH₃), 69.7 (C_s, C-9), 114.2 (C_t, C-8), 118.8 (C_s, C-11), 122.0 (C_t, C-3), 128.0 (C_q, C-5), 128.7 (C_t, C-4), 132.2, (C_t, C-10), 136.5 (C_q, C-2), 160.7 (C_q, C-7), 166.3 (C_q, C-1), 189.6 (C_t, C-6) ppm.

Schmelzpunkt: 44.7 °C - 46.0 °C.

10.6 Synthese der Kernvorläufer

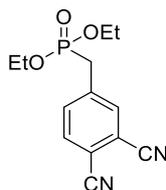
4-(Brommethyl)phthalonitril (101)



Die Verbindung **101** wurde in Anlehnung an die Literatur^[279] synthetisiert. Hierzu wurden 2.00 g (14.1 mmol) 4-Methylphthalonitril (**100**), 2.55 g (14.2 mmol) NBS und eine Spatelspitze DBPO in Benzol gelöst und für 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Trotz unvollständiger Reaktion wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 4 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 2.93 g eines nicht sauberen Produktgemisches erhalten wurden, welches ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.48 (s, 2 H, ArCH₂), 7.75 (m, 1 H, ArH), 7.81 (m, 1 H, ArH), 7.84 (m, 1 H, ArH), ppm.

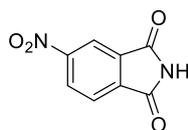
Diethyl-(3,4-dicyanobenzyl)phosphonat (**51**)



Zur Synthese der Verbindung **51** wurden 2.93 g (13.2 mmol) **101** in 4.00 ml (3.88 g, 23.3 mmol) P(OEt)₃ gelöst und für drei Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige P(OEt)₃ unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : EtOAc = 4 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 2.44 g (8.78 mmol, 66 %) eines farblosen Öls erhalten wurden, welches nach einiger Zeit im Kühlschrank auskristallisierte.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 3.22 (d, ²J_{H,P} = 22.4 Hz, 2 H, ArCH₂), 4.08 (m, 4 H, OCH₂), 7.68 (m, 1 H, ArH), 7.74 (m, 1 H, ArH), 7.76 (m, 1 H, ArH) ppm.

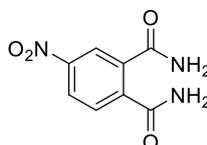
Schmelzpunkt: 76.3 °C - 78.9 °C.

5-Nitroisindolin-1,3-dion (147)

Die Verbindung **147** wurde analog zur Literatur^[313] synthetisiert. Hierzu wurde eine Mischung aus 50 ml konz. HNO₃ und 200 ml konz. H₂SO₄ auf 15 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 40.0 g (272 mmol) Phthalimid (**146**) portionsweise zugegeben. Die Mischung wurde auf 35 °C geheizt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung auf 1 kg Eis gegeben, wobei es zum Ausfallen eines gelben Feststoffes kam. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert, woraufhin 33.2 g (173 mmol) eines gelben Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1 H, ArH), 8.65 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H, ArH), 8.70 (dd, ⁴J = 2.0 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[313] überein.

4-Nitrophthalamid (148)

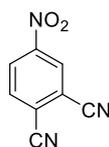
Die Verbindung **148** wurde in Anlehnung zur Literatur^[313] synthetisiert. Hierzu wurden 33.2 g (173 mmol) **147** in Ammoniumhydroxidlösung gelöst und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben, wobei es zum Ausfallen eines weißen Feststoffes kam. Dieser wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 27.2 g (130 mmol, 75 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.85 (dd, ³J = 8.4 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 8.34 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, ArH), 8.44 (dd, ⁴J = 2.4 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[313] überein.

Schmelzpunkt: 200.2 °C.

4-Nitrophthalonitril (149)



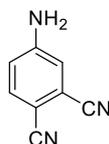
Die Verbindung **149** wurde analog zur Literatur^[313] synthetisiert. Hierzu wurden 27.2 g (130 mmol) **148** in DMF gelöst. Bei 0 °C wurden 15.0 ml (24.5 g, 206 mmol) SOCl₂ zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Trotz unvollständiger Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen, woraufhin 15.0 g (86.6 mmol, 67 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (dd, ³J = 8.6 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 8.60 (dd, ³J = 8.6 Hz; ⁴J = 2.2 Hz, 1 H, ArH), 8.67 (dd, ⁴J = 2.2 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[313] überein.

Schmelzpunkt: 149.3 °C.

4-Aminophthalonitril (150)



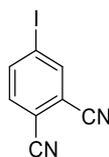
Die Verbindung **150** wurde analog zur Literatur^[381] synthetisiert. Hierzu wurden 15.0 g (86.7 mmol) **149** sowie 15 ml konzentrierte HCl in 200 ml Methanol gelöst. Bei 65 °C wurden über einen Zeitraum von drei Stunden insgesamt 15.4 g (276 mmol) Eisenspäne zugegeben. Nach insgesamt sieben Stunden wurde die heiße Lösung filtriert und auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Produkt unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 3.94 g (27.5 mmol, 32 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher im nächsten Syntheseschritt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (dd, ³J = 8.6 Hz; ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, ArH), 6.94 (d, ⁴J = 2.4 Hz; 1 H, ArH), 7.53 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[381] überein.

Schmelzpunkt: 177.9 °C - 180.7 °C.

4-Iodphthalonitril (75)



Der Kernbaustein **75** wurde analog zur Literatur^[271] synthetisiert. Hierzu wurden 3.94 g (27.5 mmol) **150** in 60 ml 2.5 M H₂SO₄ gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 2.20 g (31.9 mmol) NaNO₂ in 6.50 ml dest. H₂O bei -10 °C zugetropft, wobei darauf geachtet wurde, dass sich das Reaktionsgemisch nicht über 0 °C erwärmte. Nach 30-minütigem Rühren bei -10 °C wurde der Feststoff abfiltriert, wobei das gelbe Filtrat in einer auf -10 °C vorgekühlten Saugflasche gesammelt wurde. Diese klare Lösung wurde anschließend langsam zu einer auf -10 °C gekühlten Lösung von 4.96 g (29.9 mmol) KI gegeben. Nach 15-minütigem Rühren wurde die Lösung für drei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H₂O sowie Ethylacetat zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zuerst mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 4.12 g (16.2 mmol, 58 %) eines hellbraunen Feststoffes erhalten wurden.

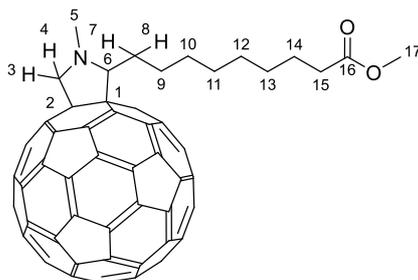
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (dd, ³J = 8.2 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 8.11 (dd, ³J = 8.2 Hz; ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, ArH), 8.16 (dd, ⁴J = 1.7 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[271]

Schmelzpunkt: 142.6 °C - 145.0 °C.

10.7 Synthese der Fulleren-Spacer

Methyl-2'*H*-[5,6]fullereno-C₆₀-*Ih*-[1,9-*c*]pyrrol-1',5'-dihydro-1'-methyl-2'-octyl-carbonat (107)



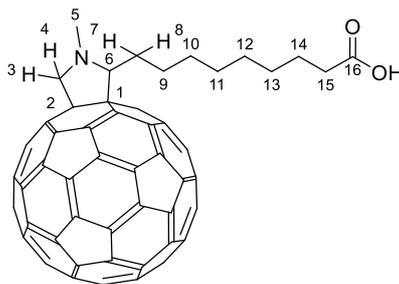
Die Verbindung **107** wurde analog zur Literatur^[280] synthetisiert. Hierzu wurden 109 mg (539 μmol) Methyl-9-formylnonanoat (**106**), 400 mg (555 μmol) C_{60} (**60**) sowie 570 mg (6.40 mmol) NMG in 800 ml Toluol gelöst und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = Toluol, Toluol : EtOAc = 10/1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 251 mg (265 μmol , 49 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.27-1.37 (m, 6 H, H-11/12/13), 1.45 (m, 2 H, H-10), 1.60 (m, 2 H, H-14), 1.90 (m, 2 H, H-9), 2.29 (t, 3J = 7.5 Hz, 2 H, H-15), 2.36 (m, 1 H, H-7/8), 2.52 (m, 1 H, H-7/8), 2.98 (s, 3 H, H-5), 3.65 (s, 3 H, H-17), 3.89 (t, 3J = 5.0 Hz, 1 H, H-6), 4.16 (d, 2J = 9.8 Hz, 1 H, H-3/4), 4.81 (d, 2J = 9.8 Hz, 1 H, H-3/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 25.1 (C_s , C-14), 27.6 (C_s , C-9), 29.2, 29.3, 29.4, (C_s , C-11/12/13), 30.3 (C_s , C-10), 31.2 (C_s , C-7/8), 34.2 (C_s , C-15), 40.2 (C_p , C-5), 51.6 (C_p , C-17), 70.3 (C_q , C-1/2), 70.5 (C_s , C-3/4), 76.4 (C_q , C-1/2), 78.3 (C_t , C-6), 135.7, 136.0, 136.4, 137.3, 139.7, 139.9, 140.3, 140.4, 141.8, 141.9, 142.0, 142.2(0), 142.2(3), 142.3(0), 142.3(2), 142.3(3), 142.7, 142.7(6), 142.8(2), 143.2, 143.3, 144.5(0), 144.5(4), 144.7, 144.9, 145.3, 145.3(6), 145.4(3), 145.4(7), 145.5(4), 145.6, 145.7, 145.9, 146.0(8), 146.1(1), 146.1(8), 146.2(3), 146.2(9), 146.3(2), 146.3(9), 146.4(3), 146.5, 146.7, 146.9, 147.3, 147.4, 153.6, 154.5, 154.6, 155.6, (C_q , C_{58}), 174.4 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-HRMS m/z (%): berechnet: 947.28298 (100, $[\text{M}]^-$), gefunden: 947.19235 (100, $[\text{M}]^-$).

2'-H-[5,6]Fullereno- C_{60} -Ih-[1,9-c]pyrrol-1',5'-dihydro-1'-methyl-2'-octyl-carbonsäure (F1)



Zur Synthese der Verbindung **F1** wurden 251 mg (265 μmol) **107** in einer Mischung aus 170 ml Toluol, 70 ml konz. HCl und 90 ml konz. Essigsäure gelöst und über Nacht auf 110 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die organische Phase mit dest. H_2O , Aceton und DCM gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 220 mg (236 μmol , 89 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

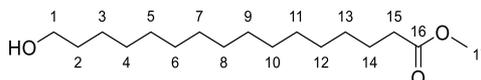
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 1.32 (m, 6 H, H-11/12/13), 1.51 (m, 4 H, H-10/14), 1.94 (m, 2 H, H-9), 2.19 (t, 3J = 7.4 Hz, 2 H, H-15), 2.41 (m, 1 H, H-7/8), 2.54 (m, 1 H, H-7/8), 2.96 (s,

3 H, H-5), 3.96 (t, $^3J = 5.3$ Hz, 1 H, H-6), 4.18 (d, $^2J = 9.6$ Hz, 1 H, H-3/4), 4.87 (d, $^2J = 9.6$ Hz, 1 H, H-3/4) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.7$ (C_s , C-14), 28.1 (C_s , C-9), 29.9, 30.0(9), 30.1(1) (C_s , C-11/12/13), 31.0 (C_s , C-10), 31.7 (C_s , C-7/8), 34.0 (C_s , C-15), 39.6 (C_p , C-5), 70.9 (C_q , C-1/2), 70.5 (C_s , C-3/4), 71.4, 77.5 (C_q , C-1/2), 78.9 (C_t , C-6), 136.3, 136.6, 137.0, 138.0, 140.2, 140.7, 140.8, 142.3, 142.5, 142.6(9), 142.7(1), 142.7(9), 142.8(4), 142.9, 142.9(5), 142.9(9), 143.2, 143.2(6), 143.3(2), 143.7, 143.8, 145.0(7), 145.1(0), 145.3, 145.4, 145.8(0), 145.8(4), 145.8(7), 145.9(3), 145.9(7), 146.0(4), 146.3, 146.5(6), 146.5(9), 146.6(2), 146.6(8), 146.7(3), 146.8, 146.9, 147.4, 147.5, 147.8, 147.8(6), 147.8(9), 155.1 155.8, 156.0, 158.1 (C_q , C_{58}), 174.2 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 933.17343 (100, $[\text{M}]^+$), gefunden: 933.17526 (100, $[\text{M}]^+$).

Methyl-16-hydroxyhexadecanoat (109)



Die Verbindung **109** wurde in Anlehnung zur Literatur^[382] synthetisiert. Hierzu wurden 1.00 g (3.67 mmol) **108** sowie 50 ml H_2SO_4 in MeOH gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Volumen unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt und dest. H_2O zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in DCM gelöst und mehrmals mit dest. H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 826 mg (2.87 mmol, 78 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

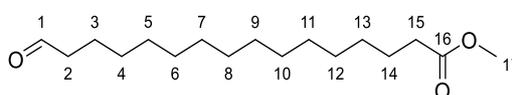
^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.26$ -1.34 (m, 22 H, H-3/4/5/6/7/8/9/10/11/12/13), 1.49-1.60 (m, 4 H, H-2/14), 2.27 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-15), 3.58 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, H-1), 3.62 (s, 3 H, H-17) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.3$ (C_s , C-2/14), 26.1, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9(8), 29.9(9), 30.0(2), 30.0(4) (C_s , C-3/4/5/6/7/8/9/10/11/12/13), 33.3 (C_s , C-2/14), 34.4 (C_s , C-15), 51.6 (C_p , C-17), 63.2 (C_s , C-1), 174.4 (C_q , C-16) ppm.

Schmelzpunkt: 57.3 °C - 60.7 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[383] überein.

Methyl-16-oxohexadecanoat (110)



Zur Synthese der Verbindung **110** wurden 240 μL (360 mg, 2.83 mmol) COCl_2 unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden 360 μL (370 mg, 4.72 mmol) DMSO in trockenem DCM gelöst und langsam zur gekühlten Lösung getropft. 534 mg (1.89 mmol) **109** wurden ebenfalls in trockenem DCM gelöst und langsam zur gekühlten Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 M HCl, sowie mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dest. H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 507 mg (1.78 mmol, 94 %) eines beigen Feststoffes erhalten wurden.

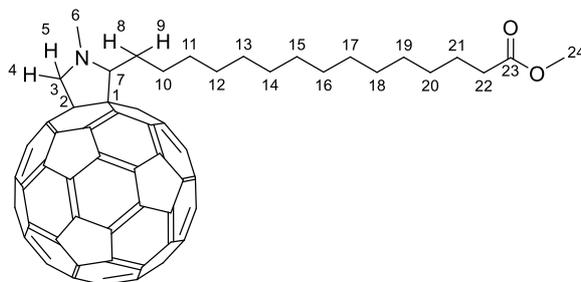
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.26\text{-}1.29$ (m, 20 H, H-4/5/6/7/8/9/10/11/12/13), 1.56-1.61 (m, 4 H, H-3/14), 2.28 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-15), 2.38 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H-2), 3.62 (s, 3 H, H-17), 9.72 (t, $^3J = 1.9$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 22.5, 25.3$ (C_s , C-3/14), 29.5, 29.6, 29.7, 29.7(6), 29.8(4), 29.9, 29.9(8), 30.0 (C_s , C-4/5/6/7/8/9/10/11/12/13), 34.4 (C_s , C-15), 44.3 (C_s , C-2), 51.6 (C_p , C-16), 174.4 (C_s , C-1), 174.4 (C_q , C-16), 203.2 (C_t , C-1) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[384] überein.

Schmelzpunkt: $45.2^\circ\text{C} - 48.0^\circ\text{C}$.

Verbindung 111



Zur Synthese der Verbindung **111** wurden 400 mg (1.41 mmol) **110**, 1.22 g (1.69 mmol) **C₆₀** (**60**) sowie 301 mg (3.38 mmol) NMG unter Stickstoffatmosphäre in Toluol gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol, Toluol : EtOAc = 9 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 153 mg (148 μmol , 11 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden.

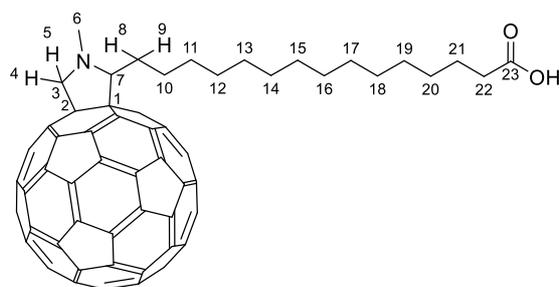
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23\text{-}1.36$ (m, 18 H, H-12/13/14/15/16/17/18/19/20), 1.42-1.50 (m, 2 H, H-11), 1.57-1.64 (m, 2 H, H-21), 1.85-1.96 (m, 2 H, H-10), 2.29 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, H-22), 2.34-2.41 (m, 1 H, H-8/9), 2.50-2.58 (m, 1 H, H-8/9), 3.00 (s, 3 H, H-6), 3.66 (s, 3 H, H-24), 3.85-3.96 (m, 1 H, H-7), 4.11-4.22 (m, 1 H, H-4/5), 4.83 (d, 1 H, $^2J = 9.0$ Hz, H-4/5) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 25.1 (C_s , C-21), 27.61 (C_s , C-10), 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6(6), 29.7(4), 29.7(6), 29.7(9), 29.8(1) (C_s , C-12/13/14/15/16/17/18/19/20), 30.35 (C_s , C-11), 31.61 (C_s , C-8/9), 34.27 (C_s , C-22), 40.20 (C_p , C-6), 51.61 (C_p , C-24), 70.2 (C_q , C-2), 70.5 (C_s , C-4/5), 76.4 (C_q , C-1), 78.4 (C_t , C-7), 135.7, 136.0, 136.4, 137.3, 139.8, 139.9, 140.3, 140.4, 141.8, 141.9, 142.0, 142.2(2), 142.2(5), 142.3, 142.7(6), 142.7(8), 142.8(1), 142.8(4), 143.2, 143.3, 144.5, 144.6, 144.7, 144.9, 145.3, 145.3(9), 145.4(5), 145.4(9), 145.6, 145.7, 146.0, 146.1(0), 146.1(3), 146.2, 146.2(5), 146.3(1), 146.3(4), 146.34, 146.5, 146.7, 146.9, 147.3(6), 147.4(0), 153.6, 154.5, 154.7, 156.6 (C_q , C_{58}), 174.5 (C_q , C-23) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1032.2897 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), gefunden: 1032.2899 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

Schmelzpunkt: Zersetzung $> 350\text{ }^\circ\text{C}$.

2'-H-[5,6]Fullereno-C₆₀-h-[1,9-c]pyrrol-1',5'-dihydro-1'-methyl-2'-tetradecyl-carbonsäure (F2)



Zur Synthese der Verbindung **F2** wurden 130 mg (125 μmol) **111** in einer Mischung aus 70 ml Toluol, 50 ml konz. Essigsäure und 30 ml konz. HCl gelöst und für 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. H_2O bis $\text{pH} = 7$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 100 mg (98.3 μmol , 79 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.25-1.35 (m, 18 H, H-12/13/14/15/16/17/18/19/20), 1.43-1.50 (m, 2 H, H-11), 1.60-1.69 (m, 2 H, H-21), 1.86-1.97 (m, 2 H, H-10), 2.34 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H; H-22), 2.34-2.42 (m, 1 H, H-8/9), 2.49-2.59 (m, 1 H, H-8/9), 3.01 (s, 3 H, H-6), 3.96 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H, H-7), 4.20 (d, $^2J = 9.7$ Hz, 1 H, H-4/5), 4.85 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1 H, H-4/5) ppm.

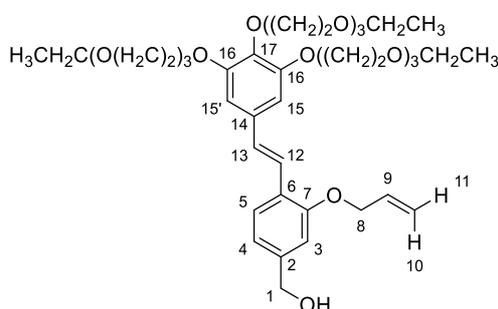
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 24.9 (C_s , C-21), 27.6 (C_s , C-10), 29.1, 29.3, 29.4(0), 29.4(3), 29.5(0), 29.5(3), 29.6, 29.9 (C_s , C-12/13/14/15/16/17/18/19/20), 30.3 (C_s , C-11), 31.1 (C_s , C-8/9), 33.9 (C_s , C-22), 40.0 (C_p , C-6), 70.3(9) (C_s , C-4/5), 70.4(2) (C_q , C-1/2), 76.5 (C_q , C-1/2), 78.3 (C_t , C-7), 135.6, 136.0, 137.4, 139.8, 139.9, 140.4, 140.5, 141.8(5), 141.9(1), 142.0, 142.2, 142.2(5), 142.2(8), 142.4, 142.7(9), 142.8(2), 142.8(4), 142.9, 143.2, 143.4, 144.5,

144.6, 144.8, 144.9, 145.3(7), 145.4(1), 145.4(8), 145.5(1), 145.8, 146.0, 146.1, 146.1(6), 146.2(3), 146.2(8), 146.3(4), 146.3(7), 146.4(3), 146.4(7), 146.5(0), 146.7, 146.9, 147.3(8), 147.4(3), 153.5, 154.5(7), 154.6(5), 156.6 (C_q, C₅₈), 177.8 (C_q, C-23) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1017.26733 (100, [M]⁺), gefunden: 1017.26938 (100, [M]⁺).

10.8 Synthese der sterisch überfrachteten Phthalocyanine S7 und S8

(E)-3-(Allyloxy)-4-(3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)phenyl)-methanol (**118**)



Zur Synthese der Verbindung **118** wurden 1.68 g (2.22 mmol) **52** sowie 647 mg (2.67 mmol) **117** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Anschließend wurden bei 0 °C 450 mg (3.96 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 ml 1 M HCl sowie dest. H₂O zugegeben und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Methanol = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.46 g (1.78 mmol, 79 %) eines gelben Öls erhalten wurden. Ohne weitere Aufarbeitung wurde das Produkt unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 125 mg (3.29 mmol) LiAlH₄ zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 100 ml dest. H₂O sowie 30 ml 1 M HCl zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.32 g (1.66 mmol, 93 %) eines gelben Öls des *E/Z*-Gemisches des Produkts erhalten wurden. Dieses wurde anschließend mit einer Spatelspitze Iod in Toluol gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde gesättigte Thiosulfatlösung zugegeben, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin

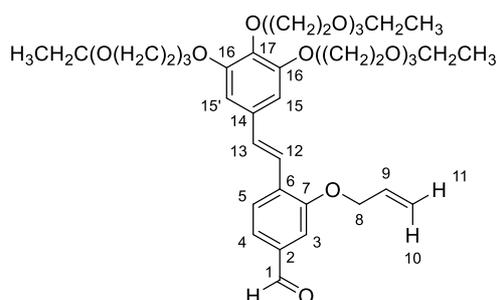
1.00 g (1.26 mmol, 76 %) eines gelben Öls erhalten wurden, welches ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $\text{C}^{16}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, $\text{C}^{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.53 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.57-3.75 (m, 24 H, CH_2), 3.79 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.87 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.17 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 4.21 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 4.64 (td, 3J = 5.1 Hz; 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-8), 4.67-4.68 (m, 2 H, H-7), 5.31 (td, 3J = 10.5 Hz; 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-11), 5.45 (td, 3J = 17.2 Hz; 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 6.06-6.16 (m, 1 H, H-9), 6.76 (s, 2 H, H-15/15'), 6.92-6.94 (m, 2 H, H-3/4), 7.00 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-13), 7.33 (d, 3J = 16.5 Hz, 1 H, H-12), 7.54 (d, 3J = 7.8 Hz, 1 H, H-5) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , CH_3), 65.4 (C_s , C-1), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.4 (C_s , C-8), 69.9, 70.7, 70.8, 70.9 (C_s , CH_2), 68.9 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 69.8 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.6 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 72.5 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 106.4 (C_t , C-15/15'), 111.1 (C_t , C-3), 117.5 (C_s , C-10/11), 119.5 (C_t , C-4), 123.1 (C_t , C-12), 126.1 (C_q , C-6), 126.8 (C_t , C-5), 129.0 (C_t , C-13), 133.5 (C_t , C-9), 133.9 (C_q , C-14), 138.1 (C_q , C-17), 141.7 (C_q , C-2), 152.7 (C_q , C-16), 156.2 (C_q , C-7) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 794.45 (100, $[\text{M}]^{**}$), gefunden: 794.41 (100, $[\text{M}]^{**}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 794.4447 (100, $[\text{M}]^{**}$), gefunden: 794.4464 (100, $[\text{M}]^{**}$).

(E)-3-(Allyloxy)-4-(3,4,5-tris(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)styryl)benzaldehyd (119)



Die Verbindung **119** wurde ähnlich zur Literatur^[289] synthetisiert. Hierzu wurden 800 mg (1.01 mmol) **118** sowie 527 mg (6.06 mmol) MnO_2 in Dichlormethan gelöst und für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde anschließend über Celite abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 690 mg (871 μmol , 86 %) eines gelben Öls erhalten wurden. Zur *E/Z*-Isomerisierung wurde das Produkt sowie 15.0 mg I_2 unter Stickstoffatmosphäre in Toluol gelöst und für 4 Tage auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 621 mg (784 μmol , 90 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

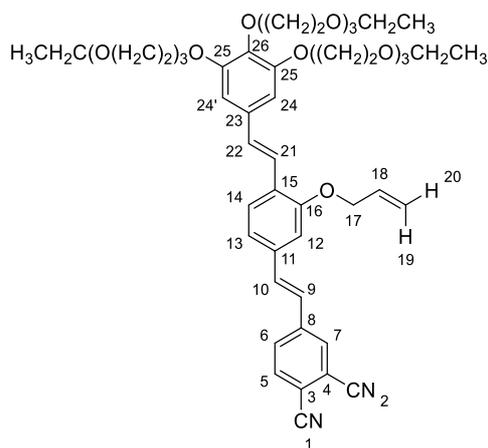
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $\text{C}^{16}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, $\text{C}^{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.51 (q, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.57-3.76 (m, 24 H, CH_2), 3.80 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.18 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 4.22 (t, 3J = 5.2 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 4.71 (td, 3J = 5.1 Hz; 4J = 1.5 Hz, 2 H, H-8), 5.34 (td, 3J = 10.5 Hz; 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-11), 5.47 (td, 3J = 17.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 6.07-6.16 (m, 1 H, H-9), 6.79 (s, 2 H, H-15/15'), 7.15 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-13), 7.36 (d, 3J = 15.2 Hz, 1 H, H-12), 7.39 (s, 1 H, H-3), 7.46 (d, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.72 (d, 3J = 7.8 Hz, 1 H, H-5), 9.94 (s, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , CH_3), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.0 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 69.8(7) (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.4 (C_s , C-8), 69.9(3), 70.7(6), 70.8(0), 70.8(3), 70.9 (C_s , CH_2), 70.6 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 72.6 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 107.0 (C_t , C-15/15'), 111.0 (C_t , C-3), 118.1 (C_s , C-10/11), 122.1 (C_t , C-12), 124.5 (C_t , C-4), 126.7 (C_q , C-5), 132.4 (C_t , C-13), 132.8 (C_t , C-9), 133.0 (C_q , C-14), 133.3 (C_q , C-6), 136.3 (C_q , C-2), 139.1 (C_q , C-17), 152.9 (C_q , C-16), 156.2 (C_q , C-7), 191.7 (C_t , C-1) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 792.43 (100, $[\text{M}]^{++}$), gefunden: 792.42 (100, $[\text{M}]^{++}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 815.4188 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 815.4166 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

4-((*E*)-3-(Allyloxy)-4-((*E*)-3,4,5-tris(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)-phthalonitril (**120**)



Zur Synthese der Verbindung **120** wurden 926 mg (1.17 mmol) **119** sowie 310 mg (1.11 mmol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Anschließend wurden bei 0 °C 149 mg (1.33 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{EtOAc} : \text{MeOH} = 20 : 1$ (v/v)) gereinigt, woraufhin 874 mg (953 μmol , 86 %) eines orangenen Öls erhalten wurden.

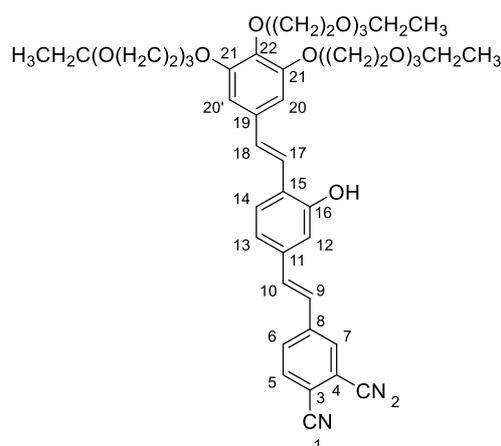
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $\text{C}^{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, $\text{C}^{26}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.51 (q, 3J = 7.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{26}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.57-3.76 (m, 24 H, CH_2), 3.80 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (t, 3J = 5.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.17 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 4.21 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{25}\text{OCH}_2$), 4.70 (d, 3J = 5.0 Hz, 2 H, H-17), 5.36 (td, 3J = 10.6 Hz; 4J = 1.3 Hz, 1 H, H-20), 5.48 (td, 3J = 17.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-19), 6.09-6.19 (m, 1 H, H-18), 6.77 (s, 2 H, H-24/24'), 7.03 (s, 1 H, H-12), 7.03 (d, 3J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.07 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-22), 7.17 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, H-13), 7.25 (d, 3J = 16.0 Hz, 1 H, H-10), 7.34 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-21), 7.60 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, H-14), 7.76-7.90 (m, 2 H, H-5/6), 7.90 (s, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , CH_3), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.1 (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2$), 69.5 (C_s , C-17), 69.9 (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.9(6), 69.9(7), 70.8, 70.9, 71.0 (C_s , CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 72.6 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 106.7 (C_t , C-24/24'), 111.1 (C_t , C-12), 113.3 (C_q , C-3), 115.5 (C_q , C-2), 115.8 (C_q , C-4), 116.6 (C_q , C-1), 117.8 (C_s , C-19/20), 120.5 (C_t , C-13), 122.4 (C_t , C-21), 124.3 (C_t , C-9), 127.0 (C_t , C-14), 128.4 (C_q , C-15), 130.2 (C_t , C-22), 130.3 (C_t , C-6), 131.0 (C_t , C-7), 133.2 (C_t , C-18), 133.4 (C_q , C-23), 134.9 (C_t , C-10), 135.7 (C_q , C-11), 138.8 (C_q , C-26), 140.0 (C_t , C-15), 142.8 (C_q , C-8), 152.9 (C_q , C-25), 156.2 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 916.47 (100, $[\text{M}]^{++}$), gefunden: 916.38 (100, $[\text{M}]^{++}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 939.4614 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 939.4370 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

4-((*E*)-3-Hydroxy-4-((*E*)-3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)-phthalonitril (**121**)



Die Verbindung **121** wurde ähnlich zur Literaturvorschrift^[53] synthetisiert. Hierzu wurden 874 mg (953 μmol) **120** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 55.1 mg (48.0 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie 340 μL (348 mg, 4.00 mmol) Morpholin langsam zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt, woraufhin 10 ml 1 M HCl zugegeben wurden. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 733 mg (835 μmol, 88 %) eines roten Öls erhalten wurden.

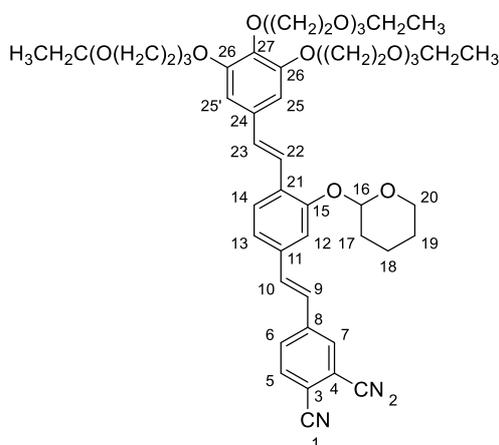
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, C²¹(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.19 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, C²²(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 3.51 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²¹(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.51 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H, C²²(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.57-3.75 (m, 24 H, CH₂), 3.79 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, C²²OCH₂CH₂), 3.83 (t, ³J = 4.9 Hz, 4 H, C²¹OCH₂CH₂), 4.14-4.19 (m, 6 H, OCH₂), 6.78 (s, 2 H, H-20/20'), 6.99 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-9), 7.00 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-18), 7.05-7.08 (m, 1 H, H-13), 7.08 (m, 1 H, H-12), 7.16 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-10), 7.29 (d, ³J = 15.6 Hz, 1 H, H-17), 7.50 (d, ³J = 8.00 Hz, 1 H, H-14), 7.71 (d, ³J = 8.1 Hz, H-5), 7.74 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H-6), 7.82 (d, ⁴J = 1.4 Hz, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.2, 15.3 (C_p, CH₃), 66.7(8), 66.8(2) (C_s, CH₂CH₃), 69.0 (C_s, C²¹OCH₂), 69.9(1) (C_s, CH₂), 69.9(3) (C_s, C²¹OCH₂CH₂), 70.0 (C_s, CH₂), 70.6 (C_s, C²²OCH₂CH₂), 70.6(5), 70.7(1), 70.7(4), 70.7(8), 70.8(2) (C_s, CH₂), 72.5 (C_s, C²²OCH₂), 106.7 (C_t, C-20/20'), 113.0 (C_q, C-3), 115.0 (C_t, C-12), 115.6 (C_q, C-2), 115.8 (C_q, C-1), 116.4 (C_q, C-4), 119.9 (C_t, C-13), 122.2 (C_t, C-17), 124.3 (C_t, C-9), 126.2 (C_q, C-15), 126.9 (C_t, C-14), 129.7 (C_t, C-18), 130.4 (C_t, C-6), 131.1 (C_t, C-7), 133.4 (C_q, C-19), 133.9 (C_t, C-5), 134.6 (C_t, C-7), 135.8 (C_q, C-11), 138.5 (C_q, C-22), 142.9 (C_q, C-8), 152.8 (C_q, C-21), 154.4 (C_q, C-16) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 899.43 (100, [M+Na]⁺), gefunden: 899.50 (100, [M+Na]⁺).

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 899.43006 [M+Na]⁺, gefunden: 899.42963 [M+Na]⁺.

4-((E)-3-((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-4-((E)-3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)phthalonitril (132)



Die Verbindung **132** wurde ähnlich zur Literatur^[125] synthetisiert. Hierzu wurden 970 mg (1.11 mmol) **121**, 27.6 mg (110 μmol) PPTS sowie 200 μL (186 mg, 2.21 mmol) 3,4-Dihydro-

2H-pyran unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst und für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 50 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (neutralisiertes Kieselgel, EtOAc : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 721 mg (750 µmol, 69 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

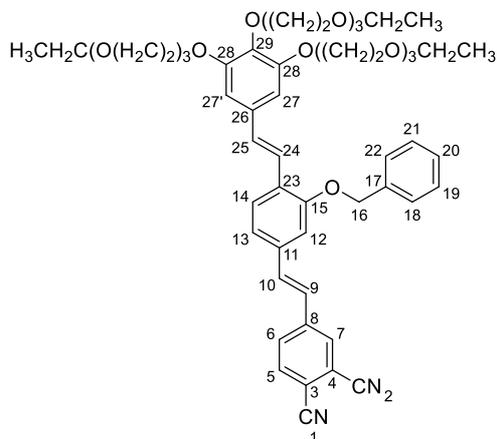
¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 1.11 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, C²⁶(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.12 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, C²⁷(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.62-2.15 (m, 6 H, H-17/18/19), 3.45 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²⁶(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.46 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H, C²⁷(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.50-3.71 (m, 24 H, CH₂), 3.79 (t, ³J = 5.1 Hz, 2 H, C²⁷OCH₂CH₂), 3.86 (t, ³J = 4.8 Hz, 4 H, C²⁶OCH₂CH₂), 4.16-4.18 (m, 2 H, C²⁷OCH₂), 4.22-4.24 (m, 4 H, C²⁶OCH₂), 5.67 (t, ³J = 3.0 Hz, 1 H, H-16), 6.94 (s, 2 H, H-25/25'), 7.28 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, H-23), 7.35 (dd, ³J = 8.1 Hz; ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-13), 7.39 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, H-9), 7.47 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-12), 7.50 (d, ³J = 16.5 Hz, 1 H, H-22), 7.63 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, H-10), 7.71 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-14), 8.03 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-5), 8.11 (d, ³J = 8.4 Hz; ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-6), 8.31 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 15.6 (C_p, CH₃), 19.6, 26.0, 31.1 (C_s, C-13/14/15), 62.4 (C_s, C-16), 66.8 (C_s, CH₂CH₃), 69.8 (C_s, C²⁶OCH₂), 70.5 (C_s, C²⁶OCH₂CH₂), 70.6, 71.2 (C_s, CH₂), 71.2(9) (C_s, C²⁷OCH₂CH₂), 71.3(3), 71.3(5), 71.3(7) 71.5 (C_s, CH₂), 73.32 (C_s, C²⁷OCH₂), 97.1 (C_t, C-16), 106.7 (C_t, C-25/25'), 113.5 (C_q, C-3), 115.0 (C_t, C-12), 116.5 (C_q, C-2), 116.7 (C_q, C-1), 116.8 (C_q, C-4), 121.8 (C_t, C-13), 123.1 (C_t, C-22), 125.7 (C_t, C-9), 127.6 (C_t, C-14), 129.0 (C_q, C-21), 130.8 (C_t, C-23), 131.8 (C_t, C-6), 132.1 (C_t, C-7), 134.2 (C_q, C-24), 135.0 (C_t, C-5), 135.5 (C_t, C-10), 137.3 (C_q, C-11), 139.6 (C_q, C-27), 144.1 (C_q, C-8), 153.9 (C_q, C-26), 155.4 (C_q, C-15) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 983.40 (100, [M+Na]⁺), gefunden 983.53 (100, [M+Na]⁺).

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 983.4876 [M+Na]⁺, gefunden: 983.4861 [M+Na]⁺.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 524.5, 640.3, 750.2, 814.8, 842.7, 869.7, 905.4, 963.3, 1032.7, 1074.2, 1100.2 (s, C-O-C_{Valenz}), 1178.3, 1201.4, 1242.9, 1258.3, 1275.7, 1347.0, 1430.0, 1455.0, 1505.2, 1558.2, 1591.0 (m, arom. Ringschwingung), 1634.4, 1718.3, 2229.3 (s, -CN_{Valenz}), 2865.7, 2927.4 (s, -CH_{Valenz}).

4-((E)-3-Benzyl-4-((E)-3,4,5-tris(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)styryl)styryl)styryl)-phthalonitril (124)


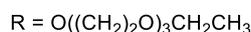
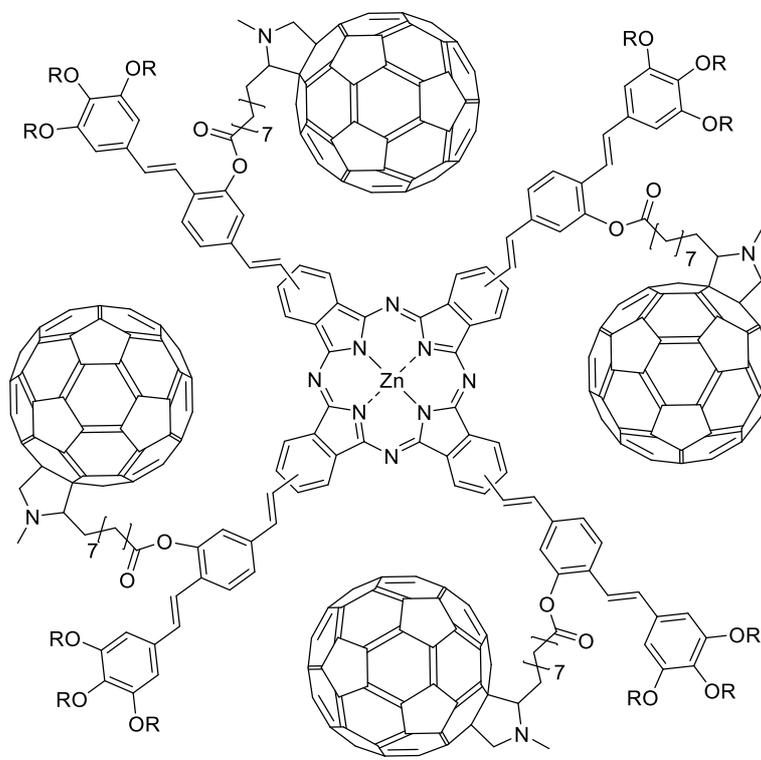
Die Verbindung **124** wurde ähnlich zur Literaturvorschrift^[302] synthetisiert. Hierzu wurden 142 mg (162 μmol) **121**, 40.0 mg (289 μmol) K_2CO_3 sowie 32.0 μL (35.2 mg, 280 μmol) Benzylchlorid unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DMF gelöst und für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 141 mg (146 μmol , 90 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H, $\text{C}^{28}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, $\text{C}^{29}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.51 (q, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{28}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{29}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.50-3.71 (m, 24 H, CH_2), 3.80 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{29}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.87 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.15-4.20 (m, 6 H, OCH_2), 5.24 (s, 2 H, H-16), 6.80 (s, 2 H, H-27/27'), 7.01 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-9), 7.10 (d, 3J = 18.0 Hz; 1 H, H-25), 7.09 (s, 1 H, H-12), 7.19 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, H-13), 7.23 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-10), 7.37 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-24), 7.35-7.44 (m, 3 H, H-19/20/21), 7.50 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H, H-18/22), 7.61 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, H-14), 7.75-7.80 (m, 2 H, H-5/6), 7.89 (bs, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , CH_3), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.0 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2$), 69.9 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.0 (C_s , CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{29}\text{OCH}_2$), 70.8(3) (C_s , C-16), 70.8(3), 70.9, 71.0 (C_s , CH_2), 72.6 (C_s , $\text{C}^{29}\text{OCH}_2$), 106.5 (C_t , C-27/27'), 111.4 (C_t , C-12), 113.3 (C_q , C-3), 115.5 (C_q , C-2), 115.8 (C_q , C-1), 116.7 (C_q , C-4), 120.6 (C_t , C-13), 122.4 (C_t , C-24), 124.4 (C_t , C-9), 127.2 (C_t , C-14), 127.3 (C_t , C-18/22), 128.3 (C_t , C-20), 128.4 (C_q , C-23), 128.8 (C_t , C-19/21), 130.4 (C_t , C-6), 130.4 (C_t , C-25), 131.1 (C_t , C-7), 133.4 (C_q , C-26), 134.0 (C_t , C-5), 134.8 (C_t , C-10), 135.7 (C_q , C-11), 136.9 (C_q , C-17), 138.7 (C_q , C-29), 142.8 (C_q , C-8), 152.9 (C_q , C-28), 156.6 (C_q , C-15) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 989.48 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 989.44 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

(all-*E*)-(SP-4-1)-[Tetra-4-((3,4,5-tri(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)styryl)-2-(2'*H*-[5,6]fullereno-C60-*h*-[1,9-*c*]pyrrol-1',5'-dihydro-1'-methyl-2'-octylcarbonyloxy)-styryl)-29*H*,31*H*-phthalocyaninato(2-)-κN29,κN30,κN31,κN32]zink (**S7**)



Zur Synthese des Zielmoleküls **S7** wurden 237 mg (247 μ mol) der Verbindung **132**, 27.0 mg $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ sowie drei Tropfen DBU unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml DMAE gelöst und über Nacht bei 140 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 2/1 (v/v)) aufgereinigt. Ohne weitere Aufreinigung wurde der erhaltene grüne Feststoff (96.6 mg, 24.7 μ mol, 40 %) in trockenem DCM gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 68.0 μ L (102 mg, 895 μ mol) TFA zugegeben und die Lösung für 45 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 2/1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 35.3 mg (9.88 μ mol, 40 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3569.6925 $[M]^{+}$, gefunden: 3569.6891 $[M]^{+}$.

UV-Vis ($CHCl_3$): λ max ($\epsilon/10^4$): 384 (19.52), 659 (4.32), 730 (11.32) nm.

Ohne weitere Reinigung wurde diese Substanz unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Anschließend wurden 64.7 mg (69.3 μ mol) **F1** sowie 39.7 mg (135 μ mol) DPTS und 42.0 μ L (33.9 mg, 296 μ mol) DIC zugegeben und für 15 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 10/1 (v/v)) sowie mittels GPC und Umkristallisation aus DCM und MeOH gereinigt, woraufhin 28.6 mg (3.95 μ mol, 40 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 370 K): δ = 1.15-1.19 (m, 36 H, CH_3), 1.44-1.51 (m, 32 H, CH_2), 2.30 (bs, 4 H, CH_2), 2.45 (bs, 4 H, CH_2), 2.68 (bs, 4 H, CH_2), 2.85-2.89 (m, 12 H, NCH_3), 3.47-3.69m, 124 H, OCH_2/NCH), 3.79-3.84 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 4.03 (bs, 4 H, NCH_2), 4.19 (bs, 24 H, OCH_2), 4.62 (bs, 4 H, NCH_2), 6.75 (bs, 8 H, olefin. H), 7.02 (bs, 8 H, olefin. H), 7.46-7.68 (bs, 20 H, aromat./olefin. H), 8.25 (bs, 4 H, aromat. H), 9.00-9.46 (bs, 8 H, aromat. H) ppm.

Aufgrund des Überlapps der Protonen des Spacers mit den Oligo(ethylenoxy)ketten sowie der sehr breiten Signale konnten diese nicht alle individuell zugeordnet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 15.6, 15.7 (C_p), 26.1, 27.9, 30.1, 30.5, 31.0, 31.7, 34.9 (C_s , CH_2), 39.8 (C_p , NCH_3), 69.8, 70.6 (C_s , OCH_2), 70.8 (C_s , NCH_2), 71.3(1), 71.3(3), 71.4(2), 71.4(5), 71.4(8), 71.5(1), 71.6, 73.3 (OCH_2), 77.4 (C_q , Pyrrolidin-Ring), 78.7 (C_t , NCH), 107.2 (C_t , aromat-C), 121.6, 121.8, 125.5, 127.2, 127.7, 129.6, 130.7, 131.3 (C_t , aromat./olefin.-C), 133.6, 136.3, 137.0, 138.0, 138.9, 140.2, 140.4, 140.6, 142.3, 142.6, 142.7, 143.2, 143.8, 145.0, 145.3, 145.8, 146.2, 146.7, 147.2, 147.7, 149.8, 153.8, 154.9, 155.7, 157.8 (C_q , C_{58} /aromat-C), 172.2 (C_q , COO) ppm.

Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit Kryoprobenkopf konnten vor allem einige quartäre bzw. tertiäre Signale des ^{13}C -Spektrums, insbesondere des Phthalocyaninkerns nicht detektiert werden. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere, tertiären und quartären Kohlenstoffatome, nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere sowie insbesondere der vier zusätzlichen Fullereinheiten.^[54, 143]

Dennoch beweisen vor allem die Vielzahl der Signale im Bereich bis 157.8 ppm des Fullerenes sowie das charakteristische Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Estergruppe bei 172.2 ppm und das der Methylgruppe des Pyrrolidinrings bei 39.8 ppm eindeutig die Anwesenheit des Produkts.

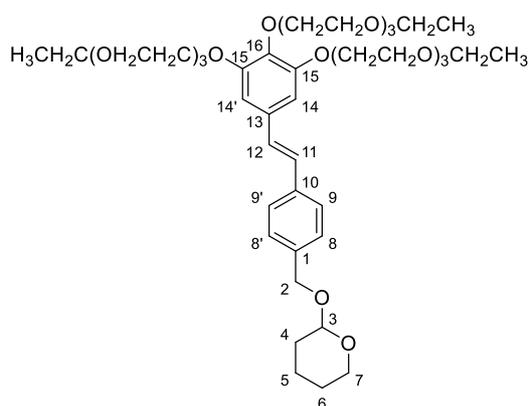
UV-Vis (CHCl_3): λ max ($\epsilon/10^4$): 255 (48.57), 339 (23.17), 360 (22.97), 719 (13.15) nm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 7237.3418 (100, $[\text{M}+7]^+$), gefunden: 7237.3423 (100, $[\text{M}+7]^+$).

FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 660.5, 745.4, 766.6, 951.7, 1047.2, 1092.5 (s, $\text{C-O-C}_{\text{Valenz}}$), 1233.3, 1341.3, 1428.0, 1454.1, 1504.2, 1574.6 (m, aromat. Ringschwingung), 1754.9 (m, $\text{C=O}_{\text{Valenz}}$, Ester), 2778.9, 2852.2, 2919.7 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$).

Elementaranalyse (%) für $C_{480}H_{340}N_{12}O_{56}Zn$ berechnet: C 79.66, H 4.74, N 2.32
 gefunden: C 78.1, H 4.99, N 2.37.^[A]
 Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

(E)-2-((4-(3,4,5-Tris(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)styryl)benzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (104)



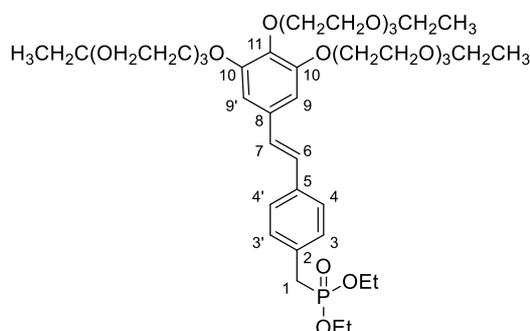
Die Verbindung **104** wurde in Anlehnung an die Literatur^[6] synthetisiert. Hierzu wurden 6.50 g (8.59 mmol) **52** sowie 2.84 g (12.9 mmol) der geschützten Verlängerungseinheit **103** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 1.93 g (17.2 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 40 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 3.96 g (4.81 mmol, 56 %) eines gelben Öls erhalten wurden, welches ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.17 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.51-1.87 (m, 6 H, H-4/5/6), 3.48 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 3.48 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 3.52-3.71 (m, 25 H, OCH₂CH₂/H-7), 3.76 (m, 2 H, C¹⁶OCH₂CH₂), 3.86 (m, 4 H, OC¹⁵OCH₂CH₂), 3.89 (m, 1 H, H-7), 4.13 (m, 2 H, C¹⁶OCH₂CH₂), 4.20 (m, 4 H, OC¹⁵OCH₂CH₂), 4.47 (d, ²J = 12.1 Hz, 1 H, H-2), 4.70 (d, ²J = 3.5 Hz, 1 H, H-3), 4.75 (d, ²J = 12.1 Hz, 1 H, H-2) 6.79 (s, 2 H, H-14/14'), 7.02 (s, 2 H, H-11/12), 7.35 (AA'BB', 2 H, H-8/8'), 7.49 (AA'BB', 2 H, H-9/9') ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.4 (C_p, OCH₂CH₃), 19.8, 25.9, 31.0 (C_s, C-4/5/6), 62.4 (C_s, C-7), 66.8 (C_s, OCH₂CH₃), 68.9 (C_s, C-2), 69.1 (C_s, C¹⁵OCH₂), 70.1 (C_s, C¹⁵OCH₂CH₂), 70.2, 70.8, 70.9(5), 70.9(7) (C_s, CH₂), 71.0(0) (C_s, C¹⁶OCH₂CH₂), 71.0(3), 71.2 (C_s, OCH₂CH₂), 72.8 (C_s, C¹⁶OCH₂), 98.3 (C_t, C-3), 106.1 (C_t, C-14/14'), 126.7 (C_t, C-9/9'), 128.1 (C_t, C-11), 128.5 (C_t, C-8/8'), 128.6 (C_t, C-12), 133.2 (C_q, C-13), 136.9 (C_q, C-10), 138.4 (C_q, C-1), 138.6 (C_q, C-16), 153.2 (C_q, C-15) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 845.4658 (100, [M+Na]⁺), gefunden: 845.4678 (100, [M+Na]⁺).

(E)-Diethyl-(4-(3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)benzyl)phosphonat (105)



Zur Synthese der Verbindung **105** wurden 7.43 g (9.03 mmol) **104** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Bei 0 °C wurde eine, auf 0 °C gekühlte Lösung von 595 µL (1.85 g, 11.6 mmol) Br₂ sowie 3.09 g (11.8 mmol) PPh₃ in trockenem DCM langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Aceton = 20 : 1 (v/v)) entfernt, woraufhin 4.05 g (5.06 mmol, 56 %) eines braunen Öls erhalten wurden, welches ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde. 4.05 g (5.06 mmol) des erhaltenen Öls wurden unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml P(OEt)₃ gelöst und für drei Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde überschüssiges Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 3.57 g (4.16 mmol, 86 %) eines farblosen Öls erhalten wurden.

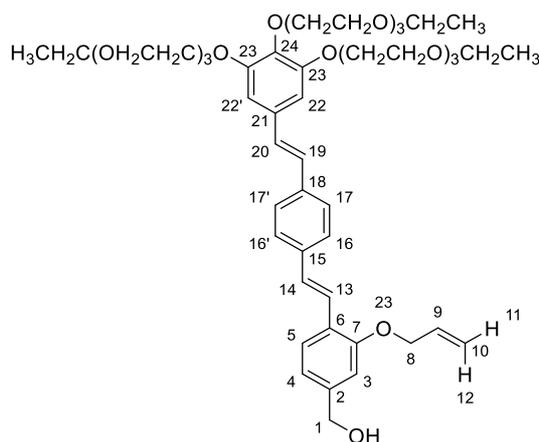
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.17 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.25 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, POCH₂CH₃), 3.13 (d, ²J_{H,P} = 21.7 Hz, 2 H, ArCH₂), 3.48 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 3.48 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 3.52-3.71 (m, 24 H, OCH₂CH₂), 3.76 (m, 2 H, OC¹¹OCH₂CH₂), 3.86 (m, 4 H, OC¹⁰OCH₂CH₂), 4.00 (m, 4 H, POCH₂CH₃), 4.14 (m, 2 H, C¹¹OCH₂CH₂), 4.20 (m, 4 H, OC¹⁰OCH₂CH₂), 6.78 (s, 2 H, H-9/9'), 7.01 (s, 2 H, H-6/7), 7.28 (AA'BB', 2 H, H-3/3'), 7.46 (AA'BB', 2 H, H-4/4') ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.4 (C_p, OCH₂CH₃), 16.6 (C_p, d, ³J_{C,P} = 5.9 Hz, POCH₂CH₃), 33.8 (C_s, d, ¹J_{C,P} = 137.6 Hz, C-1), 62.4 (C_s, d, ²J_{C,P} = 6.7 Hz, POCH₂), 66.8 (C_s, OCH₂CH₃), 69.1 (C_s, C¹⁰OCH₂), 70.1 (C_s, C¹⁰OCH₂CH₂), 70.2, 70.8, 70.9(5), 70.9(8) (C_s, CH₂), 71.0(2) (C_s, C¹¹OCH₂CH₂), 71.1 (C_s, OCH₂CH₂), 72.8 (C_s, C¹⁶OCH₂), 106.0 (C_t, C-9/9'), 126.8 (C_t, d, ⁴J_{C,P} = 3.3 Hz, C-4/4'), 127.9 (C_t, d, ⁶J_{C,P} = 2.1 Hz, C-6), 128.6 (C_t, d, ⁷J_{C,P} = 1.73 Hz, C-7),

130.5 (C_t, d, ³J_{C,P} = 6.7 Hz, C-3/3'), 131.8 (C_t, d, ²J_{C,P} = 9.5 Hz, C-2), 133.2 (C_q, C-8), 136.2 (C_q, d, ⁵J_{C,P} = 4.0 Hz, C-5), 138.5 (C_q, C-11), 153.2 (C_q, C-10) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 858.4525 (100, [M]⁺), gefunden: 858.4524 (100, [M]⁺).

(*E,E*)-3-(Allyloxy)-4-(4-(3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)phenyl)methanol (126)



Zur Synthese der Verbindung **126** wurden 2.25 g (2.62 mol) des Phosphonats **105** sowie 605 mg (2.75 mmol) **117** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden 352 mg (3.14 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 2.36 g (2.55 mmol, 97 %) eines gelben Öls erhalten wurden, welches ohne weitere Reinigung unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst wurde. Bei 0 °C wurden anschließend 101 mg (2.65 mmol) LiAlH₄ zugegeben und für drei Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde vorsichtig dest. H₂O sowie 1 M HCl zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 2.25 g (2.51 mmol, 98 %) eines gelben Öls erhalten wurden, welches ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

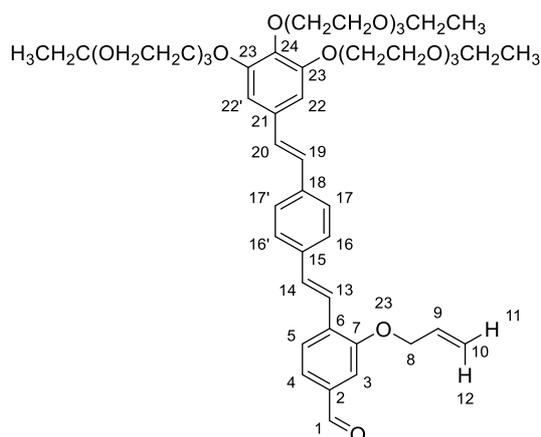
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, C²³(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.20 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, C²⁴(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 3.52 (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²³(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.52 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H, C²⁴(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.57-3.76 (m, 24 H, OCH₂), 3.80 (t, ³J = 5.3 Hz, 2 H, C²⁴OCH₂CH₂), 3.88 (t, ³J = 5.1 Hz, 4 H, C²³OCH₂CH₂), 4.17 (t, ³J = 5.1 Hz, 2 H, C²⁴OCH₂), 4.22 (t, ³J = 5.1 Hz, 4 H, C²³OCH₂CH₂), 4.64 (td, ³J = 5.1 Hz; ⁴J = 1.6 Hz, 2 H, H-8), 4.69 (s, 2 H, H-1), 5.33 (ddt überlagert, ³J = 10.5 Hz; ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-11), 5.47 (ddt

überlagert, $^3J = 17.2$ Hz; $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-12), 6.08-6.18 (m, 1 H, H-9), 6.76 (s, 2 H, H-22/22'), 6.94-6.96 (m, 2 H, H-3/4), 6.95 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, H-20), 7.00 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, H-19), 7.12 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1 H, H-14), 7.47 (AA'BB', 2 H, H-17/17'), 7.51 (AA'BB', 2 H, H-16/16'), 7.51 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H, H-13), 7.59 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, H-5) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.3$ (C_p , OCH_2CH_3), 65.4 (C_s , C-1), 66.8 (C_s , OCH_2CH_3), 69.0 (C_s , $\text{C}^{23}\text{OCH}_2$), 69.4 (C_s , C-8), 69.9 (C_s , $\text{C}^{23}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.0 (C_s , OCH_2CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{24}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.8, 70.9, 71.0 (C_s , OCH_2CH_2), 72.5 (C_s , $\text{C}^{24}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 106.4 (C_t , C-22/22'), 111.1 (C_t , C-3), 117.6 (C_t , C-10), 119.5 (C_t , C-4), 123.2 (C_t , C-13), 126.2 (C_q , C-6), 126.7 (C_t , C-5), 126.8 (C_t , C-17/17'), 127.0 (C_t , C-16/16'), 128.0 (C_t , C-20), 128.3 (C_t , C-19), 128.7 (C_t , C-14), 133.1 (C_q , C-21), 133.4 (C_t , C-9), 136.5 (C_q , C-18), 137.4 (C_q , C-15), 138.5 (C_q , C-24), 141.8 (C_q , C-2), 152.9 (C_q , C-23), 156.3 (C_q , C-7) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 896.49 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 896.42 (100, $[\text{M}]^{+}$).

(*E,E*)-3-allyloxy-4-(4-(3,4,5-Tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)benzaldehyd (127)



Zur Synthese der Verbindung **127** wurden 2.25 g (2.51 mmol) **126** sowie 2.50 g (28.8 mmol) MnO_2 in DCM gelöst und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch über Celite filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 30 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.87 g (2.09 mmol, 79 %) eines gelben Öls erhalten wurden.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{C}^{23}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{C}^{24}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.52 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, $\text{C}^{23}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.52 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{C}^{24}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.57-3.78 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 3.80 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 2 H, $\text{C}^{24}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 4 H, $\text{C}^{23}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.17 (t, $^3J = 5.1$ Hz, 2 H, $\text{C}^{24}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.22 (t, $^3J = 5.14$ Hz, 4 H, $\text{C}^{23}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.71 (td, $^3J = 5.1$ Hz; $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, H-8), 5.36 (ddt überlagert, $^3J = 10.5$ Hz;

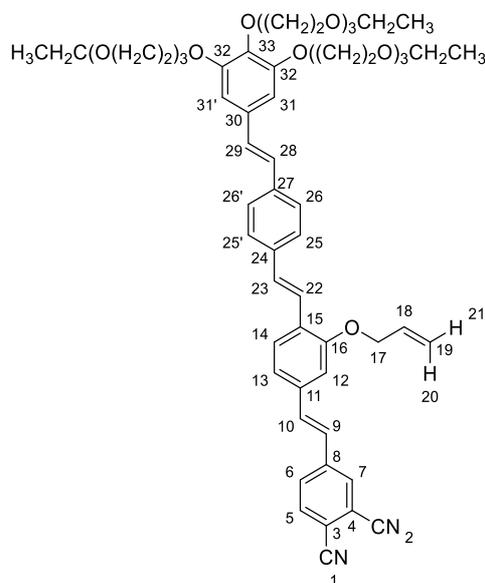
$^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H-11), 5.49 (ddt überlagert, $^3J = 17.3$ Hz; $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, H-12), 6.14 (m, 1 H, H-9), 6.77 (s, 2 H, H-22/22'), 6.97 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1 H, H-19), 7.02 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1 H, H-20), 7.28 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H, H-14), 7.40 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, H-3), 7.47 (dd, $^3J = 8.0$ Hz; $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, H-4), 7.50 (AA'BB', 2 H, H-17/17'), 7.55 (AA'BB', 2 H, H-16/16'), 7.55 Hz (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H, H-13), 7.77 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, H-5), 9.95 (s, 1 H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.3$ (C_p , OCH_2CH_3), 67.8 (C_s , OCH_2CH_3), 69.1 (C_s , $\text{C}^{23}\text{OCH}_2$), 69.5 (C_s , C-8), 69.9 (C_s , OCH_2CH_2), 70.0 (C_s , $\text{C}^{23}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.0 (C_s , OCH_2CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{24}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.8(3), 70.8(4), 70.9, 71.0 (C_s , OCH_2CH_2), 72.6 (C_s , $\text{C}^{24}\text{OCH}_2$), 106.6 (C_t , C-22/22'), 111.0 (C_t , C-3), 118.1 (C_s , C-10), 122.3 (C_t , C-13), 124.5 (C_t , C-4), 126.7 (C_t , C-5), 126.9 (C_t , C-17/17'), 127.5 (C_t , C-16/16'), 127.8 (C_t , C-19), 128.9 (C_t , C-20), 132.1 (C_t , C-14), 132.8 (C_t , C-9), 132.9 (C_q , C-21), 133.4 (C_q , C-6), 136.4 (C_q , C-2), 136.6 (C_q , C-15), 137.4 (C_q , C-18), 138.7 (C_q , C-24), 153.0 (C_q , C-23), 156.3 (C_q , C-7), 191.7 (C_t , C-1) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 894.48 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 894.45 (100, $[\text{M}]^{+}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 894.4760 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 894.4748 (100, $[\text{M}]^{+}$).

(*E,E,E*)-4-(4-(4-(3,4,5-Tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)styryl)-phthalonitril (128)



Zur Synthese der Verbindung **128** wurden 1.70 g (1.90 mmol) **127** und 503 mg (1.81 mmol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 243 mg (2.17 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.64 g (1.61 mmol, 84 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.21 (t, 3J = 7.1 Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 3.80 (m, 2 H, $\text{C}^{33}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (m, 4 H, $\text{C}^{32}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.17 (m, 2 H, $\text{C}^{33}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.22 (m, 4 H, $\text{C}^{32}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.70 (td, 3J = 5.1 Hz; 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-17), 5.38 (ddt überlagert, 3J = 10.5 Hz; 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-21), 5.51 (ddt überlagert, 3J = 17.3 Hz; 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-20), 6.16 (m, 1 H, H-18), 6.77 (s, 2 H, H-31/31'), 6.96 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-28), 7.01 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-29), 7.04 (d, 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-12), 7.04 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-9), 7.17-7.20 (m, 1 H, H-13), 7.20 (d, 3J = 16.6 Hz, 1 H, H-23), 7.26 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-10), 7.49 (AA'BB', 2 H, H-26/26'), 7.53 (AA'BB', 2 H, H-25/25'), 7.53 (d, 3J = 16.6 Hz, 1 H, H-22), 7.65 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, H-14), 7.77 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, H-5), 7.80 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-6), 7.91 (d, 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-7) ppm.

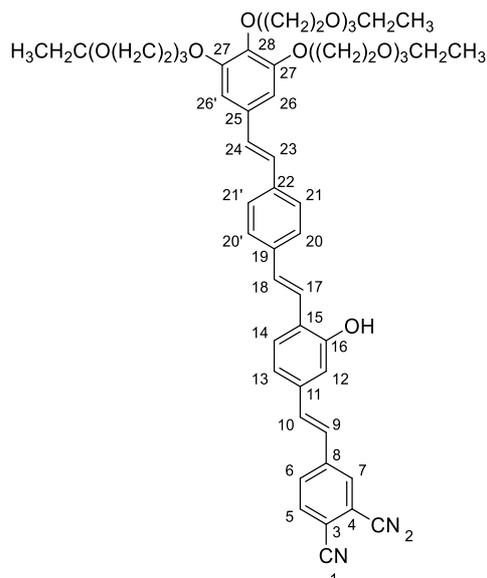
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , OCH_2CH_3), 66.8 (C_s , OCH_2CH_3), 69.1 (C_s , $\text{C}^{32}\text{OCH}_2$), 69.5 (C_s , C-17), 69.9 (C_s , $\text{C}^{32}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.0 (C_s , OCH_2CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{33}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.8, 70.9, 71.0 (C_s , OCH_2CH_2), 72.6 (C_s , $\text{C}^{33}\text{OCH}_2$), 106.5 (C_t , C-31/31'), 111.0 (C_t , C-12), 113.3 (C_q , C-3), 115.6 (C_q , C-2), 115.8 (C_q , C-1), 116.6 (C_q , C-4), 117.9 (C_s , C-19), 120.5 (C_t , C-13), 122.6 (C_t , C-22), 124.3 (C_t , C-9), 126.9 (C_t , C-26/26'), 126.9 (C_t , C-14), 127.2 (C_t , C-25/25'), 127.9 (C_t , C-28), 128.5 (C_q , C-15), 128.6 (C_t , C-29), 129.9 (C_t , C-29), 130.4 (C_t , C-6), 131.1 (C_t , C-7), 133.0 (C_q , C-30), 133.2 (C_t , C-18), 134.0 (C_t , C-5), 134.9 (C_t , C-10), 135.8 (C_q , C-11), 136.9 (C_q , C-24/27), 137.1 (C_q , C-24/27), 138.7 (C_q , C-33), 142.8 (C_q , C-8), 153.0 (C_q , C-32) 156.3 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 1018.52 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 1018.53 (100, $[\text{M}]^{+}$).

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 1041.50831 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 1041.50842 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Schmelzpunkt: 101 °C

4-((E)-3-Hydroxy-4-((E)-4-((E)-3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)-styryl)styryl)phthalonitril (129)



Zur Synthese der Verbindung **129** wurden 450 mg (440 μmol) **128** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 25.0 mg (21.6 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie 154 μL (157 mg, 1.80 mmol) Morpholin zugegeben und die Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde 1 M HCl zugegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 403 mg (412 μmol , 94 %) eines roten Öls erhalten wurden.

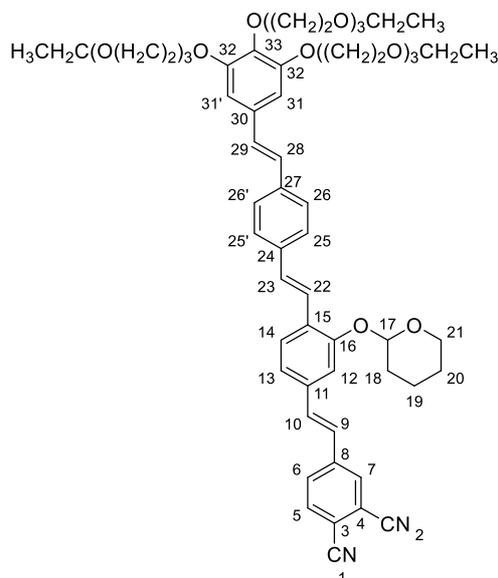
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $\text{C}^{27}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, $\text{C}^{28}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.57-3.76 (m, 24 H, CH_2), 3.79 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.86 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.16 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{28}\text{OCH}_2$), 4.20 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 5.84 (bs, 1 H, OH), 6.74 (s, 2 H, H-26/26'), 6.93 (d, 3J = 16.1 Hz, 1 H, H-23), 6.98 (d, 3J = 16.4 Hz; 1 H, H-24), 7.01 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-9), 7.02 (d, 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-12), 7.12 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.2 Hz 1 H, H-13), 7.17 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-18), 7.19 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-10), 7.40 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-17), 7.46, 7.51 (AA'BB', 4 H, H-20/20'/21/21'), 7.56 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, H-14), 7.74 (d, 3J = 8.3 Hz, 1 H, H-5), 7.77 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-6), 7.87 (d, 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (C_p , CH_3), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 68.9 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 69.8(9) (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.9(3), 70.6, (C_s , CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.8(1), 70.8(3), 70.9, 71.0 (C_s , CH_2), 72.5 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2$), 106.3 (C_t , C-26/26'), 113.1 (C_q , C-3), 114.7 (C_t , C-12), 115.6 (C_q , C-2), 115.8 (C_q , C-1), 116.4 (C_q , C-4), 120.1 (C_t , C-13), 122.6 (C_t , C-17), 124.4 (C_t , C-9), 126.3 (C_q , C-15), 126.9, 127.1 (C_t , C-20/20'/21/21'), 127.3 (C_t , C-14), 127.8 (C_t , C-23/24), 129.9 (C_t , C-18), 130.4 (C_t , C-6), 131.1 (C_t , C-7), 133.1 (C_q , C-25), 133.9 (C_t , C-5), 134.5 (C_t ,

C-10), 135.9 (C_q, C-11), 136.8 (C_q, C-22), 137.0 (C_q, C-19), 138.4 (C_q, C-28), 142.9 (C_q, C-8), 152.8 (C_q, C-27), 154.1 (C_q, C-16) ppm.

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 1001.4770 [M+Na]⁺, gefunden: 1001.4747 [M+Na]⁺.

4-((E)-3-((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-4-((E)-4-((E)-3,4,5-tris(2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)styryl)styryl)styryl)phthalonitril (133)



Zur Synthese der Verbindung **133** wurden 656 mg (670 μ mol) der Verbindung **129** unter Schutzgas in trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 121 μ L (1.34 mmol, 113 mg) 3,4-Dihydro-2H-pyran sowie 17.0 mg (67.0 μ mol) PPTS zugegeben und die Lösung für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei insgesamt noch 17.4 mg (67.0 μ mol) PPTs sowie 242 μ L (2.67 mmol, 225 mg) 3,4-Dihydro-2H-pyran zugegeben wurden. Trotz unvollständiger Umsetzung wurde gesättigte NaHCO₃-Lösung sowie dest. H₂O zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 313 mg (294 μ mol, 44 %) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, C₂DCl₂): δ = 1.17(2) (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, C³²(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.17(4) (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, C³³(OCH₂CH₂)₃OCH₂CH₃), 1.64-1.81 (m, 3 H, H-18/19/20), 1.93-2.14 (m, 3 H, H-18/19/20), 3.48(1) (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, C³²(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.48(4) (q, ³J = 7.0 Hz, 4 H, C³³(OCH₂CH₂)₃OCH₂), 3.53-3.72 (m, 25 H, H-21/CH₂), 3.77 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, C³³OCH₂CH₂), 3.87 (t, ³J = 4.9 Hz, 4 H, C³²OCH₂CH₂), 3.88-3.95 (m, 1 H, H-21), 4.14 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, C³³OCH₂), 4.21 (t, ³J = 4.9 Hz, 4 H, C³²OCH₂), 5.59 (t, ³J = 3.1 Hz, 1 H, H-17), 6.80 (s, 2 H, H-31/31'), 7.02 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-28/29), 7.07 (d, ³J = 16.3 Hz; 1 H, H-28/29), 7.10 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, H-9), 7.24 (m, 1 H, H-13), 7.25 (d, ³J = 16.5 Hz, 1 H, H-23), 7.30 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H, H-10), 7.37 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, H-12), 7.51-7.59 (m, 5 H, H-

22/25/25'/26/26'), 7.67 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-14), 7.78 (d, $^3J = 8.3$ Hz; 1 H, H-5), 7.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz; $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H-6), 7.93 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

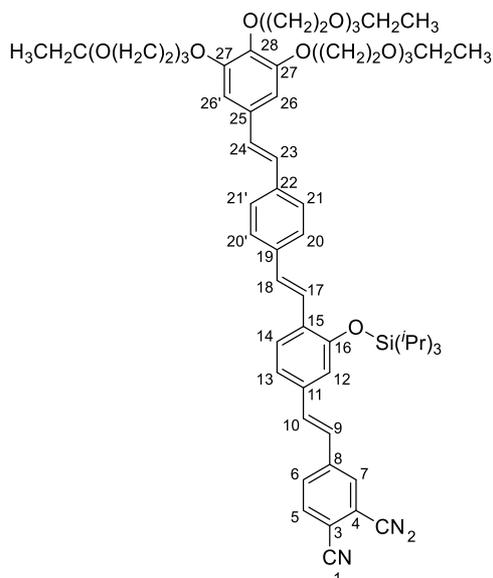
^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.4$ (C_p , CH_3), 19.3, 25.6, 30.8 (C_s , C-18/19/20), 62.4 (C_s , C-21), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.1 (C_s , $\text{C}^{32}\text{OCH}_2$), 70.1 (C_s , $\text{C}^{32}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.8(5), 70.9(5), 70.9(8) (C_s , CH_2), 71.0(0) (C_s , $\text{C}^{33}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 71.0(3), 71.2 (C_s , CH_2), 72.8 (C_s , $\text{C}^{33}\text{OCH}_2$), 97.0 (C_t , C-17), 106.1 (C_t , C-31/31'), 113.4 (C_q , C-3), 114.2 (C_t , C-12), 116.0 (C_q , C-2), 116.3, 116.7 (C_q , C-1/4), 121.2 (C_t , C-13), 122.9 (C_t , C-22), 124.8 (C_t , C-9), 127.0 (C_t , C-14), 127.1 (C_t , C-26/26'), 127.3 (C_t , C-25/25'), 128.6 (C_q , C-15), 128.8 (C_t , C-28/29), 129.9 (C_t , C-23), 130.7 (C_t , C-6), 131.4 (C_t , C-7), 133.2 (C_q , C-30), 134.2 (C_t , C-5), 134.9 (C_t , C-10), 136.4 (C_q , C-11), 137.2 (C_q , C-27), 137.4 (C_q , C-24), 138.7 (C_q , C-33), 143.2 (C_q , C-8), 153.2 (C_q , C-32), 155.0 (C_q , C-16) ppm.

ESI-HRMS, m/z : berechnet: 1085.5345 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 1085.5349 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 526.5, 625.8, 706.8, 750.2, 763.7, 819.6, 831.2, 846.6, 874.6, 905.4, 961.3, 990.3 (m, E -Doppelbindung), 1022.1, 1034.6, 1050.1, 1102.1 (s, C-O-C_{Valenz}), 1202.4, 1231.3, 1262.2, 1321.0, 1342.2, 1374.0, 1429.0, 1456.0, 1507.1, 1550.5, 1584.2 (m, arom. Ringschwingung), 1633.4, 2226.4 (s, CN_{Valenz}), 2864.7, 2925.5 (s, CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 74 °C.

4-((E)-2-(4-((E)-2-(4-((E)-2-(3,4-Bis(1-(4-15-trioxetan-4-yl)-115-propoxy)-5-(2-(ethyltrioxidaneyl)ethoxy)phenyl)vinyl)phenyl)vinyl)-3-((triisopropylsilyl)oxy)phenyl)vinyl)phthalonitril (130)



Die Verbindung **130** wurde in Anlehnung an die Literatur^[304] synthetisiert. Hierzu wurden 105 mg (107 μmol) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 19 μL (18.4 mg, 172 μmol) 2,6-Lutidin sowie 35 μL (39.5 mg, 110 μmol)

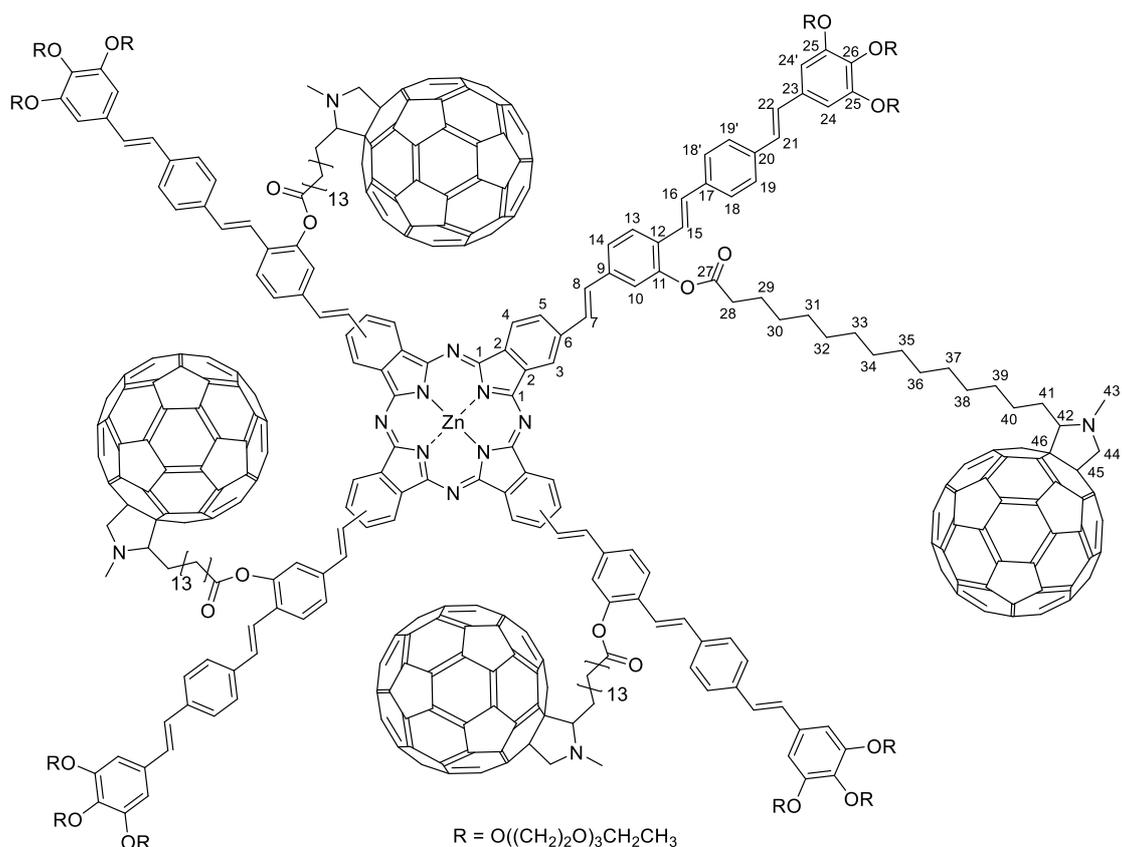
Triisopropylsilyltrifluoromethansulfonat zugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : MeOH = 20 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 91.0 mg (80.1 μ mol, 73 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (d, 3J = 7.4 Hz, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1.20 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, $\text{C}^{27}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.21 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, $\text{C}^{28}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.33-1.45 (m, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{27}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.52 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, $\text{C}^{28}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$), 3.58-3.76 (m, 24 H, CH_2), 3.80 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.88 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.17 (t, 3J = 5.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{28}\text{OCH}_2$), 4.22 (t, 3J = 5.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 6.76 (s, 2 H, H-26/26'), 6.96 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-23), 6.98 (d, 3J = 15.9 Hz; 1 H, H-9), 6.98 (m, 1 H, H-12), 7.02 (d, 3J = 16.1 Hz, 1 H, H-24), 7.12 (d, 3J = 16.5 Hz, 1 H, H-18), 7.18 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H, H-13), 7.20 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-10), 7.47-7.52 (m, 4 H, H-20/20'/21/21'), 7.58 (d, 3J = 16.6 Hz, 1 H, H-17), 7.66 (d, 3J = 8.3 Hz, 1 H, H-14), 8.20 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, H-5), 7.81 (dd, 3J = 8.4 Hz; 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-6), 7.91 (d, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 13.2 (C_t , SiCH), 15.3 (C_p , OCH_2CH_3), 18.2 (C_p , $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 66.8 (C_s , CH_2CH_3), 69.0 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 69.9 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.0, 70.8, 70.9, 71.0 (C_s , CH_2), 70.7 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 72.6 (C_s , $\text{C}^{28}\text{OCH}_2$), 106.5 (C_t , C-26/26'), 113.3 (C_q , C-3), 115.6 (C_q , C-2), 115.8 (C_q , C-4), 116.6 (C_q , C-1), 118.1 (C_t , C-12), 120.3 (C_t , C-13), 123.0 (C_t , C-9), 124.2 (C_t , C-9), 126.5 (C_t , C-14), 127.0 (C_q , C-20/20'/21/21'), 127.8 (C_t , C-23), 128.6 (C_t , C-24), 129.0 (C_t , C-18), 130.1 (C_q , C-15), 130.4 (C_t , C-6), 131.1 (C_t , C-7), 133.0 (C_q , C-25), 133.9 (C_t , C-5), 134.9 (C_t , C-10), 135.7 (C_q , C-11), 136.8 (C_q , C-22), 137.1 (C_q , C-19), 138.7 (C_q , C-28), 142.9 (C_q , C-8), 152.9 (C_q , C-27), 154.1 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 1134.621 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 1134.633 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Verbindung **S8**



Zur Synthese des Zielmoleküls **S8** wurden 230 mg (219 µmol) der Verbindung **133**, 19.2 mg (87.5 µmol) Zn(OAc)₂·2(H₂O) sowie drei Tropfen DBU unter Stickstoffatmosphäre in 4 ml DMAE gelöst und für 12 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in trockenem DCM gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 60.0 µL (93.4 mg, 817 µmol) TFA zugegeben und die Lösung wurde für 45 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 2 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 92.0 mg (32.1 µmol, 42 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-HRMS, m/z: berechnet 3977.8798 [M]⁺⁺, gefunden: 3977.8983 [M]⁺⁺.

UV-Vis (CHCl₃): λ max, (ε/10⁴): 399 (21.45), 739 (2.20) nm.

FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 829.2, 960.4 (s, E-Doppelbindung), 1047.2, 1091.5 (s, C-O-C_{Valenz}), 1247.7, 1342.2, 1376.9, 1430.9, 1505.2, 1580.4 (m, arom. Ringschwingung), 1651.7 (m, C=N_{Valenz}), 1721.2, 2852.2, 2919.7 (m, CH_{Valenz}), 3200.3 (b, OH_{Valenz}).

Ohne weitere Reinigung wurden 45.0 mg (11.3 µmol) dieser Zwischenstufe unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Anschließend wurden 57.5 mg (56.5 µmol) **F2**, sowie 33.3 mg (113 µmol) DPTS und 38.5 µL (31.4 mg, 249 µmol) DIC zugegeben und für

15 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 10/1 (v/v)) sowie mittels GPC und fünfmaliger Umkristallisation aus DCM und *n*-Hexan gereinigt, woraufhin 15.0 mg (1.88 μ mol, 17 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 + 2 Tropfen Pyridin- d_5): δ = 1.18-2.00 (m, 130 H, OCH_2CH_3 , H-29/30/31/32/33/34/35/36/37/38/39/40), 2.20 (bs, 4 H, H-41), 2.33 (bs, 4 H, H-41), 2.79 (bs, 8 H, H-28), 3.06 (bs, 12 H, H-43), 3.42-4.03 (m, 152 H, OCH_2CH_2 , H-42/44), 4.19 (bs, 24 H, OCH_2), 4.60 (bs, 4 H, H-44), 6.83 (bs, 8 H, H-24/24'), 6.98-7.93 (bm, 56 H, H-5/7/8/10/13/14/15/16/18/18'/19/19'/21/22), 9.17 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

Aufgrund der Größe des Moleküls und dem Vorhandensein der vier C_{60} -Einheiten wurden nur sehr breite Peaks erhalten, welche auch durch Zugabe von Pyridin- d_5 und Messung eines Hochtemperatur-NMR-Spektrums nicht, bzw. nur teilweise besser aufgelöst werden konnten. Die Protonen wurden mittels Vergleich mit anderen Molekülen zugeordnet. Unter dem aromatischen Bereich liegen auch die Protonen des Pyridins, welche sehr scharfe Signale ergeben, was auch die Abweichung von theoretisch 56 Protonen zu den experimentell erhaltenen 60 Protonen erklärt. Jedoch zeigt der Vergleich der Integration der acht Kopfgruppenprotonen mit den vier Methylgruppen des Pyrrolidinrings eindeutig, dass vier FullerenSpacer an das Molekül gekoppelt sind.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 15.6 (C_p , CH_3), 25.7, 27.5, 29.8, 30.0, 30.4, 31.1, 34.9 (C_s , C-29/30/31/32/33/34/35/36/37/38/39/40), 40.2 (C_p , C-43), 67.0, 69.5, 70.4, 71.1 (C_s , OCH_2), 70.4 (C_s , C-44), 73.0 (C_s , OCH_2), 76.7 (C_q , C-45/46), 78.3 (C_t , C-42), 106.4 (C_t , C-24/24'), 121.6, 126.2, 127.5, 128.2, 129.2 (C_t , arom./olefin.-C), 133.3, 135.9, 136.2, 136.5, 137.3, 138.4, 139.8, 140.4, 142.0, 142.3, 143.3, 144.6, 145.4(0), 145.4(2), 145.8, 146.2, 146.5, 146.8, 147.4, 149.1, 153.1, 154.2, 154.9, 157.1 (C_q , C_{58} /aromat.-C), 172.4 (C_q , C-27) ppm.

Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit Kryoprobenkopf konnten vor allem einige quartäre bzw. tertiäre Signale des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums, insbesondere des Phthalocyaninkerns nicht detektiert werden. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere tertiären und quartären Kohlenstoffatome nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere sowie insbesondere der vier zusätzlichen Fullereinheiten.^[54, 143]

Dennoch beweisen vor allem die Vielzahl der Signale im Bereich zwischen 157.1 ppm und 133.3 ppm des Fulleren sowie das charakteristische Signal der Estergruppe bei 172.4 ppm und das der Methylgruppe des Pyrrolidinrings bei 40.2 ppm eindeutig die Anwesenheit des Produkts.

UV-Vis (CHCl_3), λ max, ($\epsilon/10^4$): 255 (47.26), 325 (21.92), 384 (23.31), 723 (4.88) nm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 7981.92287 (100, $[M+7]^+$), gefunden: 7981.91367 (100, $[M+7]^+$).

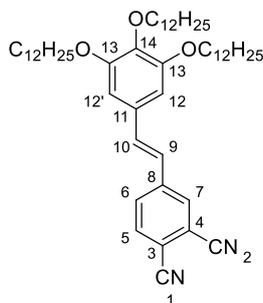
FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 524.5, 552.5, 561.2, 573.7, 597.8, 624.8, 660.5, 746.3, 765.6, 799.4, 955.6 (m, *E*-Doppelbindung), 1047.2, 1094.4 (s, C-O-C_{Valenz}), 1258.3, 1340.3, 1374.0, 1429.0, 1455.0, 1506.1, 1575.6 (m, arom. C=C), 1750.1 (m, C=O_{Valenz}, Ester), 2849.3, 2918.7 (m, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₅₃₆H₄₁₂N₁₂O₅₆Zn: berechnet: C 80.65; H, 5.20; N, 2.11 gefunden: C 77.88, H 5.22, N 2.42.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.9 Synthese der Stilbensterne mit C₁₂-Ketten S4-S6

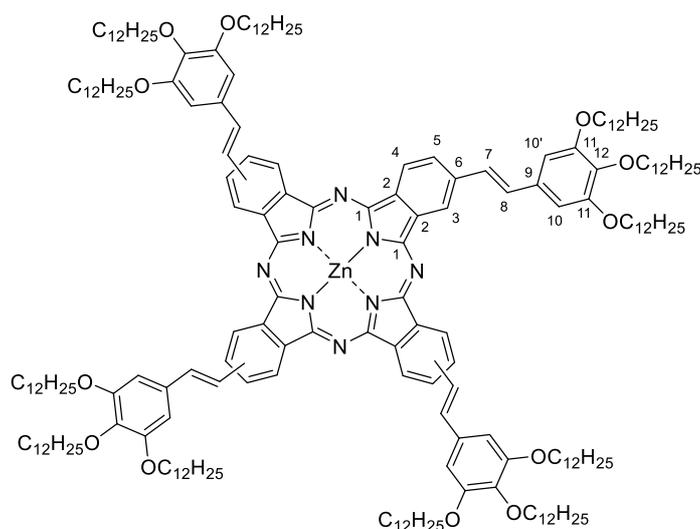
(*E*)-4-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)styryl)phthalonitril (**48a**)



Zur Synthese der Verbindung **48a** wurden 82.6 mg (297 μmol) des Kernvorläufers **51** sowie 200 mg (303 μmol) des Aldehyds **50a** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 36.0 mg (321 μmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = Cy : EtOAc = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 119 mg (152 μmol , 50 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, CH₃), 1.26-1.37 (m, 48 H, CH₂), 1.44-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.71-1.78 (m, 2 H, C¹³OCH₂CH₂), 1.79 (m, 4 H, C¹²OCH₂CH₂), 3.98-4.03 (m, 6 H, OCH₂), 6.73 (s, 2 H, H-11/11'), 6.92 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-9), 7.18 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-10), 7.74-7.78 (m, 2 H, H-5/6), 7.88 (bs, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 22.8 (C_s, CH₂), 26.3 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.5(3) (C_s, C¹³OCH₂CH₂), 29.5(4), 29.6, 29.7, 29.8(0), 29.8(2), 29.8(6), 29.8(9), 29.9 (C_s, CH₂), 30.5 (C_s, C¹⁴OCH₂CH₂), 32.0(8), 32.1(0) (C_s, CH₂), 69.4 (C_s, C¹³OCH₂), 73.8 (C_s, C¹⁴OCH₂), 106.0 (C_t, C-12/12'), 113.1 (C_q, C-2/3/4), 115.6 (C_q, C-2/3/4), 115.8 (C_q, C-2/3/4), 116.6 (C_q, C-1), 123.4 (C_t, C-9), 130.2 (C_t, C-5/6), 130.7 (C_q, C-11), 130.9 (C_t, C-7), 133.9 (C_t, C-5/6), 135.4 (C_t, C-10), 140.0 (C_q, C-14), 143.0 (C_q, C-8), 153.6 (C_q, C-13) ppm.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((*E*)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)zinkphthalocyanin (S4)


Zur Synthese der Verbindung **S4** wurden 100 mg (128 μmol) **48a**, 9.4 mg (51.2 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sowie drei Tropfen DBU in DMAE gelöst und für 24 Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 1 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 28.0 mg (8.93 μmol , 28 %) eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 + 2 Tropfen Pyridin- d_5): δ = 0.87-0.93 (m, 36 H, CH_3), 1.30-1.44 (m, 192 H, CH_2), 1.56-1.66 (m, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.81-1.88 (m, 8 H, $\text{C}^{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.91-1.99 (m, 16 H, $\text{C}^{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.05-4.10 (m, 8 H, $\text{C}^{112}\text{OCH}_2$), 4.16-4.24 (m, 16 H, $\text{C}^{112}\text{OCH}_2$), 6.09 (bs, 8 H, H-10/10'), 7.34-7.52 (bs, 8 H, H-7/8), 7.91-8.12 (m, 4 H, H-5), 8.83-9.04 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 23.2 (C_s , CH_2), 26.7 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.9, 30.2, 30.3, 30.8, 32.4 (C_s , CH_2), 68.9 (C_s , $\text{C}^{11}\text{OCH}_2$), 73.6 (C_s , $\text{C}^{12}\text{OCH}_2$), 104.7 (C_t , C-10/10'), 120.3, 122.8 (C_t , C-3/4), 126.4 (C_t , C-5), 127.7, 129.6 (C_t , C-7/8), 132.8, 136.2, 138.2, 152.2, 153.3 (bs, C_t , C-1/2/6/9/11/12) ppm.^[B]

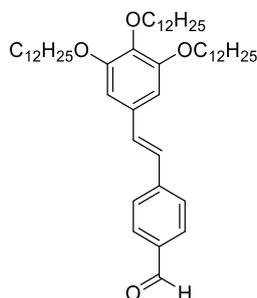
MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3194.4588 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 3194.46741 $[\text{M}]^{+}$.

UV-Vis (CHCl_3), λ max, ($\epsilon/10^4$): 344 (10.96), 401 (6.24), 641 (3.75), 714 (18.80) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 628.7, 659.5, 743.4, 764.6, 804.2, 824.4, 859.1, 892.9, 946.9 (m, *E*-Doppelbindung), 1050.1, 1100.2, 1114.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1228.4, 1258.3, 1280.4, 1329.8, 1379.8, 1428.9, 1465.6, 1503.2, 1576.5 (m, aromat. Ringschwingung), 1605.4 (m, C=N_{Valenz}), 2850.2, 2918.7 (m, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{208}\text{H}_{328}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ berechnet: C 78.11, H 10.34, N 3.50 gefunden: C 76.89, H 10.38, N 3.46.^[A]

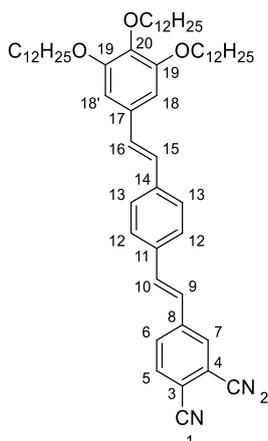
Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

(E)-4-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)styryl)benzaldehyd (50b)


Zur Synthese der Verbindung **50b** wurden 3.00 g (3.84 mmol) **53** sowie 880 mg (4.22 mmol) Terephthalaldehydmono-(diethylacetal) (**102**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden 1.51 g (13.4 mmol) KO^tBu portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde 1 M HCl zugegeben und für weitere 20 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 2.27 g (2.98 mmol, 78 %) eines grüngelben Feststoffes erhalten wurden. Das Produkt, welches mit ca. 6 % des Z-Isomers verunreinigt war, wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, CH₃), 1.77-1.89 (m, 48 H, CH₂), 1.94-2.02 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 2.22 (qui^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C^{para}OCH₂CH₂), 2.32 (qui^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C^{meta}OCH₂CH₂), 4.45 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C^{para}OCH₂), 7.26 (s, 2 H, ArH), 7.55 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, olefin. H), 7.69 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, olefin. H), 8.16, 8.35 (AA'BB', 4 H, ArH), 10.47 (s, 1 H, CHO) ppm.

Schmelzpunkt: 53.6 °C.

4-((E)-4-((E)-3,4,5-Tris(dodecyloxy)styryl)styryl)phthalonitril (48b)


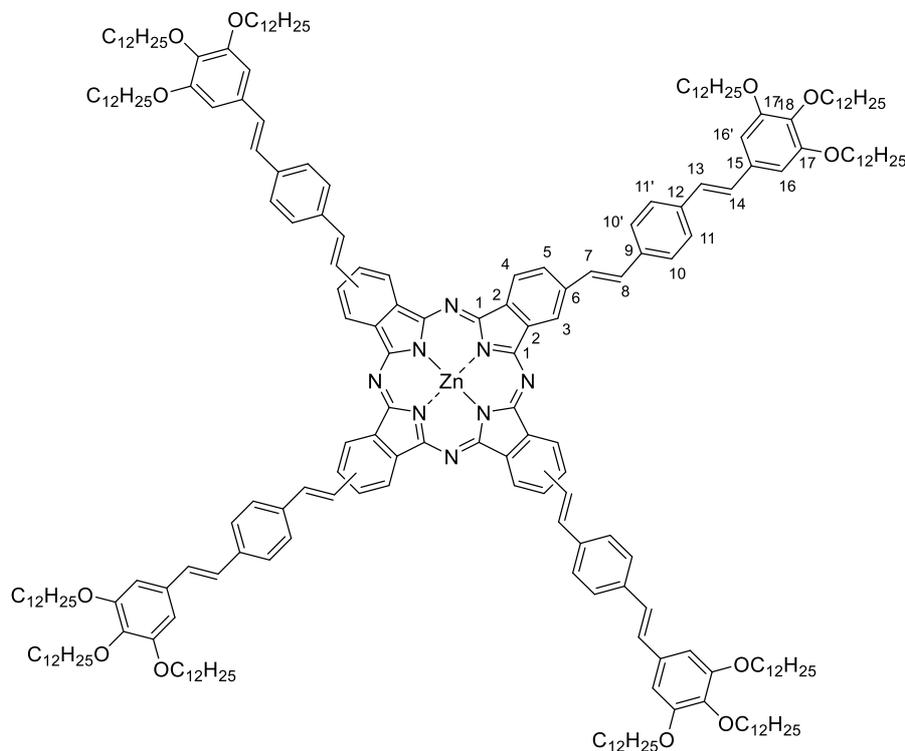
Zur Synthese der Verbindung **48b** wurden 638 mg (838 μmol) **50b** sowie 212 mg (762 μmol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 141 mg (1.26 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 300 mg (339 μmol , 44 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, CH₃), 1.27-1.38 (m, 48 H, CH₂), 1.44-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C²⁰OCH₂CH₂), 1.82 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C¹⁹OCH₂CH₂), 3.94 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²⁰OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C¹⁹OCH₂), 6.74 (s, 2 H, H-18/18'), 7.01 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-15), 7.10 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-16), 7.12 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-9), 7.31 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-10), 7.56 (AA'BB', 4 H, H-12/12'/13/13'), 7.79 (d, ³J = 8.2 Hz H, H-5), 7.83 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz 1 H, H-6), 7.94 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(8), 29.8(0) (C_s, CH₂), 29.8(4) (C_s, C¹⁹OCH₂CH₂), 30.0, 30.0(7), 30.1(0), 30.1(2), 30.1(4), 30.1(6), (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C²⁰OCH₂CH₂), 32.3, 32.4 (C_s, CH₂), 69.4 (C_s, C¹⁹OCH₂), 73.8 (C_s, C²⁰OCH₂), 105.2 (C_t, C-18/18'), 113.4 (C_q, C-3), 116.0 (C_q, C-1), 116.2 (C_q, C-2), 116.7 (C_q, C-4), 124.6 (C_t, C-9), 127.0 (C_t, C-15), 127.2 (C_t, C-13/13'), 128.0 (C_t, C-12/12'), 130.2 (C_t, C-16), 130.7 (C_t, C-6), 131.3 (C_t, C-7), 132.6 (C_q, C-17), 134.2 (C_t, C-5), 134.7 (C_t, C-10), 135.1 (C_q, C-11), 138.7 (C_q, C-20), 139.0 (C_q, C-14), 143.2 (C_q, C-8), 153.7 (C_q, C-19) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 884.6789 (100, [M]⁺⁺), gefunden: 884.6796 (100, [M]⁺⁺).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 523.6, 614.2, 628.7, 701.0, 721.2, 750.2, 805.1, 825.4, 842.7, 858.2, 875.5, 895.8, 944.9, 956.5, 967.1 (s, E-Doppelbindung), 1004.7, 1113.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1183.1, 1216.9, 1233.3, 1257.4, 1322.0, 1342.2, 1385.6, 1431.9, 1466.6, 1500.4, 1512.9, 1551.5, 1589.1 (m, arom. Ringschwingung), 1625.7 (m, C=N_{Valenz}), 2224.5, 2237.0 (s, -CN_{Valenz}), 2849.3, 2917.8 (s, CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 93.5 °C - 94.8 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((E)-4-((E)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)styryl)styryl)-zinkphthalocyanin (S5)


Zur Synthese der Verbindung **S5** wurden 170 mg (192 μmol) **48b** sowie 16.9 mg (92.1 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml DMAE gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{DCM} : \text{THF} = 7 : 3$ (v/v)) sowie dreimal mittels GPC und zweimaliger Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 35.0 mg (9.70 μmol , 20 %) eines tiefgrünen Feststoffes erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 + 2 Tropfen Pyridin- d_5): $\delta = 0.92$ (m, 36 H, CH_3), 1.32-1.41 (m, 192 H, CH_2), 1.53 (m, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.79 (m, 8 H, $\text{C}^{18}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.86 (m, 16 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.00 (m, 8 H, $\text{C}^{18}\text{OCH}_2$), 4.06 (m, 16 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 6.82 (bs, 8 H, H-16/16'), 7.14 (bs, 8 H, H-13/14), 7.59-7.81 (m, 24 H, H-7/8/10/10'/11/11'), 8.03 (bs, 4 H, H-5), 8.94 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.4$ (C_p , CH_3), 23.2 (C_s , CH_2), 26.8 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.9, 30.1, 30.2, 30.3, 31.0, 32.4 (C_s , CH_2), 69.3 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{18}\text{OCH}_2$), 105.1 (C_t , C-16/16), 119.8, 122.6 (C_t , C-3/4), 127.1, 128.2, 129.2, 129.9 (bs, C_t , C-5/7/8/10/10'/11/11'/13/14), 132.8, 134.1, 136.3, 138.1 (C_q , C-2/6/9/12/15), 138.6 (C_q , C-18), 146.1 (C_q , C-2/6/9/12/15), 153.5 (C_q , C-1), 153.7 (C_q , C-17) ppm.^[B]

MALDI-HRMS, m/z : berechnet: 3602.6464 $[\text{M}]^+$, gefunden: 3602.6466 $[\text{M}]^+$.

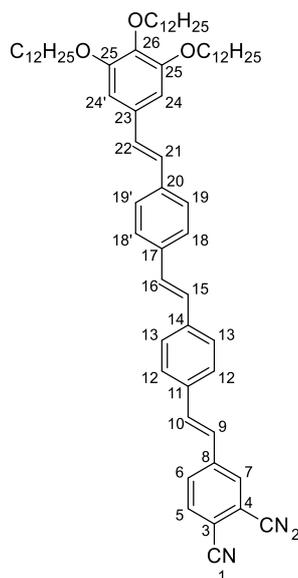
UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} , ($\epsilon/10^4$): 373 (21.21), 745 (9.09) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 526.5, 543.8, 623.9, 649.9, 700.0, 721.2, 743.4, 828.3, 952.7 (s, *E* Doppelbindung), 1048.1, 1076.1, 1110.8 (s, C-O-C_{Valenz}), 1178.3, 1228.4, 1258.3, 1340.3, 1378.9, 1430.0, 1465.6, 1502.3, 1575.6 (aromat. Ringschwingung), 1593.9 (s, konj. C=N_{Valenz}), 2850.3, 2918.7, 3023.8 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₂₄₀H₃₅₂N₈O₁₂Zn berechnet: C 79.92, H 9.84, N 3.11 gefunden: C 78.07, H 9.75, N 2.97.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

4-((*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-3,4,5-Tris(dodecyloxy)styryl)styryl)styryl)phthalonitril (**48c**)



Zur Synthese der Verbindung **48c** wurden 270 mg (313 μmol) der von Herrn Dr. Markus Hügel bereitgestellten Verbindung **50c** sowie 104 mg (375 μmol) **51** unter Stickstoffatmosphere in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 70.2 mg (626 μmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : DCM = 1 : 2 (v/v)) gereinigt, woraufhin 180 mg (182 μmol , 58 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

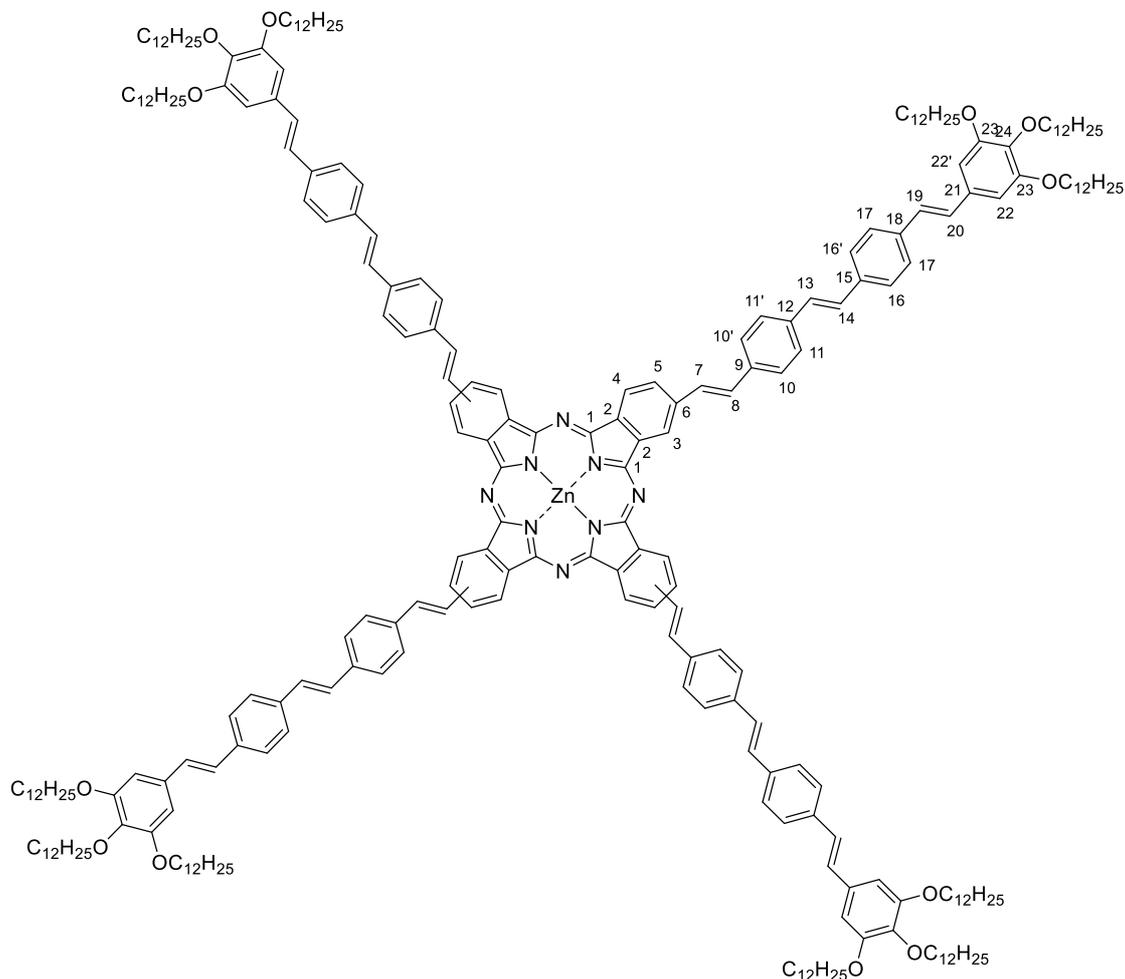
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, CH₃), 1.28-1.39 (m, 48 H, CH₂), 1.44-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C²⁶OCH₂CH₂), 1.82 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²⁵OCH₂CH₂), 3.94 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²⁶OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C²⁵OCH₂), 6.74 (s, 2 H, H-24/24'), 7.01 (d, ³J = 16.2 Hz, 1 H, H-21), 7.07 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-22), 7.13 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-9), 7.16 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-15), 7.21 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-16), 7.32 (d, ³J = 16.3 Hz, 1 H, H-10), 7.51-7.56 (AA'BB', 4 H, H-18/18'/19/19'), 7.58 (AA'BB', 4 H, H-12/12'/13/13') 7.79 (d, ³J = 8.2 Hz H, H-5), 7.83 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz 1 H, H-6), 7.94 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(8), 29.8(0) (C_s , CH_2), 29.8(4) (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.8(6), 30.0, 30.0(7), 30.1(0), 30.1(2), 30.1(4), 30.1(6), (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.3(4), 32.3(5) (C_s , CH_2), 69.4 (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 105.1 (C_t , C-24/24'), 113.4 (C_q , C-3), 116.0 (C_q , C-2), 116.2, 116.7 (C_q , C-1/4), 124.6 (C_t , C-9), 127.1, 127.4 (C_t , C-18/18'/19/19'), 127.4 (C_t , C-13/13'), 127.4 (C_t , C-21), 127.9 (C_t , C-15), 128.1 (C_t , C-12/12'), 129.3 (C_t , C-22), 129.6 (C_t , C-16), 130.7 (C_t , C-6), 131.4 (C_t , C-7), 132.8 (C_q , C-23), 134.2 (C_t , C-5), 134.6 (C_t , C-10), 135.3 (C_q , C-11), 136.6 (C_q , C-17), 137.6 (C_q , C-20), 138.5 (C_q , C-26), 138.9 (C_q , C-14), 143.2 (C_q , C-8), 153.7 (C_q , C-25) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 986.7259 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 986.7239 (100, $[\text{M}]^{+}$).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 521.7, 540.0, 617.1, 632.5, 700.0, 720.3, 750.2, 764.6, 816.7, 839.8, 901.6, 962.3 (m, *E*-Doppelbindung), 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1224.6, 1259.3, 1274.7, 1306.5, 1340.3, 1386.6, 1430.0, 1464.7, 1498.4, 1558.2, 1585.2 (m, arom. Ringschwingung), 1627.6 (m, C=N_{Valenz}), 2228.3 (s, CN_{Valenz}), 2850.3, 2918.7 (s, -CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 148.4 °C - 149.6 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((E)-4-((E)-4-((E)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)-styryl)styryl)zinkphthalocyanin (S6)


Zur Synthese der Verbindung **S6** wurden 115 mg (116 μmol) **48c** sowie 10.2 mg (46.5 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sowie ein Tropfen DBU unter Stickstoffatmosphäre in 4 ml DMAE gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{DCM} : \text{THF} = 1 : 1$ (v/v)) sowie mittels zweimaliger GPC gereinigt, woraufhin 31.0 mg (7.72 μmol , 27 %) eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_6$ + 2 Tropfen $\text{Pyridin-}d_5$): $\delta = 0.91$ (bs, 36 H, CH_3), 1.33 (bs, 192 H, CH_2), 1.55 (bs, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.81 (bs, 24 H, OCH_2CH_2), 3.96 (bs, 8 H, $\text{C}^{24}\text{OCH}_2$), 4.02 (bs, 16 H, $\text{C}^{23}\text{OCH}_2$), 6.82 (bs, 8 H, H-22/22'), 7.09, (bs, 8 H, H-19/20), 7.26 (bs, 8 H, 7/8/10/10'/11/11'/13/14/16/16'/17/17'), 7.54-8.18 (m, 44 H, H-5/7/8/10/10'/11/11'/13/14/16/16'/17/17'), 8.97 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

Die leichte Abweichung der Protonen im aromatischen Bereich lässt sich durch das zugegebene $\text{Pyridin-}d_5$ erklären.

^{13}C -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ = 14.4 (C_p , CH_3), 23.5 (C_s , CH_2), 27.1 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.3, 30.5, 30.6, 31.2, 31.4, 32.8 (C_s , CH_2), 69.5 (C_s , $\text{C}^{23}\text{OCH}_2$), 73.4 (C_s , $\text{C}^{24}\text{OCH}_2$), 106.0 (C_t , C-22/22'), 120.6, 123.9 (C_t , C-3/4), 127.2, 127.5, 128.0, 128.4, 128.7, 129.4, 129.7, 132.4, 132.8 (bs, C_t , C-5/7/8/10/10'/11/11'/13/14/15/15'/16/16'/17/17'/19/20), 133.3, 135.1, 136.8, 137.2, 137.3, 138.0, 139.4, 144.5, 146.1, 147.8 (bs, C_q , C-2/6/9/12/15/18/21/23), 154.2 (C_q , C-1/24) ppm.^[B]

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 4010.8344 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 4010.8406 $[\text{M}]^{+}$.

UV-Vis (CHCl_3), λ max, ($\epsilon/10^4$): 393 (26.37), 737 (3.52) nm.

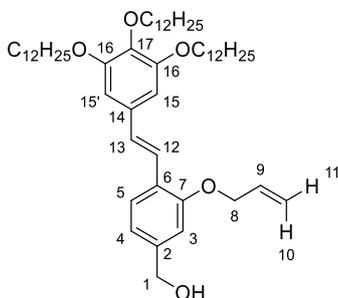
FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 540.9, 623.9, 656.6, 721.2, 829.2, 954.6 (s, *E*-Doppelbindung), 1048.1, 1109.8 (s, C-O-C_{Valenz}), 1229.4, 1340.3, 1378.9, 1429.0, 1464.7, 1500.4 (m, arom. Ringschwingung), 1576.5 (m, konj. CN_{Valenz}), 2849.3, 2918.7, 3022.9 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{272}\text{H}_{376}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ berechnet: C 81.36, H 9.44, N 2.79 gefunden: C 78.43, H 9.95, N 3.01.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.10 Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S9

(*E*)-(3-Allyloxy)-4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)phenyl)methanol (**138**)



Zur Synthese der Verbindung **138** wurden 6.13 g (7.85 mmol) der Kopfgruppe **53** sowie 1.94 g (9.42 mmol) **117** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 1.76 g (15.7 mmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für zwölf Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : DCM = 7 : 3, EtOAc : MeOH = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 6.84 g eines nicht sauberen, gelben Öls erhalten wurden. Dieses wurde ohne weitere Reinigung unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden vorsichtig 312 mg (8.22 mmol) LiAlH_4 zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugegeben und mittels 1 M HCl-Lösung auf pH = 2-3 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert,

die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 3.58 g (4.37 mmol, 56 % bezogen auf beide Stufen) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

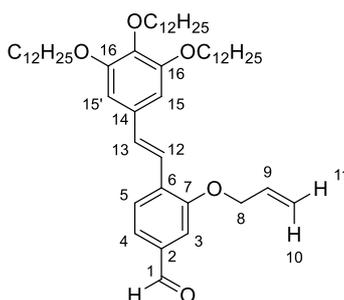
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.26-1.35 (m, 48 H, CH_2), 1.44-1.52 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.78 (m, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.82 (quint^[C], 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.96 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 4.64 (td, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2 H, H-8), 4.68 (s, 2 H, H-1), 5.31 (ddt überlagert, 3J = 10.6 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-11), 5.47 (ddt überlagert, 3J = 17.2 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H, H-10), 6.07-6.16 (m, 1 H, H-9), 6.72 (s, 2 H, H-15/15'), 6.93-6.95 (m, 2 H, H-3/4), 7.02 (d, 3J = 16.4 Hz, 1 H, H-13), 7.34 (d, 3J = 16.4 Hz; 1 H, H-12), 7.55 (d, 3J = 7.7 Hz, 1 H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 22.8 (C_s , CH_2), 26.3 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.5(2) (C_s , CH_2), 29.5(5) (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.5(9), 29.7(8), 29.8(2), 29.8(6), 29.8(9), 29.9(1), (C_s , CH_2), 30.5 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.0(8), 32.1(0) (C_s , CH_2), 65.5 (C_s , C-1), 69.3 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 69.4 (C_s , C-8), 73.7 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 105.4 (C_t , C-15/15'), 111.2 (C_t , C-3), 117.3 (C_t , C-10/11), 119.6 (C_t , C-4), 122.4 (C_t , C-12), 126.4 (C_q , C-6), 126.6 (C_t , C-3), 129.5 (C_t , C-13), 133.3 (C_q , C-14), 133.5 (C_t , C-9), 138.3 (C_q , C-17), 141.5 (C_q , C-2), 153.4 (C_q , C-16), 156.1 (C_q , C-7) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 818.6783 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 818.680 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 65.3 °C - 66.0 °C.

(E)-3-(Allyloxy)-4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)benzaldehyd (**139**)



Zur Synthese der Verbindung **139** wurden 510 mg (622 μmol) **138** sowie 271 mg (3.11 mmol) MnO_2 in DCM gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 450 mg (550 μmol , 86 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.37 (m, 48 H, CH_2), 1.44-1.53 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (quint^[C], 3J = 7.1 Hz, 2 H,

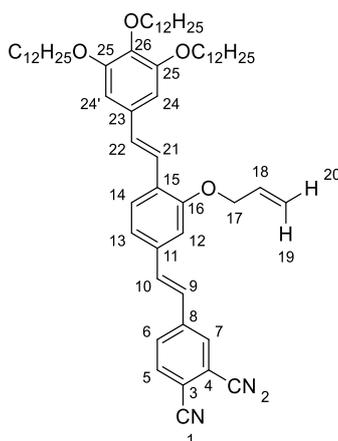
$C^{17}OCH_2CH_2$), 1.82 (qui^[C], $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, $C^{16}OCH_2CH_2$), 3.94 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $C^{17}OCH_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, $C^{16}OCH_2$), 4.72 (td, $^3J = 5.0$ Hz; $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, H-8), 5.31-5.35 (m, 1 H, H-11), 5.47 (ddt überlagert, $^3J = 17.3$ Hz; $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, H-10), 6.10-6.20 (m, 1 H, H-9), 6.76 (s, 2 H, H-15/15'), 7.20 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1 H, H-13), 7.38 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, H-3), 7.41 (d, $^3J = 16.4$ Hz; 1 H, H-12), 7.47 (dd, $^3J = 7.9$ Hz; $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, H-4), 7.75 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, H-5), 9.92 (s, 1 H, CHO) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $OCH_2CH_2CH_2$), 29.7(7), 29.8(0) (C_s , CH_2), 29.8(4) (C_s , $C^{16}OCH_2CH_2$), 30.0, 30.0(7), 30.1(2), 30.1(4), 30.2, (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $C^{17}OCH_2CH_2$), 32.3(3), 32.3(5) (C_s , CH_2), 69.4 (C_s , $C^{16}OCH_2$), 69.7 (C_s , C-8), 73.8 (C_s , $C^{17}OCH_2$), 105.5 (C_t , C-15/15'), 111.2 (C_t , C-3), 117.6 (C_t , C-10/11), 119.6 (C_t , C-4), 121.7 (C_t , C-12), 126.8 (C_t , C-5), 132.8 (C_q , C-14), 133.0 (C_t , C-13), 133.4 (C_t , C-9), 133.5 (C_q , C-6), 136.7 (C_q , C-2), 139.0 (C_q , C-17), 153.7 (C_q , C-16), 156.5 (C_q , C-7), 191.7 (C_t , C-1) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 816.6626 (100, $[M]^{+}$), gefunden: 816.6613 (100, $[M]^{+}$).

Schmelzpunkt: 51.3 °C - 52.5 °C.

4-((E)-3-(Allyloxy)-4-((E)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)styryl)phthalonitril (**140**)



Zur Synthese der Verbindung **140** wurden 400 mg (489 μ mol) **139** sowie 150 mg (538 μ mol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 82.4 mg (734 μ mol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch ((Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 277 mg (294 μ mol, 60 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9 H, CH_3), 1.28-1.37 (m, 48 H, CH_2), 1.44-1.53 (m, 6 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.72 (qui^[C], $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, $C^{26}OCH_2CH_2$), 1.82 (qui^[C], $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, $C^{25}OCH_2CH_2$), 3.94 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $C^{26}OCH_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, $C^{25}OCH_2$), 4.71 (td, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, H-17), 5.30-5.37 (m, 1 H, H-20), 5.51 (ddt überlagert, $^3J = 17.3$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-19), 6.12-6.22 (m, 1 H, H-18), 6.75 (s, 2 H, H-

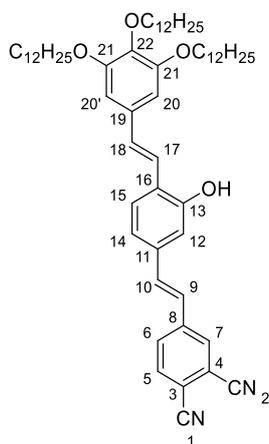
24/24'), 7.08(5) (d, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, H-12), 7.09(1) (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, H-9), 7.12 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1 H, H-22), 7.20 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H-13), 7.29 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1 H, H-10), 7.38 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H, H-21), 7.63 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-14), 7.79 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-5), 7.83 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-6), 7.83 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 22.8 (C_s , CH_2), 26.3 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.5(2) (C_s , CH_2), 29.5(5) (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.5(9), 29.7(7), 29.8(1), 29.8(6), 29.8(9), 29.9(1) (C_s , CH_2), 30.5 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.0(8), 32.0(9) (C_s , CH_2), 69.3 (C_s , $\text{C}^{25}\text{OCH}_2$), 69.5 (C_s , C-17), 73.7 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 105.6 (C_t , C-24/24'), 111.4 (C_t , C-12), 113.3 (C_q , C-3), 115.6 (C_q , C-2), 115.6, 116.6 (C_q , C-1/4), 117.6 (C_t , C-19/20), 120.6 (C_t , C-1), 121.9 (C_t , C-21), 124.2 (C_t , C-9), 126.8 (C_t , C-14), 128.6 (C_q , C-15), 130.3 (C_t , C-6), 130.6 (C_t , C-22), 131.0 (C_t , C-7), 133.0 (C_q , C-23), 133.2 (C_t , C-18), 134.0 (C_t , C-5), 134.9 (C_t , C-10), 135.6 (C_q , C-11), 138.7 (C_q , C-26), 142.8 (C_q , C-8), 153.4 (C_q , C-25), 156.2 (C_q , C-16) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 940.7052 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 940.7088 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 122.9 °C - 124.8 °C.

4-((E)-3-Hydroxy-4-((E)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)styryl)styryl)phthalonitril (**141**)



Zur Synthese der Verbindung **141** wurden 167 mg (177 μmol) **140** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 20.4 mg (17.7 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie 61 μL (61.8 mg, 709 μmol) Morpholin langsam zugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin 10 ml 1 M HCl zugegeben wurden. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 3 (v/v)) gereinigt, woraufhin 110 mg (122 μmol , 69 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten wurden.

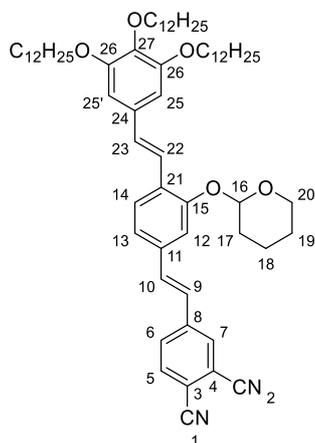
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_3), 1.26-1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.47 (qui $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.2 Hz, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.76 (qui $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{22}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.82 (qui $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.1 Hz, 4 H, $\text{C}^{21}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.98 (t, 3J = 6.8 Hz, 2 H, $\text{C}^{22}\text{OCH}_2$), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{21}\text{OCH}_2$), 5.33 (bs, 1 H, OH), 6.73 (s, 2 H, H-20/20'), 6.98 (m, 1 H, H-12), 7.00 (d, 3J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.08 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-18), 7.13 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, H-14), 7.19 (d, 3J = 16.2 Hz, 1 H, H-10), 7.21 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-17), 7.53 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, H-15), 7.74-7.78 (m, 2 H, H-5/6), 7.88 (m, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 22.8 (C_s , CH_2), 26.3 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.5 (C_s , CH_2), 29.5(5) (C_s , $\text{C}^{21}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.5(9), 29.7(7), 29.8(2), 29.8(6), 29.8(9), 29.9(1) (C_s , CH_2), 30.5 (C_s , $\text{C}^{22}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.0(8), 32.1(0) (C_s , CH_2), 69.4 (C_s , $\text{C}^{21}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{22}\text{OCH}_2$), 105.5 (C_t , C-20/20'), 113.3 (C_q , C-2/3/4), 114.4 (C_t , C-12), 115.6, 115.8 (C_q , C-2/3/4), 116.6 (C_q , C-1), 120.6 (C_t , C-14), 121.4 (C_t , C-17), 124.6 (C_t , C-9), 126.4 (C_t , C-16), 127.6 (C_t , C-15), 130.4 (C_t , C-6), 131.1 (C_t , C-7), 131.4 (C_t , C-18), 132.7 (C_q , C-19), 134.0 (C_t , C-5), 134.4 (C_t , C-10), 135.8 (C_q , C-11), 138.7 (C_q , C-22), 142.8 (C_q , C-8), 153.4, 153.5 (C_q , C-13/21) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 900.6739 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 900.6742 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 144.5 °C - 146.9 °C.

4-((E)-3-((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-4-((E)-3,4,5-tris(dodecyloxy)styryl)styryl)-phthalonitril (**142**)



Zur Synthese der Verbindung **142** wurden 130 mg (144 μmol) **141**, 25.9 μL 3,4-Dihydro-2H-pyran (24.0 mg, 288 μmol) sowie 7.3 mg (28.9 μmol) PPTS unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde gesättigte NaHCO_3 -Lösung und dest. H_2O zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 6 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 131 mg (121 μ mol, 84 %) eines orangenen Feststoffes erhalten wurden.

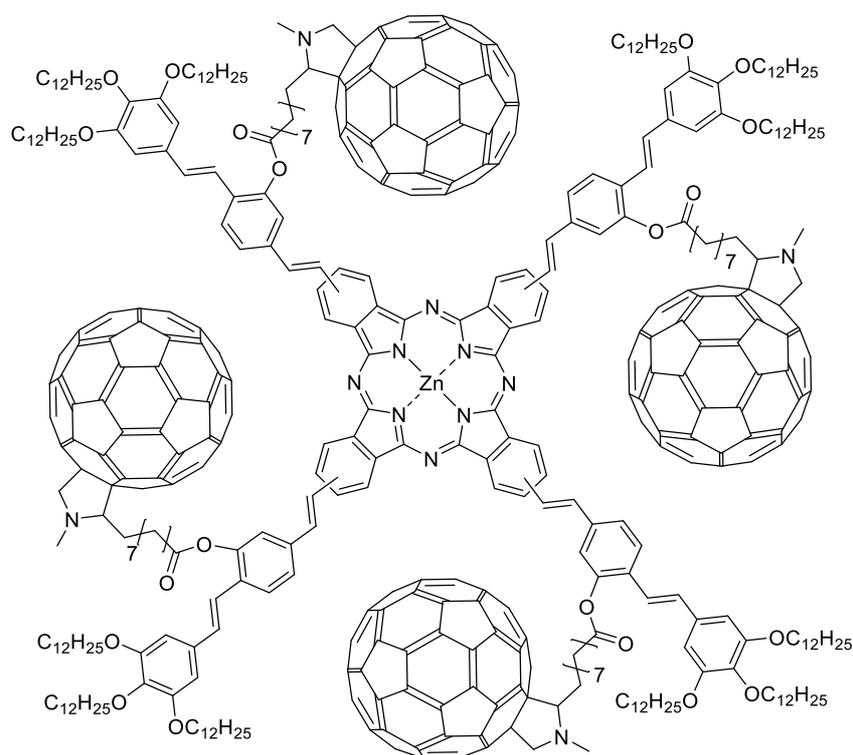
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.28-1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.43-1.51 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.64-1.85 (m, 10 H, OCH_2CH_2 , H-17/18/19), 1.91-2.15 (m, 2 H, H-17/18/19), 3.62-3.67 (m, 1 H, H-20), 3.88-3.94 (m, 1 H, H-20), 3.94 (t, 3J = 6.8 Hz, 2 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 5.59 (t, 3J = 3.1 Hz, 1 H, H-16), 6.75 (s, 2 H, H-25/25'), 7.09 (d, 3J = 16.6 Hz, 1 H, H-9), 7.13 (d, 3J = 17.1 Hz, 1 H, H-23), 7.23 (dd, 3J = 8.1 Hz; 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-13), 7.29 (d, 3J = 16.3 Hz, 1 H, H-10), 7.34 (d, 4J = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 7.41 (d, 3J = 16.5 Hz, 1 H, H-22), 7.63 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, H-14), 7.78 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, H-5), 7.82 (dd, 3J = 8.4 Hz; 4J = 1.7 Hz, 1 H, H-16), 7.93 (d, 3J = 1.6 Hz, 1 H, H-17) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 19.2 (C_s , C-17/18/19), 23.1 (C_s , CH_2), 25.6 (C_s , C-17/18/19), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(7) (C_s , CH_2), 29.8(0) (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.7(7), 29.8(4), 30.0(1), 30.0(7), 30.1(1), 30.1(2), 30.1(5), 30.1(7) (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.8 (C_s , C-17/18/19), 32.3(4), 32.3(5) (C_s , CH_2), 62.4 (C_s , C-20), 69.4 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 97.0 (C_s , C-16), 105.2 (C_t , C-25/25'), 113.4 (C_q , C-3), 114.2 (C_t , C-12), 116.0 (C_q , C-2), 116.3 (C_q , C-1), 116.7 (C_t , C-4), 121.3 (C_t , C-13), 122.1 (C_t , C-22), 124.7 (C_t , C-9), 126.8 (C_t , C-14), 128.8 (C_q , C-21), 130.4 (C_t , C-23), 130.7 (C_t , C-6), 131.4 (C_t , C-7), 133.3 (C_q , C-24), 134.2 (C_t , C-5), 134.9 (C_t , C-10), 136.1 (C_q , C-11), 138.6 (C_q , C-26), 143.2 (C_q , C-8), 153.7 (C_q , C-27), 154.9 (C_q , C-15) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1007.7211 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 1007.7223 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 524.5, 638.3, 721.2, 821.5, 871.7, 908.3, 956.5, 996.1 (m, *E*-Doppelbindung), 1034.6, 1073.2, 1117.6 (s, C-O-C_{Valenz}), 1176.4, 1201.4, 1231.3, 1331.6, 1384.6, 1430.0, 1466.6, 1505.2, 1589.1 (m, arom. Ringschwingung), 1626.7 (m, CN_{Valenz}), 2228.3 (s, -CN_{Valenz}), 2850.3, 2919.7 (s, CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 93.3 °C.

Verbindung S9


Zur Synthese des Zielmoleküls **S9** wurden 300 mg (304 μmol) der Verbindung **142**, 26.7 mg (146 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sowie drei Tropfen DBU unter Stickstoffatmosphäre in 4 ml DMAE gelöst und über Nacht bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in trockenem DCM gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 500 μL TFA zugegeben und die Lösung für 15 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = EtOAc : MeOH = 2/1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 110 mg (30.0 μmol , 39 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} ($\epsilon/10^4$): 387 (19.9), 758 (3.95) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 628.7, 698.1, 721.2, 815.7, 861.1, 958.4 (m, *E*-Doppelbindung), 1048.1, 1110.8 (s, C-O-C_{Valenz}), 1223.6, 1259.3, 1315.2, 1339.3, 1378.9, 1429.0, 1464.7, 1501.3, 1576.5 (m, aromat. Ringschwingung), 1681.6 (m, CN_{Valenz}), 2850.3, 2918.7 (m, CH_{Valenz}), 3215.7 (b, OH_{Valenz}).

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3666.6262 [M]⁺⁺, gefunden: 3666.6212 [M]⁺⁺.

Ohne weitere Reinigung wurden 50.0 mg (13.6 μmol) dieser Verbindung unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst. Anschließend wurden 63.5 mg (68.1 μmol) **F1**, sowie 16.6 mg (136 μmol) DMAP und 42.2 μL (42.3 mg, 272 μmol) EDC zugegeben und für 21 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei insgesamt noch 10.0 mg (10.7 μmol) **F1** sowie einige Tropfen EDC zugegeben wurden. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Lösemittel = Cy : Pyridin = 10/1 (v/v)) sowie mittels GPC und dreimaliger Umkristallisation aus DCM und Methanol gereinigt, woraufhin 22.0 mg (3.00 μ mol, 22 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 + zwei Tropfen Pyridin- d_5): δ = 0.91 (bs, 36 H, CH_3), 1.31-1.90 (m, 288 H, CH_2), 2.28-2.48 (bs, 8 H, NCHCH_2), 2.71-2.85 (m, 20 H, $\text{NCH}_3/\text{COOCH}_2$), 4.01 (bs, 32 H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2/\text{NCH}$), 4.64 (bs, 4 H, NCH_2), 6.71 (bs, 8 H, arom. H), 7.03 (bs, 8 H, olefin. H), 7.37-7.82 (bs, 20 H, arom./olefin. H) 8.01 (bs, 4 H, arom. H), 8.95 (bs, 8 H, arom. H) ppm.

Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnten die einzelnen Protonen nicht individuell zugeordnet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.4 (C_p , CH_3), 23.2, 25.6, 26.8, 29.9, 31.0, 32.4 (C_s , CH_2), 34.8 (C_s , COOCH_2), 40.0 (C_p , NCH_3), 69.4 (C_s , OCH_2), 70.6 (C_s , NCH_2), 73.9 (C_s , OCH_2), 75.7, 76.7 (C_q , Pyrrolidinring), 78.2 (C_t , NCH), 105.4 (C_t , arom. C), 114.9, 116.4, 121.1, 125.3, 126.8, 129.7, 131.4, 132.0 (bs, C_t , olefin./arom. C), 135.9, 136.4, 137.6, 138.9, 139.9, 140.4, 142.4, 142.8, 143.4, 144.9, 145.5, 146.3, 147.4, 148.3, 149.2, 153.7, 145.2, 155.0, 157.3 ($\text{C}_{v/q}$, olefin./arom. C, C_{58}), 172.2 (C_q , COO) ppm.

Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit Kryoprobenkopf konnten vor allem einige quartäre bzw. tertiäre Signale des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums, insbesondere des Phthalocyaninkerns nicht zweifelsfrei detektiert werden. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere tertiären und quartären Kohlenstoffatome, nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere sowie insbesondere der vier zusätzlichen Fullereinheiten.^[54, 143]

Dennoch beweisen vor allem die Vielzahl der breiten Signale im Bereich bis 157.3 ppm des Fullerenes, das charakteristische Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Estergruppe bei 172.2 ppm und das der Methylgruppe des Pyrrolidinrings bei 40.0 ppm eindeutig die Anwesenheit des Produkts.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 525.5, 553.5, 562.1, 574.7, 718.4, 766.6, 824.4, 954.6 (s, *E*-Doppelbindung), 1049.1, 1111.8 (s, C-O- C_{Valenz}), 1229.4, 1339.3, 1376.0, 1429.0, 1458.9, 1503.2, 1576.5 (m, arom. Ringschwingung), 1757.8 (s, C=O $_{\text{Valenz}}$, Ester), 2849.3, 2918.7 (m, CH $_{\text{Valenz}}$).

UV-Vis (CHCl_3): λ max ($\epsilon/10^4$): 251 (44.98), 328 (22.79), 367 (21.98), 647 (2.58), 721 (8.20) nm.

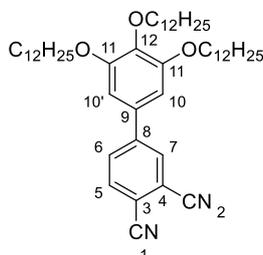
MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 7334.29355 [100, $\text{M}+7$] $^+$, gefunden: 7334.31377 [100, $\text{M}+7$] $^+$.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{528}\text{H}_{436}\text{N}_{12}\text{O}_{20}\text{Zn}$ berechnet: C 86.46, H 5.99, N 2.29 gefunden: C 82.89, H 6.01, N 2.47.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.11 Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)armen S10-S13

3',4',5'-Tris(dodecyloxy)-[1,1'-biphenyl]-3,4-dicarbonitril (**69a**)



Zur Synthese der Verbindung **69a** wurden 132 mg (518 μmol) des Kernvorläufers **75** sowie 454 mg (673 μmol) der Boronsäure **71** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 19.0 mg (26.0 μmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ sowie 107 mg (777 μmol) K_2CO_3 gelöst in 3 ml dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O sowie DCM zugegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, $\text{EtOAc} : \text{Cy} = 1 : 10$ (v/v)), woraufhin 325 mg (429 μmol , 83 %) eines beigen Feststoffes erhalten wurden.

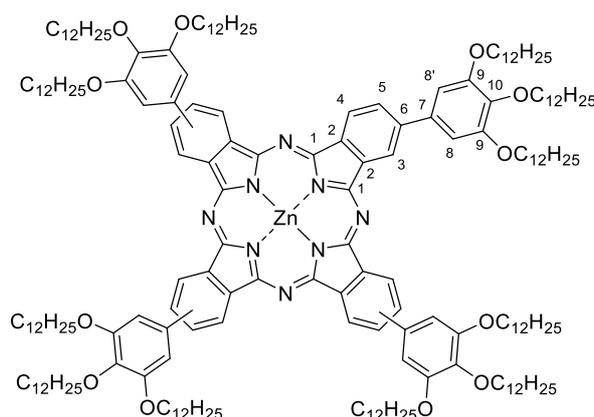
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.84$ Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.88$ Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.35 (m, 48 H, CH_2), 1.46-1.51 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.73 (qui $^{\text{[C]}}$, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{C}^{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.83 (qui $^{\text{[C]}}$, $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, $\text{C}^{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.98 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{C}^{12}\text{OCH}_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, $\text{C}^{11}\text{OCH}_2$), 6.76 (s, 1 H, H-10/10'), 7.85 (dd, $^3J = 8.2$ Hz; $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-5), 7.90 (dd, $^3J = 8.2$ Hz; $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, H-6), 8.00 (dd, $^4J = 1.8$ Hz; $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(7) (C_s , $\text{C}^{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.7(9), 29.9(8), 30.0(4), 30.0(6), 30.1(1), 30.1(4), 30.2 (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.3 (C_s , CH_2), 69.7 (C_s , $\text{C}^{11}\text{OCH}_2$), 73.9 (C_s , $\text{C}^{12}\text{OCH}_2$), 105.9 (C_t , C-10/10'), 113.8 (C_q , C-3), 116.1, 116.2 (C_q , C-2/4), 116.6 (C_q , C-1), 131.6 (C_t , C-6), 132.2 (C_t , C-7), 132.4 (C_q , C-9), 134.2 (C_t , C-5), 139.9 (C_q , C-12), 146.9 (C_q , C-8), 154.3 (C_q , C-11) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 756.6163 (100, $[\text{M}]^+$), gefunden: 756.6147 (100, $[\text{M}]^+$).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 521.7, 724.1, 787.8, 820.6, 912.2, 990.3, 1013.4, 1069.3, 1123.3 (-C-O-C), 1224.6, 1251.6, 1346.1, 1389.5, 1438.6, 1466.6, 1486.9, 1515.8, 1551.5, 1586.2 (m, arom. Ringschwingung, konj. $\text{C}=\text{N}_{\text{Valenz}}$), 1710.6, 2230.3 (s, $\text{CN}_{\text{Valenz}}$), 2848.4, 2915.8, 2953.5 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$).

Schmelzpunkt: 76.9 - 77.6 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)zinkphthalocyanin (S10)


Zur Synthese der Verbindung **S10** wurden 195 mg (258 μmol) **69a**, 22.6 mg (103 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sowie drei Tropfen DBU in DMAE gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf 130 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc), sowie mittels GPC gereinigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF und Methanol wurden 23.0 mg (9.37 μmol , 15 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$ + 2 Tropfen Pyridin- d_5): δ = 0.75-0.82 (m, 36 H, CH_3), 1.18-1.37 (m, 192 H, CH_2), 1.50-1.57 (m, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.76 (m, 8 H, $\text{C}^{10}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.81-1.89 (m, 16 H, $\text{C}^9\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.99-4.03 (m, 8 H, $\text{C}^{10}\text{OCH}_2$), 4.14-4.19 (m, 16 H, C^9OCH_2), 7.23-7.27 (m, 8 H, H-8/8'), 8.29 (bs, 4 H, H-5), 9.33-9.44 (m, 4 H, H-4), 9.55-9.65 (m, 4 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{THF-}d_8$ + 2 Tropfen Pyridin- d_5): δ = 14.5 (C_p , CH_3), 23.6 (C_s , CH_2), 27.4 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.3(8), 30.4(2), 30.6(0), 30.6(4), 30.7, 30.7(6), (C_s , CH_2), 30.8(4) (C_s , OCH_2CH_2), 30.9 (C_s , CH_2), 31.6 (C_s , OCH_2CH_2), 33.0, 32.9 (C_s , CH_2), 70.1 (C_s , C^9OCH_2), 73.8 (C_s , $\text{C}^{10}\text{OCH}_2$), 107.8, 107.9 (C_t , C-8/8'), 121.9 (C_t , C-3), 123.9 (C_t , C-4), 129.4 (C_t , C-5), 138.0, (C_q , C-2/6/7), 139.9 (C_q , C-e), 140.4, 144.3 (C_q , C-2/6/7), 153.8 (C_q , C-1), 154.8 (C_q , C-10) ppm.^[B]

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 361 (10.31), 621 (5.59), 664 (7.56), 688 (34.38) nm.

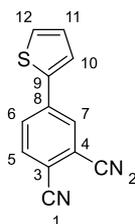
MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3090.396 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 3090.397 $[\text{M}]^{+}$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 556.4, 667.3, 726.1, 747.3, 820.6, 873.6, 1012.5, 1043.3, 1105.0 (s, C-O-C_{Valenz}), 1241.9, 1337.4, 1377.9, 1464.7, 1507.1, 1576.5 (m, arom. Ringschwingung), 1667.2 (m, C=N_{Valenz}), 1713.4 (m, C=N_{Valenz}), 2851.2, 2919.7 (m, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{200}\text{H}_{320}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$: berechnet: C 77.64, H 10.42, N 3.62 gefunden: C 76.00, H 10.18, N 3.49.^[A]

Schmelzpunkt: 249 °C.

4-(Thiophen-2-yl)phthalonitril (**73a**)



Die Verbindung **73a** wurde ähnlich zur Literaturvorschrift^[385] synthetisiert. Hierzu wurden 1.00 g (3.93 mmol) **75** sowie 528 mg (4.13 mmol) 2-Thiophenboronsäure (**74a**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 227 mg (200 μ mol) Pd(PPh₃)₄ sowie eine Lösung von 815 mg (5.90 mmol) K₂CO₃ in 4 ml dest. H₂O zugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H₂O sowie DCM zugegeben. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Dichlormethan : Cy = 3 : 1 (v/v)) wurden 797 mg (3.79 mmol, 96 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

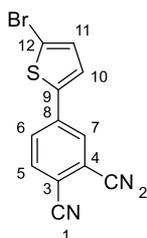
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.17-7.19 (m, 1 H, H-11), 7.49-7.51 (m, 2 H, H-10/12), 7.79 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁵J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.91 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 8.00 (dd, ⁴J = 1.9 Hz; ⁵J = 0.5 Hz; 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 113.4 (C_q, C-3), 115.4 (C_q, C-2), 115.6 (C_q, C-4), 116.9 (C_q, C-1), 126.7 (C_t, C-12), 129.0 (C_t, C-10), 129.2 (C_t, C-11), 129.6 (C_t, C-6), 130.2 (C_t, C-7), 134.2 (C_t, C-5), 139.7 (C_q, C-8), 139.8 (C_q, C-9) ppm.

Elementaranalyse (%) für C₁₂H₆N₂S, berechnet: C 68.55, H 2.88, N 13.32 S 15.25 gefunden: C 68.49, H 2.78, N 13.46 15.32.

Schmelzpunkt: 161.5 °C.

4-(5-Bromthiophen-2-yl)phthalonitril (**70a**)



Die Verbindung **70a** wurde ähnlich zur Literaturvorschrift^[316] synthetisiert. Hierzu wurden 797 mg (3.79 mmol) **73a** sowie 729 mg (4.10 mmol) NBS in THF gelöst. Nach dreitägigem

Rühren wurden erneut 146 mg (820 μmol) NBS zugegeben. Nach weiteren 48 Stunden wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Cy = 3 : 1 (v/v)) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan wurden 660 mg (2.27 mmol, 60%) eines weißen Feststoffes erhalten.

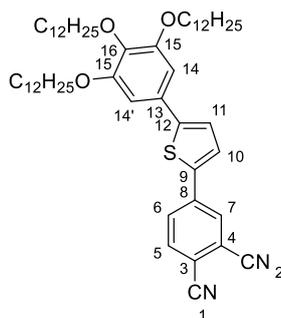
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.17 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-10), 7.27 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-11), 7.82 (m, 2 H, H-5/6), 7.92-7.93 (m, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 113.8 (C_q , C-3), 115.2 (C_q , C-4), 115.4 (C_q , C-1), 116.4 (C_q , C-12), 117.0 (C_q , C-2), 126.9 (C_t , C-11), 129.2 (C_t , C-7), 129.8 (C_t , C-6), 132.0 (C_t , C-10), 134.4 (C_t , C-5), 138.7 (C_q , C-9), 141.0 (C_q , C-8) ppm.

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 310.9249 $[\text{M}]^+$, gefunden: 310.9238 $[\text{M}]^+$.

Schmelzpunkt: 178.2 °C-183.6 °C.

4-(5-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)phthalonitril (69b)



Zur Synthese der Verbindung **69b** wurden 420 mg (1.45 mmol) **70a** sowie 1.56 g (2.31 mmol) **71** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 84.0 mg (731 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie eine Lösung von 300 mg (2.17 mmol) K_2CO_3 in 4 ml dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 10 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.06 g (1.25 mmol, 86 %) eines hellroten Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.26-1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.46-1.53 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.76 (qui $^{[C]}$, 3J = 7.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.83 (qui $^{[C]}$, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{15}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.99 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 4.03 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{15}\text{OCH}_2$), 6.80 (s, 2 H, H-14/14'), 7.26 (d, 3J = 3.9 Hz, H-11), 7.45 (d, 3J = 3.9 Hz, C-10), 7.78 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.9 Hz 1 H, H-5), 7.89 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 7.99 (d, 4J = 1.9 Hz; 5J = 0.4 Hz, 1 H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_2CH_3), 22.9 (C_s , CH_2), 26.3 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.6, 29.7(5), 29.8(0), 29.8(6), 29.8(9), 29.9(1) (C_s , CH_2), 29.5 (C_s , $\text{C}^{15}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.5 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.0(8), 32.1(0) (C_s , CH_2), 69.5 (C_s , $\text{C}^{15}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 105.0 (C_t , C-14/14'), 112.9 (C_q , C-3), 115.4 (C_q , C-2), 115.7 (C_q , C-1), 116.9 (C_q , C-b), 124.5 (C_t , C-11), 127.6 (C_t , C-10), 128.5 (C_q , C-13), 128.9 (C_t , C-6), 129.7 (C_t , C-7), 134.2 (C_t , C-5), 137.8 (C_q , C-9), 139.3 (C_q , C-16), 139.6 (C_q , C-8), 148.6 (C_q , C-12), 153.7 (C_q , C-15) ppm.

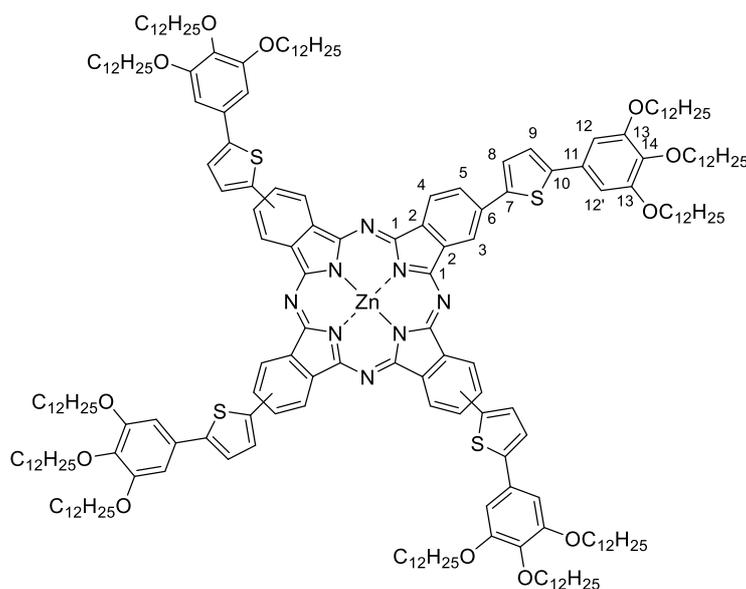
MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 838.60 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 838.60 (100, $[\text{M}]^{+}$).

ESI-HRMS, m/z : berechnet: 838.6041 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 838.6048 $[\text{M}]^{+}$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 721.2, 791.6, 835.0, 879.4, 988.3, 1051.9, 1087.7, 1119.5 (s, C-O- C_{Valenz}), 1183.1, 1243.9, 1262.2, 1329.7, 1352.8, 1385.6, 1430.0, 1449.2, 1466.6, 1488.8, 1509.0, 1541.8, 1591.9 (m, arom. Ringschwingung), 2224.5 (s, $\text{CN}_{\text{Valenz}}$), 2850.3, 2918.7 (m, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$).

Schmelzpunkt: 51.9 °C - 52.5 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis(5-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)-zinkphthalocyanin (S11)



Zur Synthese der Verbindung **S11** wurden 200 mg (232 μmol) **69b**, 41.8 mg (191 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sowie drei Tropfen DBU unter Stickstoffatmosphäre in DMAE gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 10 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC und Umkristallisation aus einem Gemisch aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 84.0 mg (22.0 μmol , 37 %) eines dunkelgrünen Feststoffs erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 + 2 Tropfen Pyridin- d_5): δ = 0.90-0.96 (m, 36 H, CH_3), 1.30-1.47 (m, 192 H, CH_2), 1.61-1.70 (m, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.84-1.99 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 4.12 (t, 3J = 6.1 Hz, 8 H, OCH_2), 4.17 (bs, 16 H, OCH_2), 7.11-7.12 (m, 8 H, H-12/12'), 7.52 (bs, 4 H, H-8/9), 7.86, 7.94 (bs, 4 H, H-8/9), 8.17-8.35 (m, 4 H, H-5), 8.82-9.43 (m, 8 H, H-3/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF- d_8): δ = 14.4 (C_p , CH_3), 23.5 (C_s , CH_2), 27.2, 27.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.3, 30.6 (C_s , CH_2), 30.6 (C_s , $\text{C}^i\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.7, 30.9 (C_s , CH_2), 31.5 (C_s , $\text{C}^j\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.8 (C_s , CH_2), 69.7 (C_s , $\text{C}^{13}\text{OCH}_2$), 73.7 (C_s , $\text{C}^{14}\text{OCH}_2$), 105.0 (C_t , C-12/12'), 119.1 (C_t , C-3), 123.2 (C_t , C-4), 124.7, 126.1 (C_t , C-8/9), 126.6 (C_t , C-5), 135.9, 137.0 (C_q , C-2/6/7/10/11), 139.4 (C_q , C-16), 143.9, 145.5 (C_q , 2/6/7/10/11), 152.83 (C_q , C-1), 154.5 (C_q , C-15) ppm.^[B]

UV-Vis (THF): λ max, ($\epsilon/10^4$): 356 (12.47), 639 (5.34), 676 (5.07), 710 (27.26) nm.

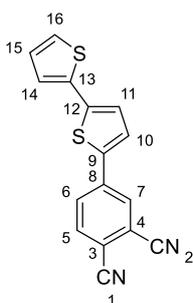
MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3418.3471 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 3418.3460 $[\text{M}]^{+}$.

FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 579.5, 666.3, 691.4, 720.3, 744.4, 763.7, 791.6, 823.5, 899.6, 1053.9, 1077.1, 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1177.4, 1250.6, 1327.8, 1349.0, 1377.9, 1427.1, 1465.6, 1540.9, 1578.5 (m, arom. Ringschwingung), 1606.5, 1667.2 (m, C=N_{Valenz}), 2850.3, 2918.7, 3066.3 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{216}\text{H}_{328}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Zn}$, berechnet: C 75.80, H 9.66, N 3.27 S 3.75
gefunden: C 75.08, H 9.77, N 3.55 S 3.55.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

4-([2,2'-Bithiophen]-5-yl)phthalonitril (**73b**)



Zur Synthese der Verbindung **73b** musste zunächst die Boronsäure **74b** synthetisiert werden. Hierzu wurden 1.19 g (7.16 mmol) 2,2-Bithiophen (**151**) in trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Bei -78 °C wurden 3.01 ml (7.52 mmol) *n*Buli langsam zugegeben und die Reaktionslösung wurde innerhalb von einer Stunde auf -20 °C aufgetaut. Nach 30-minütigem Rühren wurden bei -78 °C 1.21 ml (1.12 g, 10.7 mmol) $\text{B}(\text{OMe})_3$ zugegeben. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 ml 1 M HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten

organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 1.37 g (6.51 mmol, 92 %) eines grünen Feststoffs erhalten wurden. Zur Synthese der Verbindung **73b** wurden nun 1.04 g (4.09 mmol) **75** sowie 1.37 g (6.51 mmol) **74b** in trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 504 mg (436 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie eine Lösung von 904 mg (6.54 mmol) K_2CO_3 in 4 ml dest. H_2O zugegeben und das Gemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.07 g (3.67 mmol, 90 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten wurden.

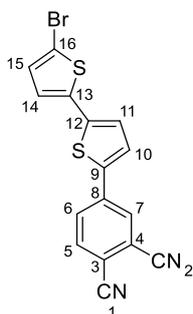
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.08 (dd, 3J = 5.1 Hz; 3J = 3.6 Hz, 1 H, H-15), 7.25 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-11), 7.31 (dd, 3J = 3.6 Hz; 4J = 1.1 Hz, 1 H, H-16), 7.34 (dd, 3J = 5.1 Hz; 4J = 1.1 Hz, 1 H, H-14), 7.45 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.80 (dd, 3J = 8.3 Hz; 5J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.90 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 8.00 (dd, 4J = 1.9 Hz; 5J = 0.5 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 113.4 (C_q , C-3), 115.8 (C_q , C-4), 116.1 (C_q , C-2), 117.0 (C_q , C-1), 125.3 (C_t , C-16), 125.6 (C_t , C-11), 126.3 (C_t , C-14), 127.9 (C_t , C-10), 128.6 (C_t , C-15), 129.3 (C_t , C-6), 130.0 (C_t , C-7), 134.5 (C_t , C-5), 136.5 (C_q , C-13), 138.2 (C_q , C-9), 139.4 (C_q , C-8), 141.2 (C_q , C-12) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 292.0123 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 292.0126 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 227.8 °C-232.0 °C.

4-(5'-Brom-[2,2'-Bithiophen]-5-yl)phthalonitril (**70b**)



Zur Synthese der Verbindung **70b** wurden 47.0 mg (161 μmol) **73b** sowie 31.0 mg (174 μmol) NBS in THF gelöst. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 1 : 1 (v/v)) sowie mittels Umkristallisation aus THF gereinigt, woraufhin 45.0 mg (121 μmol , 75 %) eines orangenen Feststoffes erhalten wurden.

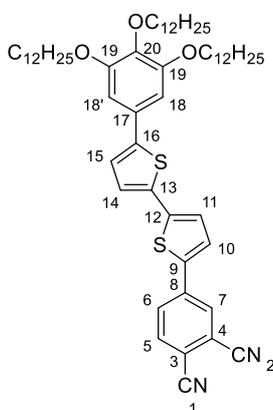
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.01 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-15), 7.02 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-14), 7.16 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-11), 7.40 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.79 (dd, 3J = 8.3 Hz; 5J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.86 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.0 Hz, 1 H, H-6), 7.96 (dd, 4J = 1.8 Hz; 5J = 0.4 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 112.9 (C_q , C-16), 113.4 (C_q , C-3), 115.3 (C_q , C-2), 115.5 (C_q , C-1), 117.0 (C_q , C-4), 125.2 (C_t , C-15), 125.5 (C_t , C-11), 127.5 (C_q , C-10), 129.1 (C_t , C-6), 129.8 (C_t , C-7), 131.2 (C_t , C-14), 134.3 (C_t , C-5), 137.6 (C_q , C-13), 138.2 (C_q , C-9), 139.1 (C_q , C-8), 139.9 (C_q , C-12) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 369.9229 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 369.9246 (90, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 219.6 °C - 224.6 °C.

4-(5'-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phthalonitril (69c)



Zur Synthese der Verbindung **69c** wurden 720 mg (1.07 mmol) **71** sowie 284 mg (760 μmol) **70b** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 44.0 mg (38.1 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie eine Lösung von 158 mg (1.14 mmol) K_2CO_3 in 4 ml dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{Cy} : \text{EtOAc} = 10 : 1$ (v/v)) gereinigt, woraufhin 524 mg (569 μmol , 75 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, CH_3), 1.27-1.32 (m, 48 H, CH_2), 1.48 (q, 3J = 7.1 Hz, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (qu i [^1C], 3J = 7.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{20}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.83 (qu i [^1C], 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{19}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.94 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, $\text{C}^{20}\text{OCH}_2$), 4.03 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{19}\text{OCH}_2$), 6.79 (s, 2 H, H-18/18'), 7.21 (d, 3J = 3.7 Hz, 1 H, H-15), 7.25 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-14), 7.26 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-11), 7.46 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.80 (dd, 3J = 8.3 Hz; 5J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.89 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 1.8 Hz, 1 H, H-6), 8.01 (dd, 4J = 1.9 Hz; 5J = 0.5 Hz, 1 H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(8) (C_s , $\text{C}^{19}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.8(1), 30.0, 30.0(6), 30.0(7), 30.1(2), 30.1(4), 30.2 (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{20}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.2 (C_s , CH_2), 69.5 (C_s , $\text{C}^{19}\text{OCH}_2$), 73.8 (C_s , $\text{C}^{20}\text{OCH}_2$), 104.6 (C_t , C-18/18'), 113.3 (C_q , C-3), 115.8 (C_q , C-2), 116.1 (C_q , C-4), 117.0 (C_q , C-1), 124.1 (C_t , C-15), 125.2 (C_t , C-11), 126.1 (C_t , C-14), 128.0 (C_t , C-10), 129.1 (C_q , C-16), 129.3 (C_t , C-6), 130.0 (C_t , C-7), 134.5 (C_t , C-5), 135.1 (C_q , C-13), 138.0 (C_q , C-9), 138.7 (C_q , C-20), 139.4 (C_q , C-8), 141.2 (C_q , C-12), 145.5 (C_q , C-17), 153.9 (C_q , C-20) ppm.

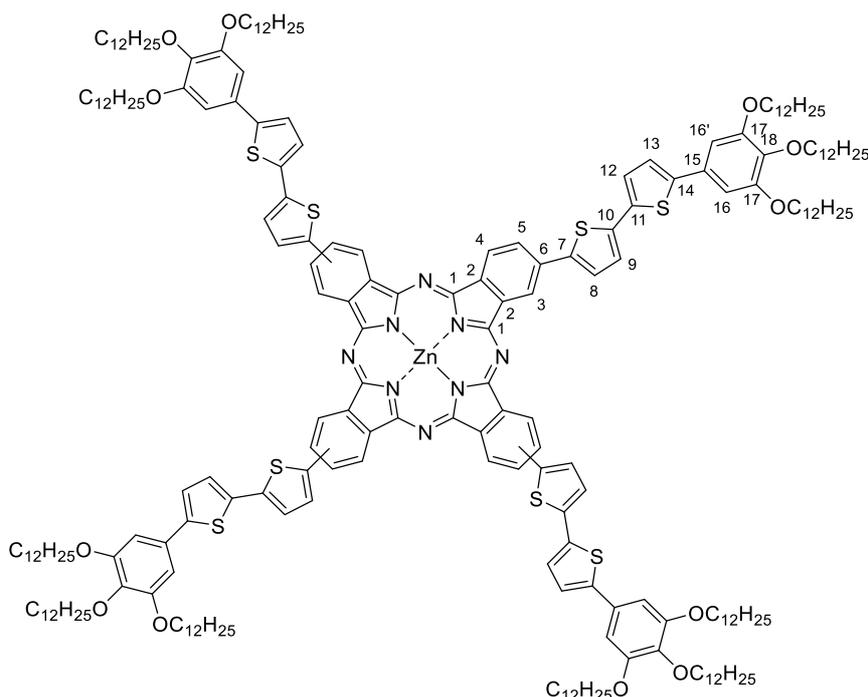
MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 920.59 (100, $[\text{M}]^{+}$), berechnet: 920.51 (100, $[\text{M}]^{+}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 920.5918 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 920.5905 (100, $[\text{M}]^{+}$).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 720.3, 789.7, 1117.6 (s, C-O-C_{Valenz}), 1241.9, 1311.4, 1382.7, 1454.1, 1487.8, 1591.0 (m, arom. Ringschwingung), 2227.4 (s, CN_{Valenz}), 2851.2, 2919.7 (m, CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 92.7 °C.

(2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis(5'-(3,4,5)-tris-(dodecyloxy)-phenyl)[2,2'-bithiophen]-5-yl)zinkphthalocyanin (S12)



Zur Synthese des Phthalocyanins **S12** wurden 405 mg (440 μmol) **69c**, 38.5 mg (176 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie drei Tropfen DBU in DMAE gelöst. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 130 °C wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 5 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC und zweimaliger Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 77.0 mg (21.1 mmol, 37 %) eines tiefgrünen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 0.87\text{-}0.95$ (m, 36 H, CH_3), $1.35\text{-}1.50$ (m, 192 H, CH_2), $1.55\text{-}1.64$ (m, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.77\text{-}1.90$ (m, 24 H, OCH_2CH_2), $3.99\text{-}4.06$ (m, 24 H, OCH_2), 6.89 (bs, 8 H, H-16//16'), $7.26, 7.36$ (bs, 8 H, H-8/9/12/13), $7.42, 7.47$ (bs, 4 H, H-8/9/12/13), $7.86, 7.93$ (bs, 4 H, H-8/9/12/13), 8.17 (m, 4 H, H-5), $8.86\text{-}9.26$ (m, 8 H, H-2/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{THF-}d_8$): $\delta = 13.6$ (C_p , CH_3), 22.7 (C_s , CH_2), $26.3(6), 26.4(1)$ (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.5 (C_s , CH_2), 29.7 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), $29.8, 29.8, 30.0$ (C_s , CH_2), 30.6 (C_s , $\text{C}^{18}\text{OCH}_2\text{CH}_2$) 32.0 (C_s , CH_2), 68.8 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 72.9 (C_s , $\text{C}^{18}\text{OCH}_2$), 104.0 (C_t , C-16/16'), $118.2, 118.7$ (C_t , C-4), 122.6 (C_t , C-5), $123.5, 124.5(0), 124.6, 125.2, 125.3$ (C_t , C-8/9/12/13), 125.8 (C_t , C-3), $129.1, 134.7, 136.2, 137.7, 137.8$ (C_q , C-2/6/7/10/11/14/15), 138.5 (C_q , C-18), $143.2, 143.4, 143.5$ (C_q , 2/6/7/10/11/14/15), $151.8, 152.0$ (C_q , C-1), 153.7 (C_q , C-17) ppm.^[B]

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 380 (14.49), 654 (6.04), 714 (17.47) nm.

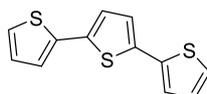
MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3746.2979 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 3746.3047 $[\text{M}]^{+}$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 579.5, 666.3, 691.4, 720.3, 744.4, 763.7, 791.6, 823.5, 899.6, 1053.9, 1077.1, 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1177.4, 1250.6, 1327.8, 1349.0, 1377.9, 1427.1, 1465.6, 1540.9, 1578.5 (m, arom. Ringschwingung), 1606.5, 1667.2 (m, C=N_{Valenz}), 2850.3, 2918.7, 3066.3 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{232}\text{H}_{336}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Zn}$ berechnet: C 74.29, H 9.03, N 2.99, S 6.84
gefunden: C 73.83, H 9.17, N 3.06, S 6.56.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

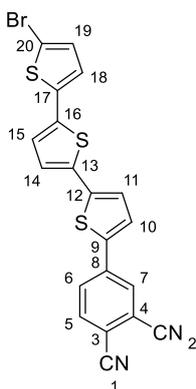
2,2':5',2''-Terthiophen (153)



Zur Synthese der Verbindung **153** wurden 2.00 g (8.27 mmol) **152** sowie 2.30 g (18.1 mmol) Thiophen-2-boronsäure (**74a**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 478 mg (414 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie eine Lösung von 3.43 g (24.8 mmol) K_2CO_3 in 4 ml dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy) gereinigt, woraufhin 453 mg (1.64 mmol, 40 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.01\text{-}7.04$ (m, 2 H, ArH), 7.08 (s, 2 H, ArH), $7.17\text{-}7.18$ (m, 2 H, ArH), $7.21\text{-}7.23$ (m, 2 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 93.7 °C - 97.1 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[386] überein.

4-(5''-Brom-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)phthalonitril (70c)


Zur Synthese der Verbindung **70c** wurden 307 mg (827 μmol) **70b** sowie 127 mg (993 μmol) Thiophen-2-boronsäure (**74a**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 48.5 mg (42.0 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie eine Lösung von 172 mg (1.25 mmol) K_2CO_3 in 4 ml dest. H_2O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Cy = 1 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 228 mg (609 μmol , 65 %) eines orangenen Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 374.00 ($[\text{M}]^{+}$, 100), gefunden 373.89 ($[\text{M}]^{+}$, 100).

Dieser wurde anschließend in THF gelöst und bei 0 °C 86.0 mg (487 μmol) NBS zugegeben. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert, woraufhin 145 mg (321 μmol , 53 %) eines orangenen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

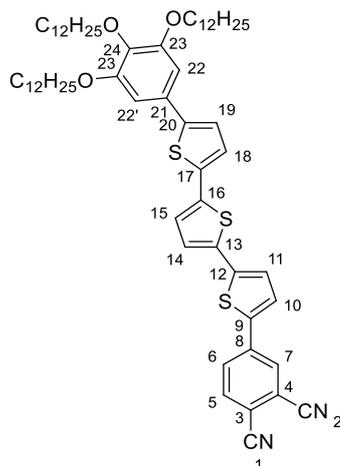
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 7.08 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.10 (d, 3J = 3.9 Hz, 1 H, H-11), 7.19 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-14), 7.29 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-15), 7.36 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-18), 7.71 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-19), 7.96 (dd, 3J = 8.3 Hz; 5J = 0.4 Hz, 1 H, H-5), 8.05 (dd, 3J = 8.3 Hz; 4J = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 8.31 (dd, 4J = 1.9 Hz; 5J = 0.4 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ = 111.9 (C_q , C-20), 113.9 (C_q , C-3), 115.9 (C_q , C-2), 116.1, 117.4 (C_q , C-1/4), 125.2 (C_t , C-19), 125.8 (C_t , C-15), 126.2 (C_t , C-11), 126.3 (C_t , C-14), 128.9 (C_t , C-10), 129.6 (C_t , C-6), 130.4 (C_t , C-7), 132.0 (C_t , C-18), 135.0 (C_t , C-5), 136.3 (C_q , C-13), 136.9 (C_q , C-16), 139.0 (C_q , C-17), 139.3(9), 139.4(1) (C_q , C-8/9), 140.4 (C_q , C-12) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 451.91 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 451.88 (87, $[\text{M}]^{+}$).

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 451.9106 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 451.9102 (93, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 253.2 °C – 256.4 °C.

4-(5''-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)phthalonitril (69d)


Zur Synthese der Verbindung **69d** wurden 632 mg (936 μmol) **71** sowie 140 mg (309 μmol) **70c** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 11.4 mg (15.6 μmol) Pd(dppf)Cl₂ sowie eine Lösung von 64.1 mg (464 μmol) K₂CO₃ in 4 ml dest. H₂O zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 286 mg (285 μmol , 92 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃) 1.27-1.39 (m, 48 H, CH₂), 1.46-1.53 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.73-1.78 (m, 2 H, C²⁴OCH₂CH₂), 1.83 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²³OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²⁴OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C²³OCH₂), 6.77 (s, 2 H, H-22/22'), 7.11 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-15), 7.14 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-18/19), 7.15 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-18/19), 7.17 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-14), 7.19 (d, ³J = 3.9 Hz, H-11), 7.41 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.76 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, H-5), 7.84 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz; 1 H, H-6), 7.94 (d, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, H-7) ppm.

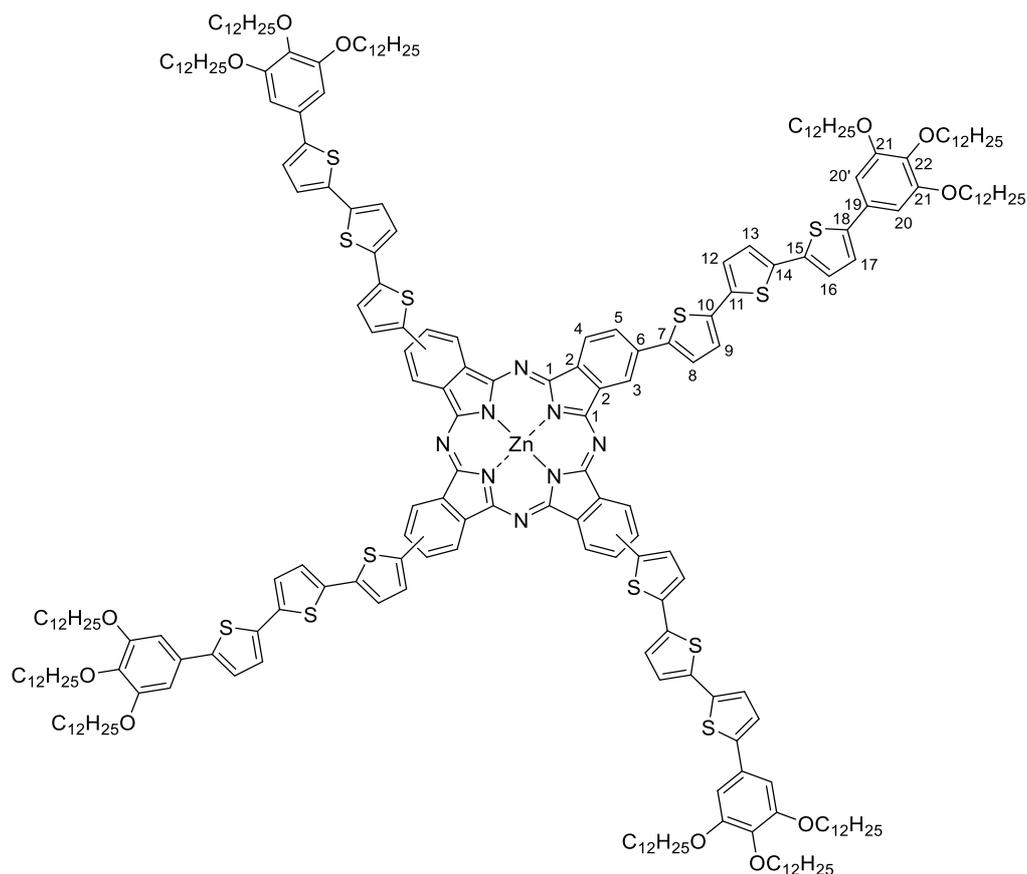
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (C_p, CH₂CH₃), 22.8 (C_s, CH₂), 26.2(5), 26.2(8) (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.5(2) (C_s, C²³OCH₂CH₂), 29.5(4), 29.6, 29.7(8), 29.8(0), 29.8(2), 29.8(5), 29.8(6), 29.8(9), 29.9(1) (C_s, CH₂), 30.5 (C_s, C²⁴OCH₂CH₂), 32.0(7), 32.0(9) (C_s, CH₂), 69.4 (C_s, C²³OCH₂), 73.7 (C_s, C²⁴OCH₂), 104.8 (C_t, C-22/22'), 113.0 (C_q, C-3), 115.3 (C_q, C-2), 115.6 (C_q, C-4), 116.9 (C_q, C-1), 123.7 (C_t, C-18/19), 124.3 (C_t, C-15), 125.1 (C_t, C-11), 125.1 (C_t, C-18/19), 127.6 (C_t, C-10), 128.9 (C_t, C-6), 129.1 (C_q, C-24), 129.6 (C_t, C-7), 134.2 (C_t, C-5), 134.6 (C_q, C-13), 135.4 (C_q, C-17), 137.7 (C_q, C-9), 138.1 (C_q, C-16), 138.6 (C_q, C-24), 139.1 (C_q, C-8), 140.8 (C_q, C-12), 144.5 (C_q, C-20), 153.6 (C_q, C-23) ppm.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 1002.58 (100, [M]⁺⁺), gefunden: 1002.56 (100, [M]⁺⁺).

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 1002.5795 [M]⁺⁺, gefunden: 1002.5796 [M]⁺⁺.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 520.7, 722.2, 750.2, 764.6, 790.7, 896.7, 1117.6 (s, C-O-C_{Valenz}), 1240.0, 1263.2, 1327.8, 1379.8, 1428.0, 1441.53, 1456.9, 1486.9, 1591.0 (m, arom. Ringschwingung), 1716.3, 2226.4 (s, CN_{Valenz}), 2850.3, 2918.7, 3065.3 (s, CH_{Valenz}).
 Schmelzpunkt: 103.2 °C - 104.1 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis(5''-(3,4,5)tris(dodecyloxy)-phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)zinkphthalocyanin (S13)



Zur Synthese des Phthalocyanins **S13** wurden 132 mg (132 μ mol) **69d**, 23.1 mg (106 μ mol) Zn(OAc)₂·2(H₂O) sowie drei Tropfen DBU in DMAE gelöst und für 24 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 5 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC und zweimaliger Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 37.0 mg (9.10 μ mol, 27 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 378 K): δ = 0.89 (bs, 36 H, CH₃), 1.30 (bs, 192 H, CH₂), 1.50 (bs, 24 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.79 (bs, 24 H, OCH₂CH₂), 4.00 (bs, 24 H, OCH₂), 6.77 (bs, 8 H, H-20/20'), 7.08 (bs, 24 H, H-8/9/12/13/16/17), 7.83 (bs, 4 H, H-5), 8.80 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.2, 26.7, 29.9, 30.0, 30.3, 31.0, 32.4 (C_s, CH₂), 69.4 (C_s, O²¹CH₂), 73.8 (C_s, O²²CH₂), 104.2 (C_t, C-20/20'), 118.8, 120.0 (C_t, C-3/4),

124.0, 124.5, 125.2, 126.9, 129.0, 129.3, 133.1, 135.4, 135.6, 137.4, 138.4, 139.8140.6, 144.1 (C_i/C_q, C-6/7/8/9/10/11//12/13/14/15/16/17/18/19), 152.8 (C_q, C-1), 153.8 (C_q, C-22) ppm.^[B]

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 4076.26 (100, [M+2]⁺), gefunden: 4076.65 (100, [M+2]⁺).

MALDI-HRMS, m/z : berechnet: 4074.2488 [M]⁺, gefunden: 4074.2443 [M]⁺.

UV-Vis (THF), λ max, (ε/10⁴): 418 (15.43), 658 (3.58), 717 (6.71) nm.

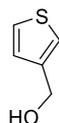
FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 721.2, 749.2, 785.9, 821.5, 1113.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1235.2, 1259.3, 1275.7, 1345.1, 1378.9, 1426.1, 1463.7, 1517.7, 1577.5 (m, aromat. Ringschwingung), 2850.3, 2918.7, 3064.3 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₂₄₈H₃₄₄N₈O₁₂S₁₂Zn berechnet: C 73.01, H 8.50, N 2.75, S 9.43
gefunden: C 72.37, H 8.38, N 2.69, S 8.90.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

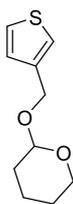
10.12 Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S14

Thiophen-3-ylmethanol (**155**)



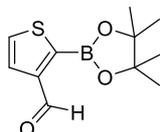
Die Verbindung **155** wurde in Anlehnung an die Literatur^[322] synthetisiert. Hierzu wurden 4.90 g (43.7 mmol) Thiophen-3-carboxyaldehyd (**154**) sowie 850 mg (22.4 mmol) LiAlH₄ unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 ml dest. H₂O zugegeben und der pH-Wert mittels 1 M HCl auf pH = 1 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 4.73 g (41.4 mmol, 95 %) eines orangenen Öls erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.70-4.71 (m, 1 H, ArCH₂), 7.10 (dd, ³J = 4.9 Hz; ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, ArH), 7.22-7.24 (m, 1 H, ArH), 7.32 (dd, ³J = 4.9 Hz; ⁴J = 3.0 Hz, 1 H, ArH).

2-(Thiophen-3-ylmethoxy)tetrahydro-2H-pyran (156)


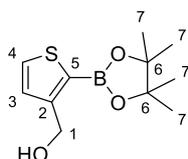
Die Verbindung **156** wurde ähnlich zur Literatur^[125] synthetisiert. Hierzu wurden 2.00 g (17.5 mmol) **155**, 3.17 ml (35.1 mmol, 2.95 g) 3,4-Dihydro-2H-pyran sowie 439 mg (1.75 mmol) PPTS unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 50 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben und die organische Phase anschließend mit dest. H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 3.24 g (16.4 mmol) eines braunen Öls erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 1.48-1.86 (m, 6 H OCH₂CH₂CH₂), 3.46-3.51 (m, 1 H, OCHCH₂), 3.81-3.87 (m, 1 H, OCHCH₂), 4.48-4.51 (m, 1 H, ArCH₂), 4.68 (t, ³J = 3.49 Hz, 1 H, OCH), 4.69-4.72 (m, 1 H, ArCH₂), 7.10 (dd, ³J = 5.0 Hz; ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, ArH), 7.33-7.34 (m, 1 H, ArH), 7.43 (dd, ³J = 5.0 Hz; ⁴J = 2.9 Hz, 1 H, ArH) ppm.

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-3-carbaldehyd (163)


Zur Synthese der Verbindung **163** wurden 832 mg (5.33 mmol) der gekauften Verbindung **161** in Diethylether gelöst. Anschließend wurden 694 mg (5.87 mmol) Pinakol zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurden 1.23 g (5.17 mmol, 97 %) eines gelblichen Öls erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 1.40 (s, 12 H, CH₃), 7.62 (dd, ³J = 4.9 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, ArH), 7.86 (dd, ³J = 4.9 Hz; ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, ArH), 10.38 (dd, ⁴J = 0.9 Hz; ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, CHO) ppm.

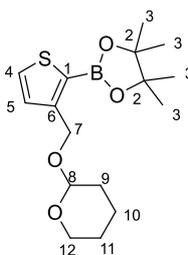
(2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-3-yl)-methanol (164)


Zur Synthese der Verbindung **164** wurden 2.39 g (10.0 mmol) **163** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 418 mg (11.0 mmol) NaBH₄ zugegeben und die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben und das Gemisch mit DCM extrahiert und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 1.91 g (7.96 mmol, 79 %) eines beigen Feststoffs erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.35 (s, 12 H, H-7), 3.18 (m, 1 H, OH), 4.73 (m, 2 H, H-1), 7.14 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H-3), 7.56 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 24.9 (C_p, C-7), 60.4 (C_s, C-1), 84.9 (C_q, C-6), 130.1 (C_t, C-3), 132.4 (C_t, C-4), 154.1 (C_q, C-2) ppm.

Das Signal des Kohlenstoffatoms „5“ konnte im ¹³C-Spektrum nicht detektiert werden.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (165)


Zur Synthese der Verbindung **165** wurden 1.91 g (7.96 mmol) **164**, 200 mg (796 μmol) PPTS, sowie 1.44 ml (15.9 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde gesättigte NaHCO₃-Lösung sowie dest. H₂O zugegeben, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 1.84 g (5.67 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

Die Verbindung **165** wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.33 (s, 12 H, H-3), 1.48-1.60 (m, 6 H, H-9/10/11), 3.44-3.54 (m, 1 H, H-12), 3.89-3.94 (m, 1 H, H-12), 4.71 (d, ²J = 12.0 Hz, 1 H, H-7), 4.72 (t, ³J = 3.4 Hz,

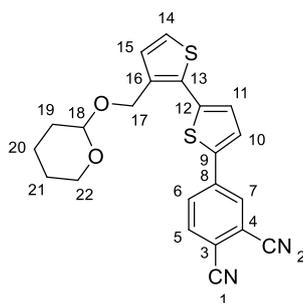
1 H, H-8), 4.90 (d, $^3J = 12.0$ Hz, 1 H, H-7), 7.26 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1 H, H-2), 7.55 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 20.0$ (C_s , C-9/10/11), 25.1 (C_p , C-3), 26.3, 31.4 (C_s , C-9/10/11), 62.1 (C_s , C-12), 64.6 (C_s , C-7), 84.6 (C_q , C-2), 98.7 (C_t , C-8), 130.8 (C_t , C-5), 132.7 (C_t , C-4), 150.3 (C_q , C-6) ppm.

Das Signal des Kohlenstoffatoms „1“ konnte im ^{13}C -Spektrum nicht detektiert werden.

Schmelzpunkt: 49.3 °C.

4-(3'-(((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phthalonitril (**160**)



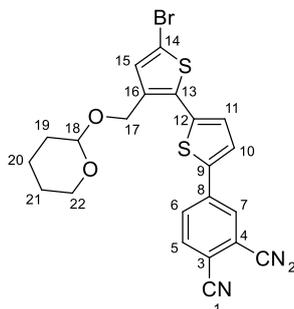
Zur Synthese der Verbindung **160** wurden 411 mg (1.27 mmol) **165** sowie 184 mg (635 μmol) **70a** in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 35.0 mg (47.9 μmol) Pd(dppf)Cl₂ sowie 133 mg (906 μmol) K₂CO₃, gelöst in 3 ml H₂O, zugegeben und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 4 (v/v)) gereinigt, woraufhin 124 mg (305 μmol , 48 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

^1H -NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.54$ -1.88 (m, 6 H, H-19/20/21), 3.48-3.54 (m, 1 H, H-22), 3.83-3.87 (m, 1 H, H-22), 4.61 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1 H, H-17), 4.73 (t, $^3J = 3.5$ Hz, 1 H, H-18), 4.82 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1 H, H-17), 7.18 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H, H-14), 7.29 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1 H, H-11), 7.31 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H, H-15), 7.50 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1 H, H-10), 7.81 (dd, $^3J = 8.3$ Hz; $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-5), 7.91 (dd, $^3J = 8.3$ Hz; $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-6), 8.02 (dd, $^4J = 1.9$ Hz; $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 19.8$, 25.9, 31.0 (C_s , C-19/20/21), 62.6 (C_s , C-22), 63.0 (C_s , C-17), 98.5 (C_t , C-18), 113.5 (C_q , C-3), 115.8 (C_q , C-2), 116.1, 117.0 (C_q , C-1/4), 125.4 (C_t , C-15), 127.7 (C_t , C-10), 128.3 (C_t , C-11), 129.5 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-7), 131.1 (C_t , C-14), 133.1 (C_q , C-13), 134.5 (C_t , C-5), 137.0 (C_q , C-16), 139.3 (C_q , C-12), 139.4 (C_q , C-8), 139.8 (C_q , C-9) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 406.0804 (100, [M]⁺), gefunden: 406.0798 (100, [M]⁺).

Schmelzpunkt: 122.9 °C - 124.5 °C.

4-(5'-Bromo-3'-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-phthalonitril (166)


Zur Synthese der Verbindung **166** wurden 500 mg (1.23 mmol) **160** in THF gelöst. Bei 0 °C wurden portionsweise 241 mg (1.35 mmol) NBS zugegeben und für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 5 (v/v)) gereinigt, woraufhin 522 mg (1.08 mmol, 87 %) eines orangenen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

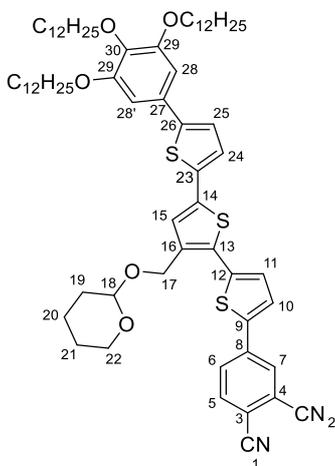
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 1.49-1.93 (m, 6 H, H-19/20/21), 3.45-3.50 (m, 1 H, H-22), 3.79-3.85 (m, 1 H, H-22), 4.56 (d, ³J = 12.4 Hz, 1 H, H-17), 4.72 (t, ³J = 3.3 Hz, 1 H, H-18), 4.76 (d, ³J = 12.4 Hz, 1 H, H-17), 7.22 (s, 1 H, H-15), 7.31 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.72 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-11), 7.95 (d, ³J = 8.3 Hz 1 H, H-5), 8.06 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 8.31 (d, ³J = 1.7 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 19.9, 26.3, 31.2 (C_s, C-19/20/21), 62.2 (C_s, C-17), 62.9 (C_s, C-17), 98.5 (C_s, C-18), 111.9 (C_q, C-14), 114.2 (C_q, C-3), 115.9 (C_q, C-2), 116.1, 117.4 (C_q, C-1/4), 128.5, 129.1 (C_t, C-10/11), 129.9 (C_t, C-6), 130.6 (C_t, C-7), 134.1 (C_t, C-15), 134.5 (C_q, C-13), 137.7 (C_q, C-12), 138.5 (C_q, C-16), 139.3 (C_q, C-8), 141.2 (C_q, C-9) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 483.9909 (100, [M]⁺), gefunden: 483.9920 (99, [M]⁺).

Schmelzpunkt: 141.2 °C - 142.1 °C.

4-(3'-(((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-5''-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)phthalonitril (167)



Zur Synthese der Verbindung **167** wurden 566 mg (748 μmol) der Boronsäure **79** sowie 166 mg (340 μmol) **166** in trockenem THF vorgelegt. Nach 30-minütigem Entgasen wurden 93.9 mg (679 μmol) K_2CO_3 gelöst in dest. H_2O sowie 12.5 mg (17.0 μmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 5 (v/v)) gereinigt, woraufhin 202 mg (181 μmol , 53 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.86-0.89 (m, 9 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.45-1.53 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67-1.88 (m, 12 H, H-19/20/21/ OCH_2CH_2), 3.52-3.57 (m, 1 H, H-22), 3.87-3.92 (m, 1 H, H-22), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{C}^{30}\text{OCH}_2$), 4.03 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{C}^{29}\text{OCH}_2$), 4.61 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1 H, H-17), 4.78 (m, 1 H, H-18), 4.82 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1 H, H-17), 6.79 (s, 2 H, H-28/28'), 7.19 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H, H-24), 7.20 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H, H-25), 7.27 (s, 1 H, H-15), 7.32 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H, H-11), 7.51 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H, H-10), 7.82 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-5), 7.92 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-6), 8.03 (dd, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 19.8, 23.1 (C_s , CH_2), 25.9, 26.5 (C_s , C-19/20/21), 29.7(8), 29.8(2), 30.0, 30.0(5), 30.1(2), 30.2 (C_s , CH_2), 31.0 (C_s , C-19/20/21), 32.3 (C_s , CH_2), 25.9, 26.5, 31.0 (C_s , C-9/10/11), 29.8 (C_s , $\text{C}^{29}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.7 (C_s , $\text{C}^{30}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 62.6 (C_s , C-22), 63.1 (C_s , C-17), 69.5 (C_s , $\text{C}^{29}\text{OCH}_2$), 73.9 (C_s , $\text{C}^{30}\text{OCH}_2$), 98.5 (C_t , C-18), 104.5 (C_t , C-28/28'), 113.5 (C_q , C-3), 115.8 (C_q , C-2), 116.1 (C_q , C-4), 117.0 (C_q , C-1), 124.0 (C_t , C-24), 125.5 (C_t , C-25), 127.0 (C_t , C-15), 127.8 (C_t , C-10), 128.2 (C_t , C-11), 129.3 (C_q , C-27), 129.5 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-7), 131.4 (C_q , C-13), 134.5 (C_t , C-5), 135.5 (C_q , C-23), 136.9 (C_q ,

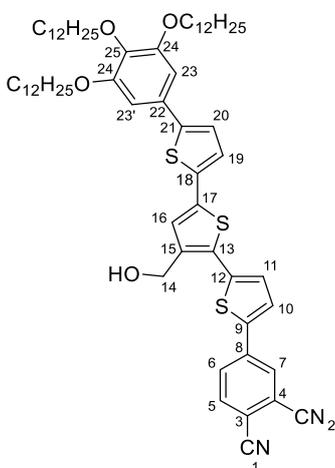
C-14), 137.9 (C_q, C-16), 138.6 (C_q, C-30), 139.0 (C_q, C-12), 139.3 (C_q, C-8), 139.8 (C_q, C-9), 144.7 (C_q, C-26), 153.9 (C_q, C-29) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1116.6476 (100, [M]⁺⁺), gefunden: 1116.6478 (100, [M]⁺⁺).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 520.7, 720.3, 788.7, 812.8, 832.1, 900.6, 1034.6, 1076.1, 1121.4 (s, C-O-C_{Valenz}), 1246.8, 1352.8, 1383.7, 1429.0, 1463.7, 1487.8, 1504.2, 1555.3, 1579.4, 1592.9 (m, arom. Ringschwingung), 2225.5 (s, CN_{Valenz}), 2849.3, 2917.8, 3065.4 (s, CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 72.2 °C - 72.9 °C.

4-(3'-(Hydroxymethyl)-5''-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)phthalonitril (172)



Zur Synthese der Verbindung **172** wurden 95.0 mg (85.0 μ mol) **167** sowie 8.08 mg (42.5 μ mol) *p*-TsOH in einer Mischung aus Methanol und THF gelöst. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch mit DCM extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 3 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 80.0 mg (77.4 μ mol, 91 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.38 (m, 48 H, CH₂), 1.40-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C²⁵OCH₂CH₂), 1.82 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²⁴OCH₂CH₂), 1.94 (t, ³J = 5.6 Hz, 2 H, OH), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²⁴OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C²⁴OCH₂), 4.79 (d, ³J = 5.0 Hz, 2 H, H-14), 6.79 (s, 2 H, H-23/23''), 7.18 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-19), 7.19 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-20), 7.28 (s, 1 H, H-16), 7.31 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-11), 7.51 (d, ³J = 3.9 Hz, 1 H, H-10), 7.82 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁵J = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.92 (dd, ³J = 8.3 Hz; ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 8.04 (dd, ⁴J = 1.9 Hz; ⁵J = 0.5 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.8 (C_s, C²⁴OCH₂CH₂), 29.8, 30.0, 30.0(6), 30.1(0), 30.1(2), 30.1(5), 30.1(6) (C_s, CH₂), 30.7 (C_s,

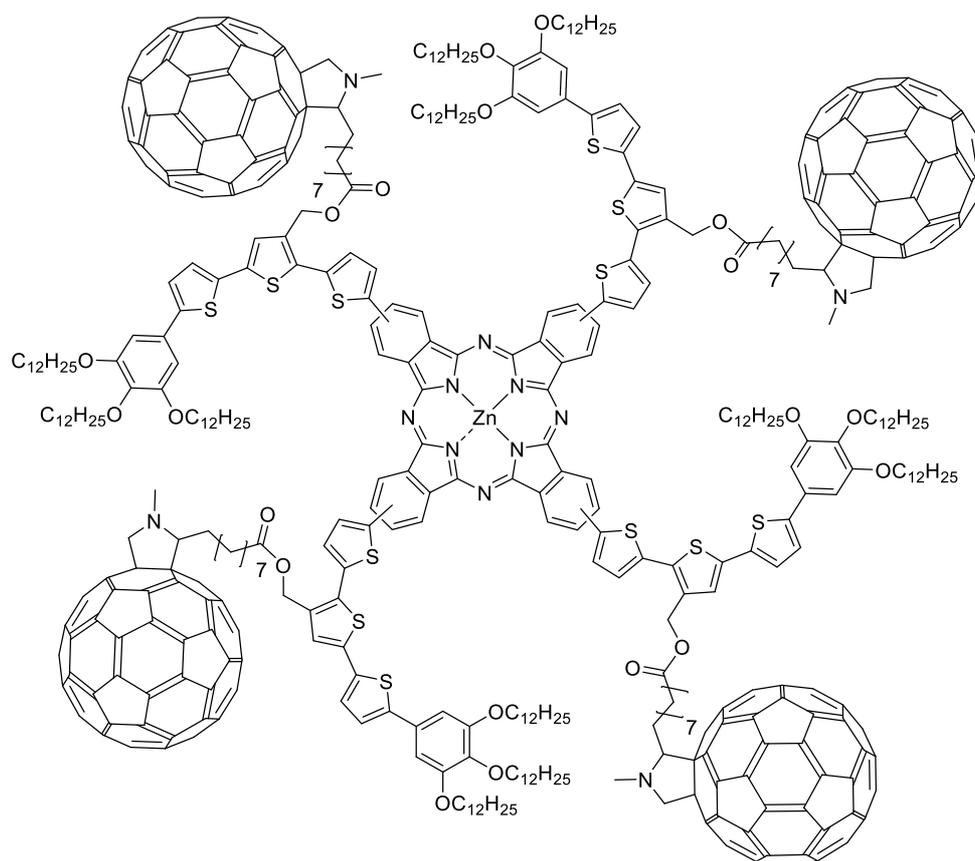
$C^{25}OCH_2CH_2$, 32.3 (C_s , CH_2), 59.4 (C_s , C-14), 69.5 (C_s , $C^{24}OCH_2$), 73.9 (C_s , $C^{25}OCH_2$), 104.5 (C_t , C-23/23'), 113.5 (C_q , C-3), 115.8 (C_q , C-2), 116.0 (C_q , C-4), 117.0 (C_q , C-1), 124.0 (C_t , C-19), 125.5 (C_t , C-20), 126.3 (C_t , C-16), 128.1 (C_t , C-11), 128.8 (C_t , C-10), 129.3 (C_q , C-22), 129.5 (C_t , C-6), 130.1 (C_t , C-7), 130.9 (C_q , C-13), 134.5 (C_t , C-5), 135.4 (C_q , C-18), 137.1 (C_q , C-17), 138.6 (C_q , C-25), 138.8 (C_q , C-12), 139.2 (C_q , C-8), 139.7 (C_q , C-9), 140.3 (C_q , C-15), 144.8 (C_q , C-21), 153.9 (C_q , C-24) ppm.

ESI-HRMS, m/z: berechnet: 1055.57984 $[M+Na]^+$, gefunden: 1055.58025 $[M+Na]^+$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 522.6, 720.3, 790.7, 1076.1, 1116.6 (s, C-O-C_{Valenz}), 1243.9, 1344.1, 1380.8, 1430.0, 1461.8, 1487.8, 1591.0 (m, C=N_{Valenz}), 2227.4 (s, CN_{Valenz}), 2850.3, 2918.7 (m, CH_{Valenz}), 3337.2 (b, OH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 155.3 °C.

Verbindung S14



Zur Synthese der Verbindung **76** wurden 167 mg (161 μ mol) **172** sowie 14.2 mg (64.7 μ mol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ in DMAE gelöst und für zwölf Stunden auf 135 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : THF = 10 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt,

woraufhin 110 mg (26.1 μmol , 65 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

MALDI-HRMS, m/z : berechnet: 4194.2911 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 4194.2911 $[\text{M}]^{+}$.

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 413 (12.40), 646 (1.68), 715 (3.32) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 505.3, 518.8, 535.2, 545.8, 559.3, 575.6, 592.0, 633.5, 648.0, 663.4, 680.7, 720.3, 747.3, 764.6, 791.6, 821.5, 891.6, 1070.3, 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1240.0, 1341.3, 1377.9, 1426.1, 1462.7, 1520.6, 1577.5 (m, arom. Ringschwingung), 1652.7, 1667.2 (m, C=N_{Valenz}), 2850.3, 2918.7 (s, CH_{Valenz}), 3372.9 (b, OH_{Valenz}).

Im nächsten Schritt wurden 50.0 mg (11.9 μmol) dieser Verbindung **76** sowie 55.6 mg (59.5 μmol) **F1**, 41.0 μL (262 μmol , 33.1 mg) DIC und 35.1 mg (119 μmol) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst und für 30 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : THF = 1 : 1 (v/v)) sowie mittels zweimaliger GPC und Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 32.0 mg (4.45 μmol , 37 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 398 K): δ = 0.88 (bs, 36 H, CH₃1.32-1.90 (m, 288 H, CH₂), 2.01-2.17 (bs, 8 H), 2.35 (bs, 8 H), 2.57 (bs, 12 H, NCH₃), 3.69 (bs, 4 H, NCH₂/NCH), 4.02 (bs, 28 H, OCH₂/NCH₂/NCH), 4.79 (bs, 4 H, NCH₂/NCH), 5.19 (bs, 8 H, ArCH₂), 6.79 (bs, 8 H, arom. H), 7.11 (bs, 20 H, arom. H), 7.44 (bs, 4 H, arom. H) 7.96 (bs, 8 H, arom. H) ppm.

Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnten die einzelnen Protonen nicht individuell zugeordnet werden.

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ = 14.6 (C_p, CH₃), 27.3, 30.5, 30.8, 33.0, 38.2 (C_s, CH₂), 46.5 (C_p, NCH₃), 70.0, 73.8 (OCH₂), 105.4 (C_t, arom. C), 125.9, 129.7, 135.8, 139.8, 140.7, 142.9, 146.2, 146.9, 154.6, 158.4 (C_{v/q}, arom./olefin. C/C₅₈), 173.3 (C_q, COO) ppm.

Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit Kryoprobenkopf konnten vor allem einige quartäre bzw. tertiäre Signale des ¹³C-NMR-Spektrums, insbesondere des Phthalocyaninkerns, nicht detektiert werden. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere tertiären und quartären Kohlenstoffatome, nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere sowie insbesondere der vier zusätzlichen Fullereneinheiten.^[54, 143]

Dennoch beweist vor allem die Vielzahl der breiten Signale im Bereich bis 158.4 ppm des Fullerenes sowie das charakteristische Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Estergruppe bei 173.3 ppm eindeutig die Anwesenheit des Produkts.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 7862.95567 [100, M+8]⁻, gefunden: 7862.93547 [100, M+8]⁻.

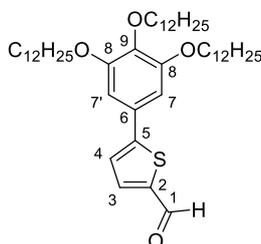
UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 257 (38.96), 328 (17.01), 405 (13.22), 671 (2.37), 725 (3.69) nm.
 FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 524.5, 792.6, 1109.8 (s, C-O-C_{Valenz}), 1239.0, 1341.3, 1427.1, 1459.9, 1574.7 (m, C=N_{Valenz}), 1735.6 (s, C=O_{Valenz}, Ester), 2850.3, 2919.7 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₅₄₀H₄₃₆N₁₂O₂₀S₁₂Zn berechnet: : C 82.48, H 5.59, N 2.14, S 4.89
 gefunden: C 77.80, H 5.76, N 2.39, S 4.72.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.13 Synthese der Sterne mit Oligo(thiophen)ethenylarmen S15-S17

5-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-carbaldehyd (85a)



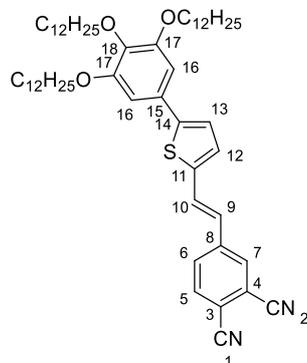
Zur Synthese der Verbindung **85a** wurden 716 mg (1.06 mmol) der Boronsäure **71** sowie 126 ml (1.06 μmol , 203 mg) des Aldehyds **86a** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 7.76 mg (10.6 μmol) Pd(dppf)Cl₂ sowie 220 mg K₂CO₃, gelöst in 4 ml dest. H₂O, zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H₂O sowie DCM zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 2 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC aufgereinigt, woraufhin 329 mg (443 μmol , 42 %) eines beigen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, CH₃), 1.27-1.35 (m, 48 H, CH₂), 1.42-1.51 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quⁱl^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C⁹OCH₂CH₂), 1.82 (quⁱl^[C], ³J = 7.1 Hz, 4 H, C⁸OCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C⁹OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C⁸OCH₂), 6.86 (s, 2 H, H-7/7'), 7.35 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-4), 7.73 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-3), 9.85 (s, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.4 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.8(0) (C_s, CH₂), 29.7(7) (C_s, C⁸OCH₂CH₂), 29.9(8), 30.0(4), 30.0(6), 30.1(1), 30.1(3), 30.2, (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C⁹OCH₂CH₂), 32.3 (C_s, CH₂) 69.6 (C_s, C⁹OCH₂), 73.9 (C_s, C⁸OCH₂), 105.2 (C_t, C-7/7'), 124.2 (C_t, C-4), 128.5 (C_q, C-6), 137.9 (C_t, C-3), 139.8 (C_q, C-9), 142.4 (C_q, C-2), 154.0 (C_q, C-8), 154.8 (C_q, C-5), 183.1 (C_q, C-1) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 740.5772 (100, [M]⁺), gefunden: 740.5789 (100, [M]⁺).
 Schmelzpunkt: 40.8 °C.

(E)-4-(2-(5-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)vinyl)phthalonitril (84a)



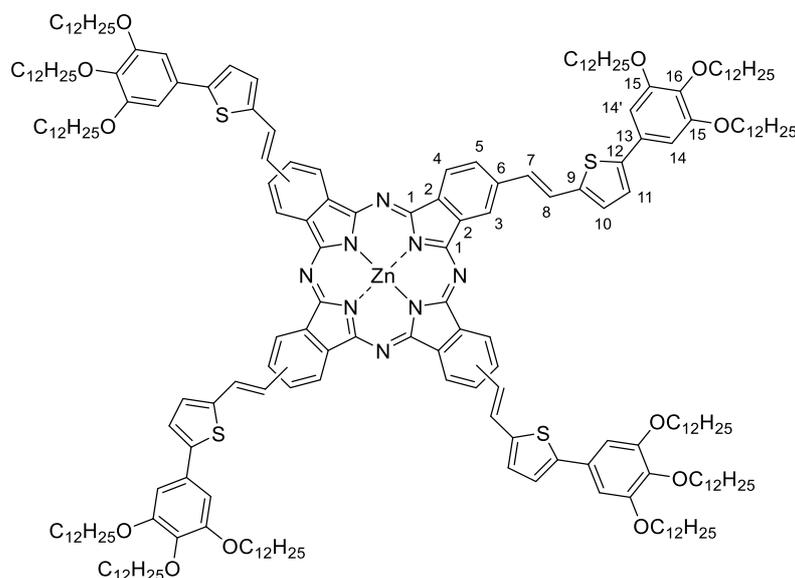
Zur Synthese der Verbindung **84a** wurden 298 mg (402 μ mol) **85a** sowie 112 mg (402 μ mol) **51** in trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 67.9 mg (605 μ mol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 2 : 1 (v/v)) gereinigt. Zur Isomerisierung wurde das Produkt sowie eine Spatelspitze Iod unter Stickstoffatmosphäre in Toluol gelöst und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde Thiosulfatlösung zugegeben und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 105 mg (128 μ mol, 40 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.39 (m, 48 H, CH₂), 1.45-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quiⁱ[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C¹⁸OCH₂CH₂), 1.82 (quiⁱ[C], ³J = 7.1 Hz, 4 H, C¹⁷OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C¹⁸OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C¹⁷OCH₂), 6.86 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.18 (t, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-12), 7.21 (t, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-13), 7.41 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-10), 7.76 (m, 2 H, H-5/6), 7.86 (m, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(8), 29.8(0) (C_s, CH₂), 30.0 (C_s, C¹⁷OCH₂CH₂), 30.0(5), 30.0(7), 30.1(1), 30.1(4), 30.2 (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C¹⁸OCH₂CH₂), 32.2, 32.3 (C_s, CH₂), 69.5 (C_s, C¹⁷OCH₂), 73.9 (C_s, C¹⁸OCH₂), 104.8 (C_t, C-16/16'), 113.2 (C_q, C-3), 116.02 (C_q, C-2), 116.3, 116.7 (C_q, C-1/4), 123.6 (C_t, C-9), 124.0 (C_t, C-13), 128.0 (C_t, C-10), 129.1 (C_q, C-15), 130.3 (C_t, C-2), 130.9 (C_t, C-12), 131.0 (C_t, C-7), 134.2 (C_t, C-5), 139.0 (C_q, C-18), 140.2 (C_q, C-11), 142.9 (C_q, C-8), 146.7 (C_q, C-14), 153.9 (C_q, C-17) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 864.6197 (100, $[M]^{+}$), gefunden: 864.6198 (100, $[M]^{+}$).
 FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 523.6, 621.0, 719.3, 791.6, 814.8, 857.2, 899.6, 950.7 (s, *E*-Doppelbindung), 994.1, 1037.5, 1073.2, 1119.5 (s, C-O-C_{Valenz}), 1238.1, 1334.5, 1358.6, 1384.6, 1427.1, 1448.3, 1466.6, 1505.2, 1531.2, 1586.2 (m, aromat. Ringschwingung), 1619.9, 2227.4 (s, CN_{Valenz}), 2848.4, 2916.8, 2954.4 (s, CH_{Valenz}), 3066.3 (w, aromat. CH_{Valenz}).
 Schmelzpunkt: 80.9 °C - 82.4 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((*E*)-2-(5-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)vinyl)zinkphthalocyanin (S15)



Zur Synthese der Verbindung **S15** wurden 500 mg (578 μmol) **84a** sowie 53.0 mg (289 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ unter Stickstoffatmosphäre in 7 ml DMAE gelöst und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : THF = 5 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC und Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 40 mg (11.3 μmol , 8 %) eines tiefgrünen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8): δ = 0.90-0.93 (m, 36 H, CH_3), 1.33-1.49 (m, 192 H, CH_2), 1.62 (bs, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.80-1.83 (m, 8 H, $\text{O}^{16}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.90 (bs, 16 H, $\text{O}^{15}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.04 (m, 8 H, O^{16}CH_2), 4.08-4.11 (m, 16 H, O^{15}CH_2), 6.94-6.98 (m, 8 H, -14/14'), 7.27-7.36 (m, 8 H, H-7/8/10/11), 7.43-7.55 (m, 4 H, H-7/8/10/11), 7.79-7.86 (m, 8 H, H-7/8/10/11), 8.04-8.15 (m, 4 H, H-5), 8.77-8.96 (n, 8 H, H-3/4) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF- d_8): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 27.2 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.3, 30.5(6) (C_s , CH_2), 30.5(1) (C_s , $\text{C}^{15}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.6, 30.7, 30.8 (C_s , CH_2), 31.4 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.8 (C_s , CH_2), 69.6 (C_s , $\text{C}^{15}\text{OCH}_2$), 73.7 (C_s , $\text{C}^{16}\text{OCH}_2$), 104.9, 105.1 (C_t , C-14/14'), 120.9 (C_t , C-3), 123.1 (C_t , C-4), 123.8, 124.1 (C_t , C-7/8/10/11), 127.1, 127.3 (C_t , C-5), 129.0, 129.3, 129.4 (C_t , C-7/8/10/11), 130.2, 137.2, 137.6, 138.9 (C_q , C-

2/6/9/12/13), 139.4 (C_q, C-16), 139.6, 143.2, 144.7 (C_q, C-2/6/9/12/13), 153.2 (C_q, C-1), 154.4 (C_q, C-15) ppm.^[B]

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3522.4097 [M]⁺, gefunden: 3522.4193 [M]⁺.

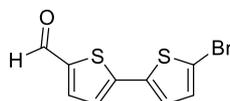
UV-Vis (THF), λ max, (ε/10⁴): 370 (13.76), 647 (5.76), 720 (26.78) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 578.5, 654.72, 684.6, 743.4, 757.9, 786.8, 813.8, 938.2 (m, E-Doppelbindung), 1049.1, 1113.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1167.7, 1237.1, 1340.3, 1379.8, 1426.1, 1453.1, 1502.3, 1577.5, 1598.7, (m, aromat. Ringschwingung), 2850.3, 2919.7 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₂₂₄H₃₃₆N₈O₁₂S₄Zn·H₂O berechnet: C 75.90, H 9.61, N 3.16, S 3.62 gefunden: C 76.29, H 9.60, N 3.18, S 3.64.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

5'-Brom-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (86b)

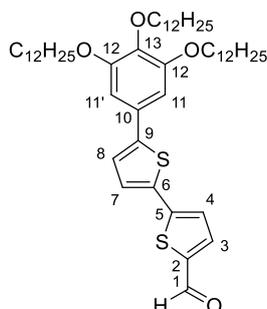


Zur Synthese der Verbindung **86b** wurden 2.80 g (14.4 mmol) **173** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden portionsweise 3.08 g (17.3 mmol) NBS zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 1 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 3.46 g (12.7 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.07 (t, ³J = 4.0 Hz, 1 H, ArH), 7.14 (t, ³J = 3.9 Hz, 1 H, ArH), 7.23 (t, ³J = 3.9 Hz, 1 H, ArH), 7.68 (t, ³J = 4.0 Hz, 1 H, ArH), 9.85 (s, 1 H, CHO) ppm.

Schmelzpunkt: 272.3 °C - 274.9 °C.

5'-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (85b)



Zur Synthese der Verbindung **85b** wurden 2.20 g (3.26 mmol) der Boronsäure **71** sowie 594 mg (2.17 mmol) **86b** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach

20-minütigem Entgasen wurden 79.3 mg (108 μmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ sowie 600 mg (4.34 mmol) K_2CO_3 , gelöst in 4 ml H_2O , zugegeben und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{DCM} : \text{Cy} = 1 : 2$ (v/v)) gereinigt, woraufhin 999 mg (1.21 mmol, 56 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

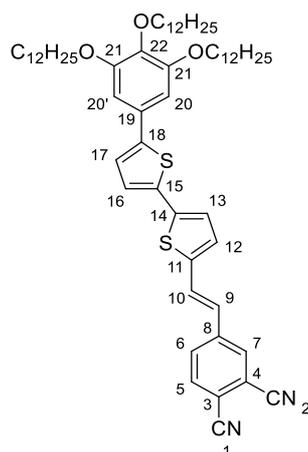
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.39 (m, 48 H, CH_2), 1.44-1.51 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (qu i^{Cl} , $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{C}^{13}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.82 (qu i^{Cl} , $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, $\text{C}^{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{C}^{13}\text{OCH}_2$), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, $\text{C}^{12}\text{OCH}_2$), 6.80 (s, 2 H, H-11/11'), 7.22 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1 H, H-8), 7.29 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H, H-4), 7.35 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H, H-7), 7.70 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H, H-3), 9.85 (s, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.3$ (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.8(1), 29.8(2) (C_s , CH_2), 29.7(8) (C_s , $\text{C}^{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.0(6), 30.0(7), 30.1(2), 30.1(4), 30.2 (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{13}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.3, 32.4 (C_s , CH_2), 69.5 (C_s , $\text{C}^{12}\text{OCH}_2$), 73.9 (C_s , $\text{C}^{13}\text{OCH}_2$), 104.7 (C_t , C-11/11'), 124.2 (C_t , C-8), 124.4 (C_t , C-4), 127.5 (C_t , C-7), 128.9 (C_q , C-10), 134.9 (C_q , C-6), 137.9 (C_t , C-3), 138.9 (C_q , C-13), 142.0 (C_q , C-2), 146.9 (C_q , C-9), 147.2 (C_q , C-5), 153.9 (C_q , C-12), 182.8 (C_q , C-1) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 822.5649 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 822.5669 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 63.0 °C.

(E)-4-(2-(5'-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)vinyl)phthalonitril (**84b**)



Zur Synthese der Verbindung **84b** wurden 130 mg (468 μmol) **51** sowie 385 mg (468 μmol) **85b** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 63.0 mg (562 μmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : $\text{Cy} = 1 : 1$ (v/v)) aufgereinigt. Das erhaltene Gemisch aus *E*- und *Z*-Isomer wurde mit einer Spatelspitze lod in

Toluol gelöst für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin 311 mg (328 µmol, 70 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.38 (m, 48 H, CH₂), 1.44-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[Cl], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C²²OCH₂CH₂), 1.83 (quint^[Cl], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²¹OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²²OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C²¹OCH₂), 6.78 (s, 2 H, H-20/20'), 6.85 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.14-7.17 (m, 2 H, H-12/13), 7.19 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-16), 7.22 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-17), 7.40 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-10), 7.74-7.78 (m, 2 H, H-5/6), 7.86 (m, 1 H, H-7) ppm.

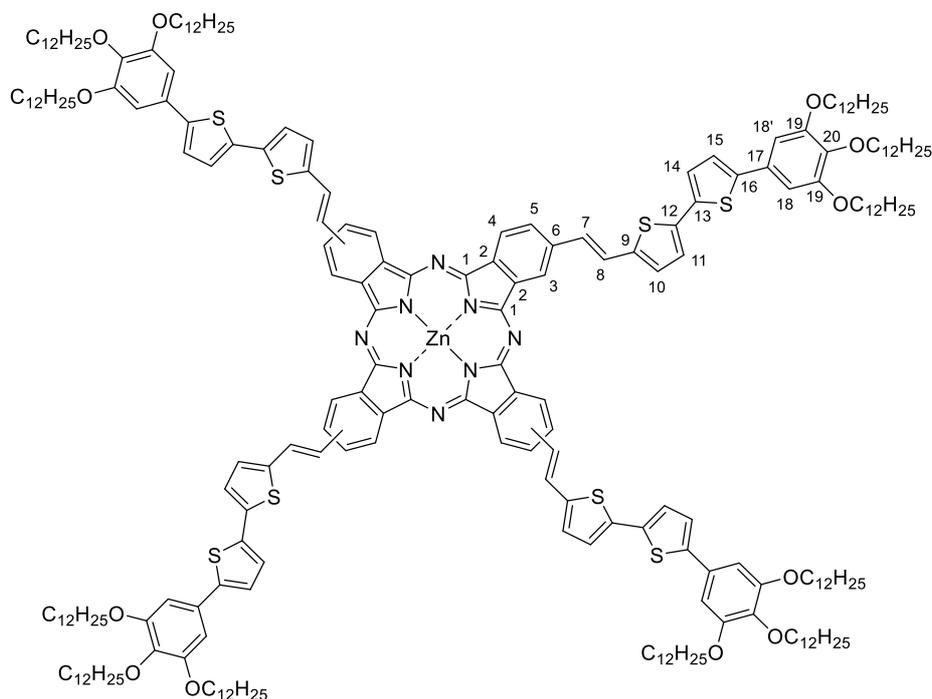
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(9) (C_s, C²¹OCH₂CH₂), 29.8(3), 30.0, 30.0(7), 30.0(8), 30.1(1), 30.1(3), 30.1(5), 30.1(6), (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C²²OCH₂CH₂), 32.3, 32.4 (C_s, CH₂), 69.6 (C_s, C²¹OCH₂), 73.9 (C_s, C²²OCH₂), 104.6 (C_t, C-20/20'), 113.2 (C_q, C-3), 116.01 (C_q, C-2), 116.3 (C_q, C-4), 116.7 (C_q, C-1), 123.9(5) (C_t, C-9), 124.0(4) (C_t, C-17), 124.5 (C_t, C-12/13), 125.8 (C_t, C-16), 127.7 (C_t, C-10), 129.2 (C_q, C-19), 130.4 (C_t, C-6), 130.9 (C_t, C-12/13), 131.0 (C_t, C-7), 134.2 (C_t, C-5), 135.8 (C_q, C-15), 138.7 (C_q, C-22), 139.3 (C_q, C-14), 140.1 (C_q, C-11), 142.8 (C_q, C-8), 145.0 (C_q, C-18), 153.9 (C_q, C-21) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 946.6074 (100, [M]⁺), gefunden: 946.6068 (100, [M]⁺).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 522.6, 618.1, 720.3, 793.6, 806.1, 821.5, 850.5, 892.9, 951.7 (s, E-Doppelbindung), 1006.7, 1048.1, 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1231.3, 1285.3, 1303.6, 1339.3, 1359.6, 1381.8, 1424.2, 1455.0, 1498.4, 1518.7, 1551.5, 1590.0 (m, arom. Ringschwingung), 1616.1, 2233.2, 2849.3, 2916.8, 2955.4 (s, CH_{Valenz}), 3064.3 (w, arom. CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 106.5°C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((*E*)-2-(5'-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)vinyl)zinkphthalocyanin (S16)



Zur Synthese der Verbindung **S16** wurden 100 mg (105 μmol) **84b** sowie 9.3 mg (42.4 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ in 4 ml DMAE gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{DCM} : \text{THF} = 1 : 1$ (v/v)) sowie mittels GPC und Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 35.0 mg (9.08 μmol , 35 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 2$ Tropfen Pyridin- d_5): $\delta = 0.91$ (bs, 36 H, CH_3), 1.32 (bs, 192 H, CH_2), 1.52 (bs, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.83 (bs, 24 H, OCH_2CH_2), 4.01 (bs, 24 H, OCH_2), 6.79 (bs, 8 H, H-18/18'), 7.16 (bs, 20 H, H-7/8/10/11/14/15), 7.73 (bs, 4 H, H-7/8/10/11/14/15), 7.95 (bs, 4 H, H-5), 8.86 (bs, 8 H, H-3/4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.5$ (C_p , CH_3), 23.6 (C_s , CH_2), 27.3 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.4, 30.8, 31.6, 32.9 (C_s , $\text{CH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.8, 73.8 (C_s , OCH_2), 105.2 (C_t , C-18/18'), 124.5, 124.7, 125.5, 128.9, 129.5, 129.9, (bs, C_t , C-3/4/5/7/8/10/11/14/15/), 135.2, 136.8, 137.6, 139.6, 143.2, 144.7, 153.2, 154.6 (bs, C_i/C_q , C-1/2/6/9/12/13/16/17/19/20) ppm.^[B]

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3850.3605 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 3850.3663 $[\text{M}]^{+}$.

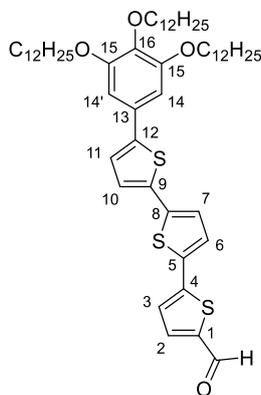
UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 258 (9.22), 417 (17.12), 648 (22.54), 719 (6.09) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 517.8, 572.8, 653.8, 721.2, 788.7, 817.7, 884.2, 941.1 (m, *E*-Doppelbindung), 1049.1, 1111.8 (s, C-O- C_{Valenz}), 1236.2, 1342.2, 1377.9, 1426.1, 1455.0, 1498.4, 1577.5, (m, aromat. Ringschwingung), 2850.3, 2919.7 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$).

Elementaranalyse (%) für $C_{240}H_{344}N_8O_{12}S_8Zn$ berechnet: C 74.77, H 8.99, N 2.91, S 6.65
 gefunden: C 73.62, H 8.96, N 2.94, S 6.53.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

5''-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-carbaldehyd (85c)



Zur Synthese der Verbindung **85c** wurden 750 mg (1.11 mmol) **71** sowie 394 mg (1.11 mmol) **86b** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 81.2 mg (111 μ mol) Pd(dppf)Cl₂ sowie 230 mg (1.67 mmol) K₂CO₃, gelöst in 4 ml dest. H₂O, zugegeben und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 2 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 266 mg (294 μ mol, 26 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

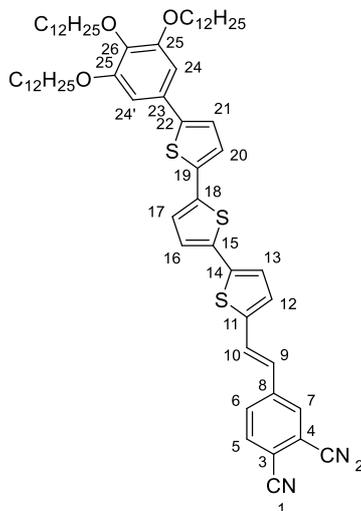
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.40 (m, 48 H, CH₂), 1.45-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C¹⁶OCH₂CH₂), 1.83 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C¹⁵OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C^{11,16}OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, C¹⁵OCH₂), 6.79 (s, 2 H, H-14/14'), 7.17 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-7), 7.19 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-11), 7.22 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, H-10), 7.28 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-3), 7.32 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-6), 7.70 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-2), 9.85 (s, 1 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(8) (C_s, C¹⁵OCH₂CH₂), 29.8(1), 29.8(2), 30.0, 30.0(7), 30.1(0), 30.1(2), 30.1(4), 30.2 (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C¹⁶OCH₂CH₂), 32.3, 32.4 (C_s, CH₂), 69.5 (C_s, C¹⁵OCH₂), 73.9 (C_s, C¹⁶OCH₂), 104.6 (C_t, C-14/14'), 124.0 (C_t, C-11), 124.6 (C_t, C-3), 124.8 (C_t, C-7), 125.7 (C_t, C-10), 127.4 (C_t, C-6), 129.2 (C_q, C-13), 134.7 (C_q, C-5), 135.4 (C_q, C-9), 137.9 (C_q, C-2), 138.6 (C_q, C-16), 139.5 (C_q, C-8), 142.1 (C_q, C-1), 145.0 (C_q, C-12), 146.7 (C_q, C-4), 153.9 (C_q, C-15), 182.8 (C_q, CHO) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 904.5526 (100, [M]⁺), gefunden: 904.5501 (100, [M]⁺).

Schmelzpunkt: 85.3 °C - 85.7 °C.

(E)-4-(2-(5''-(3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)vinyl)-phthalonitril (84c)



Zur Synthese der Verbindung **84c** wurden 198 mg (219 μmol) **85c** sowie 67.0 mg (241 μmol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden anschließend 36.8 mg (328 μmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 3 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 205 mg (199 μmol , 83 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.39 (m, 48 H, CH₂), 1.43-1.52 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72 (quint^[C], ³J = 7.1 Hz, 2 H, C²⁶OCH₂CH₂), 1.83 (quint^[C], ³J = 7.0 Hz, 4 H, C²⁵OCH₂CH₂), 3.95 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, C²⁶OCH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4 H, C²⁵OCH₂), 6.79 (s, 2 H, H-24/24'), 6.85 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.17 (m, 6 H, H-12/13/16/17/20/21), 7.39 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H, H-10), 7.76 (m, 2 H, H-5/6), 7.87 (m, 1 H H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3 (C_p, CH₃), 23.1 (C_s, CH₂), 26.5 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.7(8) (C_s, CH₂), 29.8(2) (C_s, C²⁵OCH₂CH₂), 30.0, 30.0(6), 30.1(1), 30.1(4) (C_s, CH₂), 30.7 (C_s, C²⁶OCH₂CH₂), 32.3, 32.4 (C_s, CH₂), 69.5 (C_s, C²⁵OCH₂), 73.9 (C_s, C²⁶OCH₂), 104.5 (C_t, C-24/24'), 113.3 (C_q, C-4), 116.0, 116.2 (C_q, C-2/3) 116.7 (C_q, C-1), 124.0 (C_t, C-13/16/17/20/21), 124.1 (C_t, C-9), 124.6, 124.7, 125.3, 125.7 (C_t, C-13/16/17/20/21), 127.6 (C_t, C-10), 129.3 (C_q, C-23), 130.4 (C_t, C-6), 130.8 (C_t, C-12), 131.0 (C_t, C-7), 134.2 (C_t, C-5), 135.7, 135.8, 137.7, (C_q, C-14/15/18/19), 138.6 (C_q, C-26), 138.8 (C_q C-14/15/18/19), 140.3 (C_q, C-11), 142.7 (C_q, C-8), 144.5 (C_q, C-22), 153.9 (C_q, C-25) ppm.

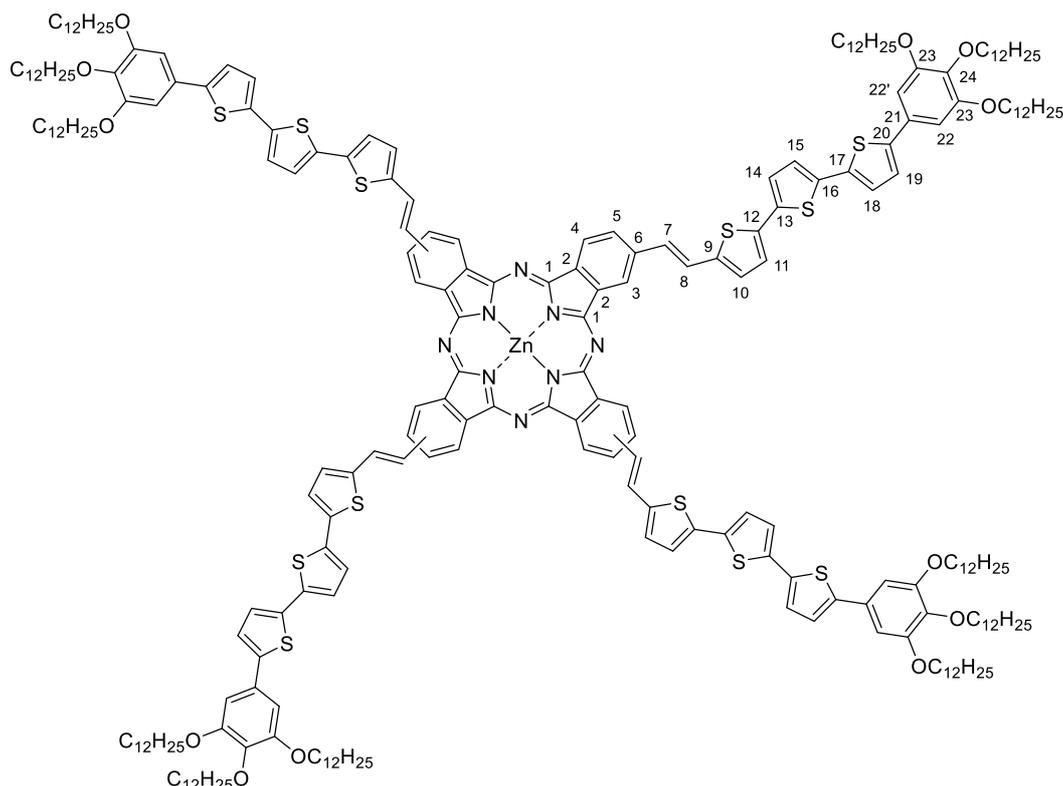
MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1028.5952 (100, [M]⁺⁺), gefunden: 1028.5949 (100, [M]⁺⁺).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 526.5, 551.5, 619.0, 723.2, 765.6, 790.7, 801.2, 818.6, 831.2, 860.1, 900.6, 957.5 (s, E-Doppelbindung), 1047.2, 1063.6, 1108.9 (s, C-O-C_{Valenz}), 1208.2, 1224.6, 1242.9,

1265.1, 1300.8, 1333.5, 1348.0, 1384.6, 1428.0, 1454.1, 1465.6, 1497.5, 1465.6, 1497.5, 157.5, 1591.0 (m, arom. Ringschwingung), 1617.0, 2231.3 (s, CN_{Valenz}), 2847.4, 2915.8 (s, CH_{Valenz}), 3072.1 (w, arom. CH_{Valenz}).

Schmelzpunkt: 131.2 °C.

2(3),9(10),17(18),23(24)-Tetrakis((E)-2-(5''-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)vinyl)zinkphthalocyanin (S17)



Zur Synthese der Verbindung **S17** wurden 150 mg (152 µmol) **84c** sowie 13.3 mg (60.6 µmol) Zn(OAc)₂·2(H₂O) in 6 ml DMAE gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : Cy = 2 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC und Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 51.0 mg (12.2 µmol, 32 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ = 0.92 (bs, 36 H, CH₃), 1.34 (bs, 192 H, CH₂), 1.55 (bs, 24 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.83 (bs, 24 H, OCH₂CH₂), 3.98 (bs, 24 H, OCH₂), 6.82 (bs, 8 H, H-22/22'), 7.16 (bs, 28 H, H-7/8/10/11/14/15/18/19), 7.76-8.88 (bs, 16 H, H-3/4/5/7/8) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.4 (C_p, CH₃), 23.2 (C_s, CH₂), 26.7 (C_s, OCH₂CH₂CH₂), 29.9, 30.3, 31.0, 32.4 (C_s, CH₂/OCH₂CH₂), 69.4, 73.8 (C_s, OCH₂), 104.1 (C_t, C-22/22'), 123.8, 124.3, 124.6, 125.1, 129.3 (bs, C_t, C-3/4/5/7/8/10/11/14/15/18/19), 136.0, 138.5, 141.3, 143.7, 153.9 (bs, C_i/C_q, C-1/2/6/9/12/13/16/17/20/21/23/24) ppm.^[B]

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 4178.3114 [M]⁺, gefunden: 4178.3026 [M]⁺.

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 297 (7.44), 438 (20.30), 654 (4.65), 725 (11.98) nm.

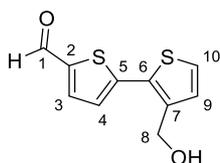
FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 522.6, 555.4, 582.4, 653.8, 722.2, 744.4, 785.9, 816.7, 859.1, 896.7, 940.1 (m, E-Doppelbindung), 1048.1, 1112.7 (s, C-O-C_{Valenz}), 1176.4, 1238.1, 1337.4, 1378.9, 1426.1, 1456.0, 1496.5, 1536.0, 1577.5, (m, aromat. Ringschwingung), 2849.3, 2918.7 (s, CH_{Valenz}), 3060.1 (w, aromat. CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für C₂₅₆H₃₅₂N₈O₁₂S₁₂Zn berechnet: C 73.49, H 8.48, N 2.68, S 9.20
 gefunden: C 72.75, H 8.64, N 2.83, S 8.97.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.14 Synthese des sterisch überfrachteten Phthalocyanins S18

3'-(Hydroxymethyl)-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (175)

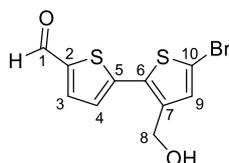


Zur Synthese der Verbindung **175** wurden 800 mg (3.33 mmol) **164** sowie 955 mg (5.00 mmol) 5-Bromthiophen-2-carbaldehyd (**86a**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 73.2 mg (100 μ mol) Pd(dppf)Cl₂ sowie 1.61 g (11.7 mmol) K₂CO₃, gelöst in 4 ml dest. H₂O, zugegeben und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc : Cy = 1 : 8 (v/v)) gereinigt, woraufhin 404 mg (1.80 mmol, 54 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.92 (t, ³J = 6.8 Hz, 1 H, OH), 4.80 (d, ³J = 4.6 Hz, 2 H, H-8), 7.21 (d, ³J = 5.2 Hz, 1 H, H-9), 7.34 (d, ³J = 4.0 Hz, 1 H, H-4), 7.37 (d, ³J = 5.2 Hz, 1 H, H-10), 7.75 (d, ³J = 6.8 Hz, 1 H, H-3), 9.88 (s, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 59.2 (C_s, C-1), 126.7 (C_t, C-10), 127.4 (C_t, C-4), 130.5 (C_t, C-9), 132.4 (C_q, C-6/7), 137.4 (C_t, C-3), 140.5 (C_q, C-6/7), 143.6, 145.3 (C_q, C-2/5), 183.1 (C_q, C-1) ppm.

Schmelzpunkt: 98.6 °C - 99.6 °C.

5'-Brom-3'-(hydroxymethyl)-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (177)


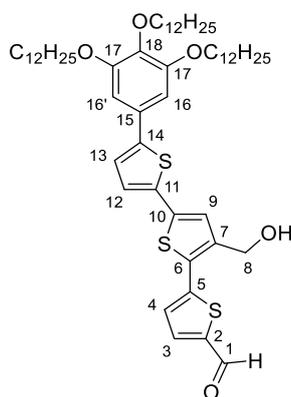
Zur Synthese der Verbindung **177** wurden 220 mg (981 μmol) **175** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DMF gelöst. Anschließend wurden bei 0 °C portionsweise 122 mg (687 μmol) NBS zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei 0 °C gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 3 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 180 mg (594 μmol , 61 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.96 (t, 3J = 5.1 Hz, 1 H, OH), 4.74 (d, 3J = 4.6 Hz, 2 H, H-8), 7.21 (s, 1 H, H-9), 7.27 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-4), 7.73 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-3), 9.88 (s, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 59.0 (C_s , C-8), 113.5 (C_q , C-10), 127.7 (C_t , C-4), 133.2 (C_t , C-9), 133.5 (C_q , C-6/7), 137.3 (C_t , C-3), 141.1 (C_q , C-6/7), 143.7 (C_q , C-5) 144.0 (C_q , C-2), 183.1 (C_q , C-1) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 301.9065 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 301.9074 (95, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 112.4 °C.

3'-(Hydroxymethyl)-5''-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-carbaldehyd (178)


Zur Synthese der Verbindung **178** wurden 181 mg (630 μmol) des Bromids **177** sowie 954 mg (1.26 mmol) der Boronsäure **79** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Nach 20-minütigem Entgasen wurden 23.0 mg (31.5 μmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ sowie 174 mg (1.26 mmol) K_2CO_3 gelöst in 4 ml dest. H_2O zugegeben und für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach

beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 5 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 255 mg (277 μ mol, 43 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

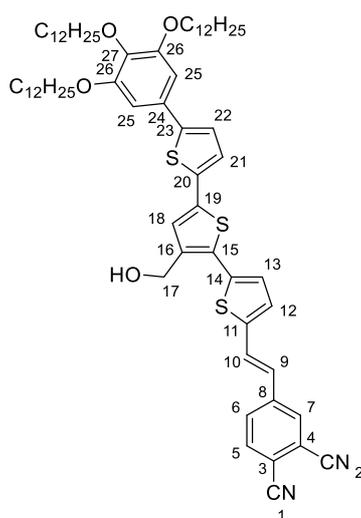
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.39 (m, 48 H, CH_2), 1.43-1.53 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (quint $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.2 Hz, 2 H, $\text{C}^{18}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.82 (quint $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.98 (t, 3J = 4.0 Hz, 1 H, OH), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, $\text{C}^{18}\text{OCH}_2$), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 4.81 (d, 3J = 5.2 Hz, 2 H, H-8), 6.79 (s, 2 H, H-16/16'), 7.19 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-12), 7.21 (d, 3J = 3.8 Hz, 1 H, H-13), 7.31 (s, 1 H, H-9), 7.34 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-4), 7.75 (d, 3J = 4.0 Hz, 1 H, H-3), 9.88 (s, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(8), 29.8(1) (C_s , CH_2), 30.0 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 30.0(6), 30.1(2) 30.2 (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{18}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.3, 32.4 (C_s , CH_2), 59.5 (C_s , C-8), 69.5 (C_s , $\text{C}^{17}\text{OCH}_2$), 73.9 (C_s , C^kOCH_2), 104.6 (C_t , C-16/16'), 124.0 (C_t , C-12), 125.8 (C_t , C-13), 126.4 (C_t , C-9), 127.1 (C_t , C-4), 129.2 (C_q , C-15), 130.4 (C_q , C-6), 135.3 (C_q , C-10), 137.5 (C_t , C-3), 138.1 (C_q , C-11), 138.6 (C_q , C-18), 141.6 (C_q , C-7), 143.4 (C_q , C-5), 144.9 (C_q , C-2), 145.1 (C_q , C-14), 153.9 (C_q , C-17), 182.9 (C_q , C-1) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 934.5632 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 934.5652 (100, $[\text{M}]^{+}$).

Schmelzpunkt: 124.3 $^\circ\text{C}$

(E)-4-(2-(3'-(Hydroxymethyl)-5''-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)vinyl)phthalonitril (179)



Zur Synthese der Verbindung **179** wurden 220 mg (243 μ mol) **178** sowie 81.1 mg (292 μ mol) **51** unter Stickstoffatmosphäre in trockenem THF gelöst. Bei 0 $^\circ\text{C}$ wurden anschließend

40.9 mg (365 μmol) KO^tBu zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 3 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 193 mg (187 μmol , 77 %) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

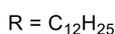
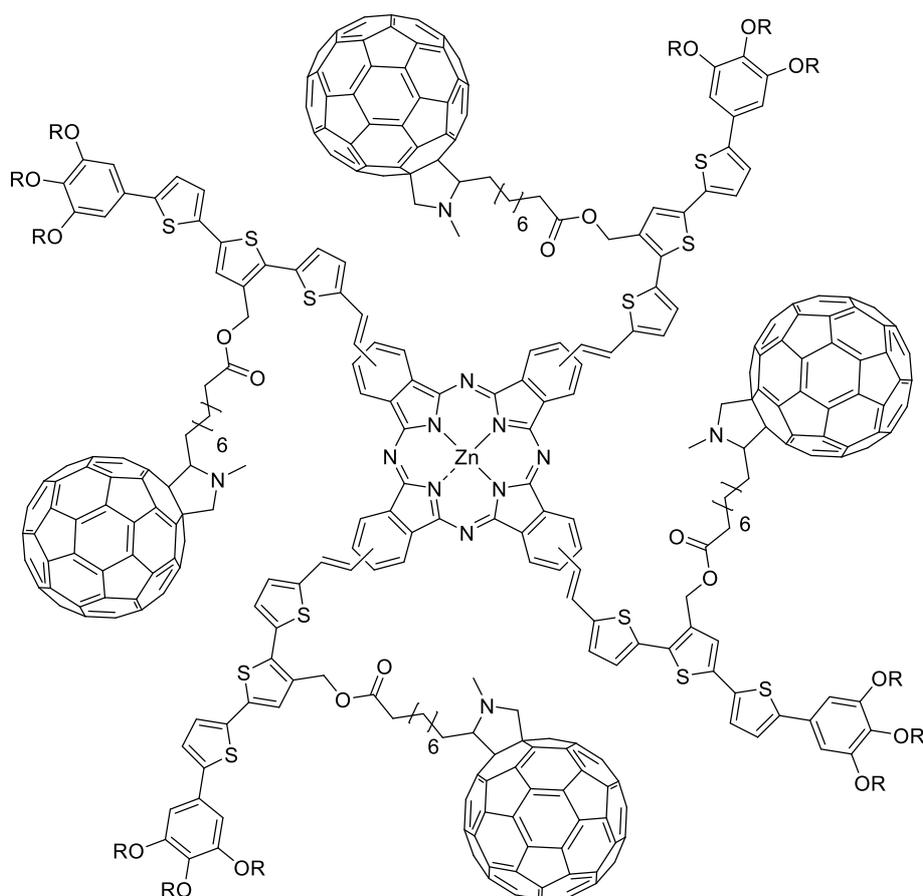
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (t, 3J = 6.8 Hz, 6 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.38 (m, 48 H, CH_2), 1.45-1.53 (m, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72 (quint $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.1 Hz, 2 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.82 (quint $^{\text{Cl}}$, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.96 (t, 3J = 5.3 Hz, 1 H, OH), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 4.79 (d, 3J = 5.0 Hz, 2 H, H-17), 6.78 (s, 2 H, H-25/25'), 6.89 (d, 3J = 16.0 Hz, 1 H, H-9), 7.17-7.19 (m, 2 H, H-21/22), 7.19-7.21 (m, 2 H, H-12/13), 7.27 (s, 1 H, H-18), 7.40 (d, 3J = 16.0 Hz, 1 H, H-10), 7.74-7.83 (m, 2 H, H-5/6), 7.87 (m, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.3 (C_p , CH_3), 23.1 (C_s , CH_2), 26.5 (C_s , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.7(8) (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.8(3), 30.0(6), 30.1(2) 30.1(5), 30.1(6), (C_s , CH_2), 30.7 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 32.3, 32.4 (C_s , CH_2), 59.5 (C_s , C-17), 69.5 (C_s , $\text{C}^{26}\text{OCH}_2$), 73.9 (C_s , $\text{C}^{27}\text{OCH}_2$), 104.5 (C_t , C-25/25'), 113.5 (C_q , C-3), 116.0 (C_q , C-4), 116.2 (C_q , C-2), 116.7 (C_q , C-1), 124.0 (C_t , C-21/22), 124.3 (C_t , C-9), 125.3 (C_t , C-21/22), 126.3 (C_t , C-18), 127.3 (C_t , C-13), 127.5 (C_t , C-10), 129.3 (C_q , C-24), 130.4 (C_t , C-6), 130.6 (C_t , C-12), 131.1 (C_t , C-7), 131.6 (C_q , C-15), 134.2 (C_t , C-5), 135.6 (C_q , C-19), 136.7 (C_q , C-20), 136.9 (C_q , C-14), 138.6 (C_q , C-27), 139.9 (C_q , C-16), 141.6 (C_q , C-11), 142.7 (C_q , C-8), 144.6 (C_q , C-23), 153.9 (C_q , C-26) ppm.

MALDI-HRMS, m/z (%): berechnet: 1058.6057 (100, $[\text{M}]^{+}$), gefunden: 1058.6066 (100, $[\text{M}]^{+}$).

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 620.0, 720.3, 749.2, 765.6, 790.7, 809.9, 945.9 (m, E-Doppelbindung), 1006.7, 1054.9, 1116.6 (s, C-O-C), 1228.4, 1320.0, 1376.9, 1430.9, 1454.1, 1504.2, 1586.2, 1617.9 (m, arom. Ringschwingung), 2228.3, 2849.3, 2917.8 (s, $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 3066.3 (w, arom. $\text{CH}_{\text{Valenz}}$), 3524.3 (b, $\text{OH}_{\text{Valenz}}$).

Schmelzpunkt: 163.7 °C.

Verbindung S18


Zur Synthese des Phthalocyanins mit vier freien OH-Gruppen wurden 163 mg (158 μmol) **179** sowie 13.8 mg (64.7 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ in DMAE gelöst und für zwölf Stunden auf 135 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM : THF = 2 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 78.2 mg (18.1 μmol , 46 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 4298.3537 $[\text{M}]^{+}$, gefunden: 4298.3586 $[\text{M}]^{+}$.

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 298 (8.81), 440 (19.86), 742 (3.48) nm.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 721.2, 746.3, 789.7, 818.6, 942.1 (m, E-Doppelbindung), 1047.2, 1073.2, 1111.8 (s, C-O-C_{Valenz}), 1240.0, 1307.5, 1342.2, 1376.9, 1426.1, 1457.0, 1498.4, 1577.5 (m, aromat. Ringschwingung), 1653.7 (m, C=N_{Valenz}), 1985.4, 2110.7, 2849.3, 2918.7 (s, CH_{Valenz}), 3065.3 (w, aromat. CH_{Valenz}), 3289.0 (b, OH_{Valenz}).

Im nächsten Schritt wurden 38.0 mg (8.83 μmol) dieser Verbindung, sowie 41.0 mg (43.9 μmol) **F1**, 30.0 μL (194 μmol , 24.5 mg), DIC und 26.0 mg (88.3 μmol) DPTS unter Stickstoffatmosphäre in trockenem DCM gelöst und für neun Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : THF = 1 : 2 (v/v)) sowie mittels dreimaliger GPC und zweimaliger Umkristallisation aus THF und Methanol gereinigt, woraufhin 24.0 mg (3.01 μ mol, 34 %) eines braunen Feststoffes erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 0.88 (bs, 36 H, CH_3), 1.29-1.82 (m, 288 H, CH_2), 2.13-2.53 (bs, 16 H, $\text{NCHCH}_2/\text{COOCH}_2$), 2.84-3.07 (bs, 12 H, NCH_3), 3.49-3.65 (bs, 4 H, NCH), 4.01 (bs, 28 H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 4.79 (bs, 4 H, NCH_2), 5.00-5.27 (bs, 8 H, ArCH_2), 6.78 (bs, 8 H, aromat. H), 5.19 (bs, 8 H, ArCH_2), 6.79 (bs, 8 H, aromat. H), 6.86-7.48 (bs, 32 H, olefin./aromat. H), 7.64-7.98 (bs, 8 H, aromat. H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.4 (C_p , CH_3), 19.9, 23.1, 25.5, 26.7, 27.7, 29.9, 30.2, 32.4 (C_s , CH_2), 40.0 (C_p , NCH_3), 69.6 (C_s , OCH_2), 70.7 (C_s , NCH_2), 73.9 (C_s , OCH_2), 76.8 (C_q , Pyrrolidinring), 78.4 (C_t , NCH), 104.5 (C_t , aromat. C), 119.8, 120.6, 123.8, 125.5, 129.3, 134.1, 136.2, 137.4, 138.6, 139.9, 140.5, 142.0, 145.4, 146.3, 147.4, 153.8, 155.1, 157.3 (bs, $\text{C}_{t/q}$, olefin./aromat. C, C_{58}), 173.5 (C_q , COO) ppm.

Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät mit Kryoprobenkopf konnten vor allem einige quartäre bzw. tertiäre Signale des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums, insbesondere des Phthalocyaninkerns nicht detektiert werden. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere tertiären und quartären Kohlenstoffatome, nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere sowie insbesondere der vier zusätzlichen Fullereinheiten.^[54, 143]

Dennoch beweisen vor allem die Vielzahl der breiten Signale im Bereich bis 157.3 ppm des Fullerenes, das charakteristische Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Estergruppe bei 173.3 ppm und das der Methylgruppe des Pyrrolidinrings bei 40.0 ppm eindeutig die Anwesenheit des Produkts.

MALDI-MS, m/z (%): berechnet: 7967.0035 [100, $\text{M}+8$] $^{+}$, gefunden: 7967.2837 [100, $\text{M}+8$] $^{+}$.

UV-Vis (THF), λ max, ($\epsilon/10^4$): 255 (53.85), 314 (24.50), 430 (14.90), 734 (3.30) nm.

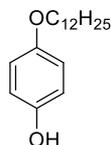
FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 525.5, 553.5, 574.7, 598.8, 719.3, 767.5, 792.6, 944.0, 1044.3, 1106.9 (s, C-O-C_{Valenz}), 1184.1, 1238.1, 1341.3, 1375.0, 1426.1, 1456.0, 1498.4, 1575.6 (m, aromat. Ringschwingung), 1731.8 (s, C=O_{Valenz}, Ester), 2848.4, 2918.7 (s, CH_{Valenz}).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{548}\text{H}_{444}\text{N}_{12}\text{O}_{20}\text{S}_{12}\text{Zn}$ berechnet: C 82.61, H 5.62, N 2.11, S 4.83 gefunden: C 75.50, H 5.86, N 1.99, S 4.35.^[A]

Schmelzpunkt: Zersetzung > 350 °C.

10.15 Synthese des Phthalocyanins I1

4-(Dodecyloxy)phenol (**181**)

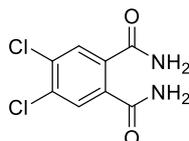


Zur Synthese der Verbindung **181** wurden 10.0 g (90.8 mmol) 1,4-Dihydroxybenzol (**180**), 12.6 g (91.3 mmol) K_2CO_3 , 1.51 g (9.08 mmol) KI, 240 mg (0.908 mmol) 18-Krone-6 sowie 11.3 g (45.4 mmol) Dodecylbromid unter Stickstoffatmosphäre in Aceton gelöst und für 48 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in dest. H_2O gelöst und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : DCM = 1 : 2 (v/v)) gereinigt, woraufhin 4.03 g (11.6 mmol, 14 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.27-1.35 (m, 16 H, CH_2), 1.38-1.48 (m, 2 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.71-1.77 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 3.89 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, OCH_2), 6.74-6.80 (m, 4 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 182.5 °C - 185.2 °C.

4,5-Dichlorophthalamid (**183**)



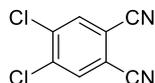
Die Verbindung **183** wurde analog zur Literatur^[387] synthetisiert. Hierzu wurden 5.10 g (23.6 mmol) **182** in 25 %-iger Ammoniaklösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. H_2O zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit kaltem dest. H_2O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 4.61 g (19.8 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden, welcher ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.80 (s, 2 H, ArH) ppm. Die Protonen der NH_2 -Gruppen konnten nicht detektiert werden.

Schmelzpunkt: 240.5 °C - 243.7 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[387] überein.

4,5-Dichlorophthalonitril (**184**)

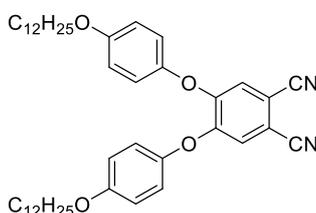


Die Verbindung **184** wurde analog zur Literatur^[387] synthetisiert. Hierzu wurden 4.00 g (17.2 mmol) **183** in DMF gelöst. Bei 0 °C wurden 14.0 ml (22.9 g, 192 mmol) SOCl₂ langsam zugegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit dest. H₂O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, woraufhin 3.18 g (16.1 mmol, 94 %) eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 8.41 (s, 2 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 79.5 °C - 81.1 °C.

4,5-Bis(4-(dodecyloxy)phenoxy)phthalonitril (**185**)

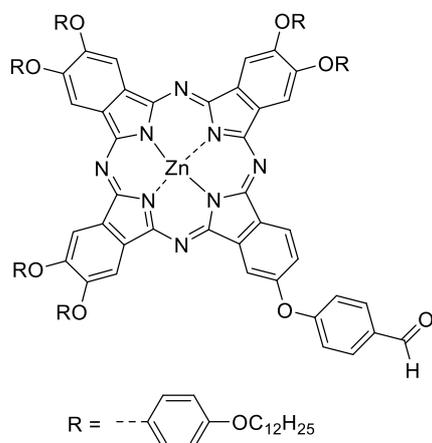


Zur Synthese der Verbindung **185** wurden 750 mg (3.81 mmol) **184**, 3.17 g (11.4 mmol) **181** sowie 2.37 g (17.1 mmol) K₂CO₃ in DMF gelöst und für fünf Stunden auf 110 °C erhitzt. Es wurde dest. H₂O zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit dest. H₂O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cy : EtOAc = 8 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 1.92 g (2.82 mmol, 74 %) eines beigeen Feststoffes erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 1.27-1.35 (m, 32 H, CH₂), 1.44-1.50 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.78-1.84 (m, 4 H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂), 6.94-6.98 (m, 4 H, ArH), 7.02-7.05 (m, 4 H, ArH) ppm.

Schmelzpunkt: 107.6 °C - 110.4 °C.

4-((9,10,16,17,23,24-Hexakis(4-(dodecyloxy)phenoxy)zinkphthalocyanin-2-yl)oxy)benzaldehyd (187)



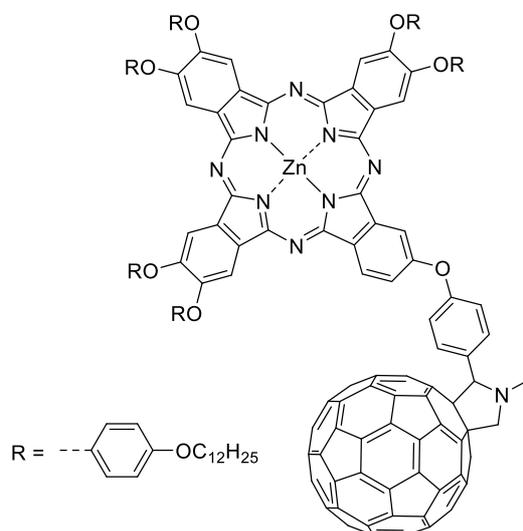
Zur Synthese der Verbindung **187** wurden 1.50 g (2.20 mmol) **185**, 183 mg (734 μmol) **186**, drei Tropfen DBU sowie 176 mg (959 μmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ in 10 ml *n*-Pentanol gelöst und anschließend für 24 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch wiederholte Säulenchromatographie (neutralisiertes Kieselgel, Cy : Pyridin = 10 : 1 (v/v)) gereinigt, woraufhin 20.0 mg (8.49 μmol , 5 %) eines grünen Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 2353.3531 $[\text{M}]^{++}$, gefunden: 2353.3446 $[\text{M}]^{++}$.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 888.1, 926.6, 975.8, 1008.6, 1026.9, 1080.9 (s, C-O-C_{Valenz}), 1101.2, 1197.6, 1226.5, 1241.0, 1289.2, 1374.0, 1393.3, 1437.7, 1468.5, 1501.3 (m, arom. Ringschwingung), 1611.2, 1645.0 (m, C=N_{Valenz}), 1713.4, 1769.4 (s, C=O_{Valenz}, Ester), 2851.2, 2920.7 (s, CH_{Valenz}), 3045.1 (w, arom. CH_{Valenz}).

Die Daten stimmen mit der Literatur^[68] überein.

Verbindung I1



Zur Synthese der Verbindung **I1** wurden 20.0 mg (8.49 μmol) **187**, 12.2 mg (17.0 μmol) **C₆₀** (**60**) sowie 2.30 mg (25.5 μmol) Sarcosin in 30 ml Toluol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und für 48 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (neutralisiertes Kieselgel, Cy : Pyridin = 10 : 1 (v/v)) sowie mittels GPC gereinigt, woraufhin 7.00 mg (2.25 μmol , 27 %) eines grünen Feststoffes erhalten wurden.

MALDI-HRMS, m/z: berechnet: 3100.4015 [M]⁻, gefunden: 3100.4040 [M]⁻.

FTIR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 823.5, 887.1, 950.7, 1026.9, 1088.6 (s, C-O-C_{Valenz}), 1196.6, 1238.1, 1272.8, 1397.2, 1449.2, 1500.4, 1540.9, 1558.2 (m, arom. Ringschwingung), 1601.6, 1669.1 (m, C=N_{Valenz}), 1718.3, 2850.3, 2919.7 (s, CH_{Valenz}).

UV-Vis (Toluol), λ max, ($\epsilon/10^4$): 350 (10.35), 614 (3.79), 653 (3.74), 682 (20.97) nm.

Die Daten stimmen mit der Literatur^[68] überein.

Die Synthese sowie die Charakterisierung der Sternmesogene **S1-S3** kann der Literatur^[56, 280, 282] entnommen werden. Die Synthese sowie die Charakterisierung der Verbindung **O1** kann der Literatur^[332, 335] entnommen werden.

[A] Bei der Elementaranalyse von Phthalocyaninen treten oftmals Probleme auf,^[196-198] weshalb in der Literatur teilweise auf Angabe dieser verzichtet wird.^[199-201] Dies wird mit einer nicht-vollständigen Verbrennung der Phthalocyanine begründet,^[152, 199] in vielen Artikeln weichen die Werte, sofern sie angegeben wurden, teilweise um mehrere Prozent ab.^[197, 198]

[B] Trotz der Durchführung einer Langzeitmessung an einem 600-MHz-NMR-Gerät konnten einige tertiäre und quartäre Signale, vor allem des Phthalocyaninkerns, nicht detektiert werden, weshalb in der Literatur^[158, 159, 196] auch oftmals nur einige Signale angegeben werden, bzw. auf die Angabe von ¹³C-Daten teilweise komplett verzichtet wird. Aufgrund der stark verbreiterten Signale konnte kein verwertbares HMBC gewonnen werden, weshalb viele der, insbesondere tertiären und quartären Kohlenstoffatome, nicht individuell bzw. nur durch Vergleiche mit anderen Molekülen zugeordnet wurden. Die breiten sowie sehr schwachen Signale ergeben sich aufgrund von Aggregation bzw. dem Vorhandensein und der Überlagerung unterschiedlicher Regioisomere.

[C] Hier handelt es sich um Triplets von Triplets mit gleicher Kopplungskonstante, was ein Quintettmuster ergibt.

11. Literaturverzeichnis

- [1] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 69-80.
- [2] M. J. Stephen, J. P. Straley, *Rev. Mod. Phys.* **1974**, *46*, 617-704.
- [3] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828-8878.
- [4] H. Kawamoto, *Proceedings of the IEEE* **2002**, *90*, 460-500.
- [5] P. Rajak, L. Nath, B. Bhuyan, *Indian J. Pharm. Sci.* **2019**, *81*.
- [6] M. Hügel, *Dissertation: The control of nanomorphology in star-shaped mesogens* **2018**, Universität Würzburg.
- [7] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340-6368.
- [8] A. Pegenau, T. Hegmann, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1643-1660.
- [9] S. H. White, M. C. Wiener, in *Biological Membranes: A Molecular Perspective from Computation and Experiment* (Eds.: K. M. Merz, B. Roux), Birkhäuser Boston, Boston, MA, **1996**, pp. 127-144.
- [10] D. Knight, F. Vollrath, *Comp. Biochem. Physiol. B* **2000**, *126*.
- [11] I. W. Hamley, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1863-1871.
- [12] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **2007**, *318*, 1276-1279.
- [13] T. Salditt, I. Koltover, J. O. Rädler, C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2582-2585.
- [14] D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho, J. S. Kim, M.-H. Ki, D.-D. Kim, *J. Pharm. Investig.* **2015**, *45*, 1-11.
- [15] I. Martiel, N. Baumann, J. J. Vallooran, J. Bergfreund, L. Sagalowicz, R. Mezzenga, *J. Control. Release* **2015**, *204*, 78-84.
- [16] R. Hou, K.-I. Zhong, Z. Huang, L. Y. Jin, B. Yin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1238-1244.
- [17] M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 305-379.
- [18] H. Chen, S.-T. Wu, *Liq. Cryst. Today* **2019**, *28*, 4-11.
- [19] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880-8896.
- [20] S. Chandrasekhar, G. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 57.
- [21] J. Billard, J. C. Dubois, N. Huutinh, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 535-540.
- [22] A. Levelut, *Journal de Physique Lettres* **1979**, *40*, 81-84.
- [23] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Haegele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
- [24] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 569-578.
- [25] J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, I. H. Bechtold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11935-11943.
- [26] R. Bushby, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2081-2086.

- [27] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [28] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [29] N. S. Lewis, *Science* **2007**, *315*, 798-801.
- [30] M. Kumar, S. Kumar, *Polym. J.* **2017**, *49*, 85-111.
- [31] Y.-W. Su, S.-C. Lan, K.-H. Wei, *Mater. Today* **2012**, *15*, 554-562.
- [32] B. Kippelen, S. Yoo, J. Haddock, B. Domercq, S. Barlow, B. Minch, W. Xia, S. Marder, N. Armstrong, in *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (Eds.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2005**, pp. 271-298.
- [33] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 10-19.
- [34] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735.
- [35] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222-225.
- [36] D. Wei, *Liq. Cryst. Today* **2015**, *24*, 99-100.
- [37] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094-1098.
- [38] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 11:24 Uhr, 21.01.2021.
- [39] J. Brebels, J. V. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24037-24050.
- [40] J. Nelson, *Mater. Today* **2011**, *14*, 462-470.
- [41] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- [42] O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, *Particul. Sci. Techno.* **2013**, *31*, 427-442.
- [43] E. Grelet, H. Bock, T. Brunet, J. Kelber, O. Thiebaut, P. Jolinat, S. Mirzaei, P. Destruel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 182/[704]-189/[711].
- [44] J. De, I. Bala, S. P. Gupta, U. K. Pandey, S. K. Pal, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18799-18805.
- [45] M. Lehmann, R. I. Gearba, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374-376.
- [46] M. Lehmann, in *Liquid Crystals. Topics in Current Chemistry, Vol. 318* (Ed.: C. Tschierske), Springer, Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 193-223.
- [47] C.-L. Wang, W.-B. Zhang, H.-J. Sun, R. M. Van Horn, R. R. Kulkarni, C.-C. Tsai, C.-S. Hsu, B. Lotz, X. Gong, S. Z. D. Cheng, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1375-1382.
- [48] T. Yasuda, T. Shimizu, F. Liu, G. Ungar, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437-13444.

- [49] M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3638-3651.
- [50] M. Lehmann, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 5*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 243-315.
- [51] M. Lehmann, P. Maier, M. Grüne, M. Hügel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1060-1068.
- [52] M. Lehmann, P. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9710-9714.
- [53] M. Lehmann, M. Hügel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4110-4114.
- [54] A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4112-4118.
- [55] P. Apostol, J. Eccher, M. E. R. Dotto, C. B. Costa, T. Cazati, E. A. Hillard, H. Bock, I. H. Bechtold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 32390-32397.
- [56] M. Dechant, *Masterarbeit: Phthalocyanin-Sternmesogene und ihre Selbstorganisation in kolumnaren Mesophasen* **2016**, Universität Würzburg.
- [57] C. Kim, M.-C. Chen, Y.-J. Chiang, Y.-J. Guo, J. Youn, H. Huang, Y.-J. Liang, Y.-J. Lin, Y.-W. Huang, T.-S. Hu, G.-H. Lee, A. Facchetti, T. J. Marks, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 801-813.
- [58] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721.
- [59] U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. B. Nimoth, H. Klauk, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1370-1375.
- [60] G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581-1593.
- [61] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067-2070.
- [62] F. May, V. Marcon, M. R. Hansen, F. Grozema, D. Andrienko, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9538-9545.
- [63] J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 48-50.
- [64] M. Lee, J.-W. Kim, S. Peleshanko, K. Larson, Y.-S. Yoo, D. Vaknin, S. Markutsya, V. V. Tsukruk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121-9128.
- [65] M. Lehmann, M. Dechant, M. Lambov, T. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1653-1664.
- [66] E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10174-10190.
- [67] A. Watarai, K. Ohta, M. Yasutake, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 1444-1456.
- [68] H. Hayashi, W. Nishashi, T. Umeyama, Y. Matano, S. Seki, Y. Shimizu, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10736-10739.

- [69] P. Maier, *Dissertation: Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sterisch überfrachteter Sternmesogene mit hexasubstituiertem Benzolkern und ihrer Wirt-Gast-Mesogene* **2019**, Universität Würzburg.
- [70] M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845-895.
- [71] T. Hegmann, H. Qi, V. M. Marx, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2007**, *17*, 483-508.
- [72] M. Lehmann, *Lecture Supramolecular Chemistry – Liquid Crystals* **WS 2018/2019**, Universität Würzburg.
- [73] D. Andrienko, *J. Mol. Liq.* **2018**, *267*, 520-541.
- [74] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
- [75] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343-354.
- [76] M. Jahr, *Dissertation: Neue sternförmige Mesogene: Strukturbildung und Chromophore* **2010**, Technische Universität Chemnitz.
- [77] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599-610.
- [78] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148-13168.
- [79] J. Tant, Y. H. Geerts, M. Lehmann, V. De Cupere, G. Zucchi, B. W. Laursen, T. Bjørnholm, V. Lemaur, V. Marcq, A. Burquel, E. Hennebicq, F. Gardebien, P. Viville, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. Cornil, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20315-20323.
- [80] V. Lemaur, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J.-L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271-3279.
- [81] P. Maier, M. Grüne, M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1018-1022.
- [82] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566-584.
- [83] J. W. G. Goodby, P. J. Collings, J. Wiley, Sons, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, E. P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 8*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [84] G. Schweicher, G. Gbabode, F. Quist, O. Debever, N. Dumont, S. Sergeyev, Y. H. Geerts, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5867-5874.
- [85] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847-1874.
- [86] J. Hoogboom, J. A. Elemans, T. Rasing, A. E. Rowan, R. J. Nolte, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1186-1191.
- [87] S. Zimmermann, J. H. Wendorff, C. Weder, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2218-2223.
- [88] N. Hu, R. Shao, Y. Shen, D. Chen, N. A. Clark, D. M. Walba, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2066-2071.
- [89] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902-1929.

- [90] R. J. Bushby, N. Boden, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 4*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 521-567.
- [91] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684-689.
- [92] A. Tracz, T. Pakula, J. K. Jeszka, *Mater. Sci.-Poland* **2004**, *22*, 415-421.
- [93] M. Gsänger, E. Kirchner, M. Stolte, C. Burschka, V. Stepanenko, J. Pflaum, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2351-2362.
- [94] H. A. Becerril, M. E. Roberts, Z. Liu, J. Locklin, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2588-2594.
- [95] M. Ahmida, S. Dufour, H.-S. Li, H. Kayal, R. Schmidt, C. E. DeWolf, S. H. Eichhorn, *Soft Matter* **2013**, *9*, 811-819.
- [96] N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. Y. Josefowicz, J. P. McCauley, A. B. Smith, *Science* **1994**, *264*, 77-79.
- [97] N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Balashev, T. R. Jensen, P. B. Howes, K. Kjaer, A. Fechtenkötter, N. Tchebotareva, S. Ito, K. Müllen, T. Bjørnholm, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4894-4901.
- [98] S. Kubowicz, U. Pietsch, M. D. Watson, N. Tchebotareva, K. Müllen, A. F. Thünemann, *Langmuir* **2003**, *19*, 5036-5041.
- [99] O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Sølling, A. M. van de Craats, N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2252-2258.
- [100] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Siringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495-499.
- [101] H. Kazuaki, K. Mutsumi, O. Kazuchika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 781-787.
- [102] W. Pisula, Ž. Tomović, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893-904.
- [103] E. Charlet, E. Grelet, *Physical Review E* **2008**, *78*, 041707.
- [104] E. Grelet, H. Bock, *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 712-718.
- [105] E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi, I. Seguy, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 024107.
- [106] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze, F. Nallet, *Eur. Phys. J. E* **2010**, *31*, 343-349.
- [107] E. Pouzet, V. D. Cupere, C. Heintz, J. W. Andreasen, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, P. Viville, R. Lazzaroni, G. Gbabode, Y. H. Geerts, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14398-14406.
- [108] T. Brunet, O. Thiebaut, E. Charlet, H. Bock, J. Kelber, E. Grelet, *EPL (Europhysics Letters)* **2011**, *93*, 16004.

- [109] J. Eccher, W. Zajaczkowski, G. r. C. Faria, H. Bock, H. Von Seggern, W. Pisula, I. H. Bechtold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16374-16381.
- [110] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1047-1053.
- [111] G. Pelzl, S. Diele, K. Ziebarth, W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 765-773.
- [112] E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2333-2336.
- [113] S. R. McLaren, D. J. Tate, O. R. Lozman, G. H. Mehl, R. J. Bushby, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5754-5763.
- [114] M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko, U. Baumeister, D. Sebastiani, G. Richardt, H. W. Spiess, M. R. Hansen, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030-3033.
- [115] O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363-1366.
- [116] J. Vollmeyer, U. Baumeister, S. Höger, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 910-920.
- [117] I. Nierengarten, S. Guerra, H. Ben Aziza, M. Holler, R. Abidi, J. Barberá, R. Deschenaux, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6185-6189.
- [118] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501-3507.
- [119] R. Poupko, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6094-6105.
- [120] T. M. Swager, B. Xu, in *Calixarenes 50th Anniversary: Commemorative Issue* (Eds.: J. Vicens, Z. Asfari, J. M. Harrowfield), Springer, Dordrecht, **1994**, pp. 389-398.
- [121] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702-705.
- [122] Y. Matsuo, A. Muramatsu, R. Hamasaki, N. Mizoshita, T. Kato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 432-433.
- [123] Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3052-3053.
- [124] H. Meier, E. Karpouk, M. Lehmann, D. Schollmeyer, V. Enkelmann, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 775-781.
- [125] M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377-13394.
- [126] M. Hügel, M. Dechant, N. Scheuring, T. Ghosh, M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3352-3361.
- [127] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chem. unserer Zeit* **2010**, *44*, 174-189.
- [128] F. E. Ala'a, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201-1213.
- [129] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [130] M. Lehmann, *Design Prinzipien von photovoltaisch aktiven organischen Molekülen - Nichtkonventionelle Mesomorphe Materialien - Vorstellungsvortrag 2010*, Technische Universität Chemnitz.

- [131] D. Venkataraman, S. Yurt, B. H. Venkatraman, N. Gavvalapalli, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 947-958.
- [132] P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456-469.
- [133] M. L. Tietze, W. Tress, S. Pfützner, C. Schünemann, L. Burtone, M. Riede, K. Leo, K. Vandewal, S. Olthof, P. Schulz, A. Kahn, *Physical Review B* **2013**, *88*, 085119.
- [134] M. Hiramoto, Y. Shinmura, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Eds.: S. Kasap, P. Capper), Springer International Publishing, Cham, **2017**, pp. 1329-1338.
- [135] B. C. Thompson, J. M. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58-77.
- [136] L. Dong, W. Li, W.-S. Li, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3447-3461.
- [137] A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M. R. Andersson, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Commun.* **2000**, 2487-2488.
- [138] A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931-1943.
- [139] B. Joussetme, P. Blanchard, E. Levillain, R. de Bettignies, J. Roncali, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3020-3025.
- [140] A. M. v. d. Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469-1472.
- [141] M. Sommer, S. Huettner, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10788-10797.
- [142] M. Sommer, S. Huettner, M. Thelakkat, in *Complex Macromolecular Systems II* (Eds.: H.-W. Schmidt, A. H. E. Müller), Springer, Heidelberg, **2009**, pp. 123-153.
- [143] Y. H. Geerts, O. Debever, C. Amato, S. Sergejev, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 49.
- [144] M. Ince, M. V. Martínez-Díaz, J. Barberá, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1531-1536.
- [145] M. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 700-704.
- [146] M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, D. Meissner, C. Winder, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1491-1492.
- [147] M. Krug, C. Stangel, A. Zieleniewska, T. Clark, T. Torres, A. G. Coutsolelos, D. M. Guldi, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2806-2815.
- [148] M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, A. Efimov, H. Vahasalo, J. Jukola, P. Vainiotalo, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *430*, 36-40.
- [149] C. L. Wang, W. B. Zhang, H. J. Sun, R. M. Van Horn, R. R. Kulkarni, C. C. Tsai, C. S. Hsu, B. Lotz, X. Gong, S. Z. Cheng, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1375-1382.
- [150] C. L. Wang, W. B. Zhang, R. M. Van Horn, Y. Tu, X. Gong, S. Z. Cheng, Y. Sun, M. Tong, J. Seo, B. B. Hsu, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2951-2956.

- [151] M. Shimizu, L. Tauchi, T. Nakagaki, A. Ishikawa, E. Itoh, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 264-282.
- [152] T. Kamei, T. Kato, E. Itoh, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 1261-1275.
- [153] L. Tauchi, T. Nakagaki, M. Shimizu, E. Itoh, M. Yasutake, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 1080-1093.
- [154] A. Ishikawa, K. Ono, K. Ohta, M. Yasutake, M. Ichikawa, E. Itoh, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 366-379.
- [155] M. Yoshioka, K. Ohta, Y. Miwa, S. Kutsumizu, M. Yasutake, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 856-868.
- [156] A. Watarai, S. n. Yajima, A. Ishikawa, K. Ono, M. Yasutake, K. Ohta, *ECS Transactions* **2015**, *66*, 21-43.
- [157] S. Foley, G. Jones, R. Liuzzi, D. J. McGarvey, M. H. Perry, T. George Truscott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1725-1730.
- [158] A. D. Garland, I. Chambrier, A. N. Cammidge, M. J. Cook, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7310-7314.
- [159] R. F. Enes, J.-J. Cid, A. Hausmann, O. Trukhina, A. Gouloumis, P. Vázquez, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tomé, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1727-1736.
- [160] D. M. Guldi, I. Zilbermann, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18485-18494.
- [161] F. D'Souza, E. Maligaspe, A. S. Sandanayaka, N. K. Subbaiyan, P. A. Karr, T. Hasobe, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10951-10959.
- [162] S. K. Das, A. Mahler, A. K. Wilson, F. D'Souza, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2462-2472.
- [163] M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733-3740.
- [164] L. Liqiang, T. Qingxin, L. Hongxiang, H. Wenping, Y. Xiaodi, S. Zhigang, L. Yuanqi, Z. Daoben, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2231-2240.
- [165] B. Kadem, E. N. Kaya, A. Hassan, M. Durmuş, T. Basova, *Sol. Energy* **2019**, *189*, 1-7.
- [166] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
- [167] L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15672-15682.
- [168] İ. Ömeroğlu, A. Şenocak, H. Yetkin, H. Y. Güney, E. Demirbaş, M. Durmuş, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2019**, *23*, 1132-1143.
- [169] F. A. Sarı, M. Kazıcı, E. Harputlu, S. Bozar, Ö. Koyun, Y. Sahin, N. Ugur, M. Ince, S. Günes, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 13692-13699.

- [170] M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
- [171] B. Yu, L. Huang, H. Wang, D. Yan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1017-1020.
- [172] K. Ishii, K. Kubo, T. Sakurada, K. Komori, Y. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4932-4934.
- [173] G. Gümrükçü, G. K. Karaođlan, A. Erdođmuş, A. Gül, U. Avciata, *J. Chem.* **2014**, *2014*, 435834.
- [174] L. Edwards, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *33*, 292-310.
- [175] J. Mack, M. J. Stillman, in *The Porphyrin handbook: Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization, Vol. 16* (Eds.: K. M. Kardish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, California, **2003**.
- [176] P. Batat, M. Bayar, B. Pur, E. Çoker, V. Ahsen, F. Yuksel, A. L. Demirel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15574-15583.
- [177] B. Pur, F. Yuksel, V. Ahsen, *Dyes and Pigments* **2012**, *93*, 1498-1505.
- [178] A. M. D'Ascanio, *Master Thesis: A study of solvent and metal effects on the formation of phthalocyanines at room temperature* **1999**, York University.
- [179] F. Lv, B. Cao, Y. Cui, T. Liu, *Molecules* **2012**, *17*, 6348-6361.
- [180] S. Cogal, S. Erten-Ela, K. Ocakoglu, A. U. Oksuz, *Dyes Pigment.* **2015**, *113*, 474-480.
- [181] S. Cogal, K. Ocakoglu, A. U. Oksuz, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *423*, 139-144.
- [182] V. Nemykin, E. Lukyanets, *Arkivoc* **2010**, *1*, 136-208.
- [183] S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1579-1582.
- [184] G. Crucius, *Dissertation: Synthesen nichtperipher glykokonjugierter Zink (II) phthalocyanine* **2013**, Universität Tübingen.
- [185] T. J. Hurley, M. A. Robinson, S. I. Trotz, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 389-392.
- [186] V. Borodkin, *Russ. J. Appl. Chem* **1958**, *31*, 803.
- [187] M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085-10093.
- [188] B. Görlach, M. Dachtler, T. Glaser, K. Albert, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2459-2465.
- [189] M. Bai, R. Song, Y. Zhang, S. Han, X. Song, F. Meng, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *28*, 99-103.
- [190] M. Ince, F. Cardinali, J.-H. Yum, M. V. Martínez-Díaz, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6343-6348.
- [191] M. Durmuş, T. Nyokong, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 659-668.
- [192] M. S. Simpson, A. Beeby, S. M. Bishop, A. J. MacRobert, A. W. Parker, D. Phillips, in *Time-Resolved Laser Spectroscopy in Biochemistry III, Vol. 1640*, International Society for Optics and Photonics, **1992**, pp. 520-529.
- [193] J.-Y. Liu, P.-C. Lo, X.-J. Jiang, W.-P. Fong, D. K. Ng, *Dalton Trans.* **2009**, 4129-4135.

- [194] N. Özgür, I. Nar, A. Gül, E. Hamuryudan, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *781*, 53-58.
- [195] F. Bächle, C. Maichle-Mössmer, T. Ziegler, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1081-1093.
- [196] Z. Zhao, T. Nyokong, M. D. Maree, *Dalton Trans.* **2005**, 3732-3737.
- [197] H. Z. Gök, *Turk. J. Chem.* **2015**, *39*, 750-763.
- [198] T. B. Ogunbayo, A. Ogunsiye, T. Nyokong, *Dyes Pigment.* **2009**, *82*, 422-426.
- [199] Y. Takagi, K. Ohta, S. Shimosugi, T. Fujii, E. Itoh, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14418-14425.
- [200] X. Álvarez-Micó, M. J. Calvete, M. Hanack, T. Ziegler, *Synthesis* **2007**, *2007*, 2186-2192.
- [201] Y. H. Gursel, B. F. Senkal, M. Kandaz, F. Yakuphanoglu, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1490-1496.
- [202] J. M. Warman, M. P. de Haas, G. Dicker, F. C. Grozema, J. Piris, M. G. Debije, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600-4609.
- [203] H. Iino, J.-i. Hanna, R. J. Bushby, B. Movaghar, B. J. Whitaker, M. J. Cook, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 132102.
- [204] D. J. Tate, R. Anémian, R. J. Bushby, S. Nanan, S. L. Warriner, B. J. Whitaker, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 120-128.
- [205] K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 423-433.
- [206] A. Montellano López, A. Mateo-Alonso, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1305-1318.
- [207] D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36.
- [208] M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153-1184.
- [209] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: chemistry and reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [210] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.
- [211] X. Zhang, X.-D. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 501-504.
- [212] D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 321-327.
- [213] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1587-1597.
- [214] L. Martín-Gomis, R. Díaz-Puertas, S. Seetharaman, P. A. Karr, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á. Sastre-Santos, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4822-4832.
- [215] P. Piotrowski, J. Pawłowska, J. Pawłowski, A. Więckowska, R. Bilewicz, A. Kaim, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2353-2362.
- [216] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- [217] N. Tagmatarchis, M. Prato, *Synlett* **2003**, *6*, 768-779.
- [218] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519-526.
- [219] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1399-1420.

- [220] R. Martinez Utrilla, R. Sastre, F. Catalina, J. L. Mateo, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *46*, 113-119.
- [221] W. J. Muizebelt, R. J. F. Nivard, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1968**, 913-920.
- [222] G. Giacomelli, L. Lardicci, A. Saba, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 314-317.
- [223] W. J. Muizebelt, R. J. F. Nivard, *Chem. Commun.* **1965**, 148-149.
- [224] K. Gaukroger, J. A. Hadfield, L. A. Hepworth, N. J. Lawrence, A. T. McGown, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8135-8138.
- [225] D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Frišćić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12483-12486.
- [226] J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467-7479.
- [227] T. M. Figueira-Duarte, A. Gégout, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 109-119.
- [228] A. Gégout, M. Holler, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 3627-3634.
- [229] D. I. Schuster, B. Nuber, S. A. Vail, S. MacMahon, C. Lin, S. R. Wilson, A. Khong, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 315-321.
- [230] A. Gégout, J.-F. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, A. Saquet, A. Listorti, A. Belbakra, C. Chiorboli, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8825-8833.
- [231] S. Campidelli, R. Deschenaux, J.-F. Eckert, D. Guillon, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 656-657.
- [232] T. Nhu Y Hoang, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, E. Gorecka, R. Deschenaux, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4948-4953.
- [233] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733-1738.
- [234] A. B. Juan, R. O. Liliana, *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 744-775.
- [235] E. N. Durantini, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 4201-4222.
- [236] S. Young Han, H. Suck Lee, D. Hye Choi, J. Woon Hwang, D. Mo Yang, J.-G. Jun, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 1425-1432.
- [237] J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87-99.
- [238] B. A. Arbuzov, *Pure. Appl. Chem* **1964**, *9*, 307-353.
- [239] M. Funahashi, J.-i. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2574-2576.
- [240] P. van Rijn, T. J. Savenije, M. C. A. Stuart, J. H. van Esch, *Chem. Commun.* **2009**, 2163-2165.
- [241] X. Yang, L. Wang, C. Wang, W. Long, Z. Shuai, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3205-3211.
- [242] R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2628-2635.

- [243] K. Matsumoto, M. Fujitsuka, T. Sato, S. Onodera, O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11632-11638.
- [244] R. A. J. Janssen, D. Moses, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9519-9527.
- [245] H. F. Hsu, S. J. Chien, H. H. Chen, C. H. Chen, L. Y. Huang, C. H. Kuo, K. J. Chen, C. W. Ong, K. T. Wong, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 683-689.
- [246] P. Liu, Y. Zhang, G. Feng, J. Hu, X. Zhou, Q. Zhao, Y. Xu, Z. Tong, W. Deng, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5259-5264.
- [247] K. P. Gan, M. Yoshio, T. Kato, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5073-5080.
- [248] P. R. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10990-10991.
- [249] M. Liu, Y. Chen, C. Zhang, C. Li, W. Li, Z. Bo, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 895-899.
- [250] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [251] V. Wittmann, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 1122-1127.
- [252] S. Kuiper, W. F. Jager, T. J. Dingemans, S. J. Picken, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 389-396.
- [253] S. Gloza, *Dissertation: Synthese und Charakterisierung von Anthracen- und Anthrachinon-substituierten sternförmigen Mesogenen* **2014**, Universität Würzburg.
- [254] R. Oldenbourg, *Cold Spring Harbor Protocols* **2013**, 1023-1036.
- [255] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, 1. Aufl., Weinheim, **2003**.
- [256] J. W. G. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, E. P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [257] J. W. G. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, E. P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 4*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [258] S. J. Cowling, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 263-300.
- [259] O. D. Lavrentovich, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 189-241.
- [260] J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 59-76.
- [261] D. M. Agra-Kooijman, S. Kumar, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 301-338.
- [262] P. A. Heiney, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 4*, 2nd ed. (Eds.: J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P. J. Collings), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 521-567.

- [263] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 1918, 98-100.
- [264] J. I. Langford, A. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, 11, 102-113.
- [265] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Stolte, M. Lehmann, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2646.
- [266] S. Mao, Z. Duan, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 1046-1063.
- [267] W. Wagner, A. Pruß, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 387-535.
- [268] F. Ghani, J. Kristen, H. Riegler, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 439-449.
- [269] M. Mahl, *Bachelorarbeit: Sternförmige Phthalocyanine und Porphyrine* **2014**, Universität Würzburg.
- [270] H. J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder, C. Moll, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9017-9020.
- [271] S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. Lever, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3057-3069.
- [272] V. Gudipati, D. P. Curran, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3599-3607.
- [273] D.-H. Tang, Q.-H. Fan, *J. Chem. Res.* **2003**, 2003, 698-699.
- [274] W. Yang, P. F. Xia, M. S. Wong, *Org. Lett.* **2010**, 12, 4018-4021.
- [275] A.-C. Bédard, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2108-2113.
- [276] P. Jonkheijm, M. Fransen, A. P. Schenning, E. Meijer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1280-1286.
- [277] S. Maruyama, K. Sato, H. Iwahashi, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 714-716.
- [278] G. De La Torre, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, 1, 221-226.
- [279] A. Efimov, E. Sariola, H. Lemmetyinen, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, 13, 1-13.
- [280] M. Lehmann, M. Dechant, M. Holzapfel, A. Schmiedel, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3610-3615.
- [281] A. Wagner, M.-P. Heitz, C. Mioskowski, *Chem. Commun.* **1989**, 1619-1620.
- [282] M. Lehmann, M. Dechant, *Liq. Cryst.* **2020**, 47, 1214-1222.
- [283] F. Yüksel, A. Gül Gürek, C. Lebrun, V. Ahsen, *New J. Chem.* **2005**, 29, 726-732.
- [284] L. Tejerina, M. V. Martínez-Díaz, T. s. Torres, *Org. Lett.* **2015**, 17, 552-555.
- [285] M. Ince, J. Bartelmess, D. Kiessling, K. Dirian, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1472-1480.
- [286] L. Field, P. R. Engelhardt, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3647-3655.
- [287] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9730-9733.
- [288] H. Morishima, J. Yoshizawa, R. Ushijima, T. Takeuchi, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1982**, 35, 1500-1506.
- [289] K. Ajito, D. Ikeda, K. Komuro, C. Nosaka, N. Wako, S. Kondo, T. Takeuchi, *J. Antibiot.* **1989**, 42, 1133-1144.

- [290] R. M. Thomas, G. H. Mohan, D. S. Iyengar, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4721-4724.
- [291] A. Moussaron, P. Arnoux, R. Vanderesse, E. Sibille, P. Chaimbault, C. Frochot, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10116-10122.
- [292] O. Langmar, C. R. Ganivet, A. Lennert, R. D. Costa, G. de la Torre, T. Torres, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7688-7692.
- [293] C. Dent, R. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027-1031.
- [294] D. González-Rodríguez, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1871-1879.
- [295] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.
- [296] E. Corey, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549-2550.
- [297] S. Hanamura, K. Hanaya, M. Shoji, T. Sugai, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2016**, *128*, 19-26.
- [298] P. Patschinski, C. Zhang, H. Zipse, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8348-8357.
- [299] M. Lalonde, T. Chan, *Synthesis* **1985**, *1985* (9), 817-845.
- [300] K. W. C. Poon, G. B. Dudley, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3923-3927.
- [301] D. P. Flaherty, T. Kiyota, Y. Dong, T. Ikezu, J. L. Vennerstrom, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 7992-7999.
- [302] B.-F. Ruan, X.-F. Huang, H. Ding, C. Xu, H.-M. Ge, H.-L. Zhu, R.-X. Tan, *Chem. Biodivers.* **2006**, *3*, 975-981.
- [303] S. E. Denmark, T. Kobayashi, C. S. Regens, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4745-4759.
- [304] L. Gao, J. Han, X. Lei, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 360-363.
- [305] K. M. Solntsev, P. L. McGrier, C. J. Fahrni, L. M. Tolbert, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2429-2432.
- [306] D. R. Vinayakumara, K. Swamynathan, S. Kumar, A. V. Adhikari, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 7099-7108.
- [307] Y.-X. Li, F.-F. Fan, J. Wang, L. Cseh, M. Xue, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13739-13747.
- [308] A. Kumar, W. Pisula, C. Sieber, M. Klapper, K. Müllen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 6074-6084.
- [309] R. Balasaravanan, A. Siva, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5099-5106.
- [310] A. V. Ziminov, M. A. Furman, E. V. Borisov, N. S. Seravin, S. M. Ramsh, *Macroheterocycles* **2016**, *9*, 387-394.
- [311] S. S. Moleele, J. P. Michael, C. B. de Koning, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2831-2844.
- [312] M. Baumann, *Bachelorarbeit: Synthese von sternförmigen Phthalocyaninen mit Bithiophen-Einheiten* **2016**, Universität Würzburg.
- [313] A. Yahyazadeh, V. Azimi, *Int. J. Nano Dimens.* **2014**, *5*, 35-39.
- [314] Y. Zhang, D. Ren, S. Guan, Y. Na, G. Wang, Z. Jiang, *e-Polymers* **2009**, *9*, 083.
- [315] V. Aranyos, A. M. Castano, H. Grennberg, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 714-720.

- [316] S.-L. Wu, C.-Y. Hong, K.-Y. Wu, S.-T. Lan, C.-T. Hsieh, H.-L. Chen, C.-L. Wang, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2011-2015.
- [317] P. An, Z. Yu, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9920-9922.
- [318] S. Gronowitz, D. Peters, *Heterocycles (Sendai)* **1990**, *30*, 645-658.
- [319] A. Migliorini, C. Oliviero, T. Gasperi, M. A. Loreto, *Molecules* **2012**, *17*, 4508-4521.
- [320] M. M. Heravi, E. Hashemi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9145-9178.
- [321] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099-1118.
- [322] J. Sinha, S. J. Lee, H. Kong, T. W. Swift, H. E. Katz, *Macromolecules* **2013**, *46*, 708-717.
- [323] G. Berionni, V. Morozova, M. Heininger, P. Mayer, P. Knochel, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6317-6324.
- [324] T. Inouchi, T. Aotake, H. Yakushiji, M. Abe, S. Shinamura, Y. Sadamitsu, in *WO 2018/079653*, **2018**.
- [325] T. L. Andersen, M. W. Frederiksen, K. Domino, T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10396-10400.
- [326] M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772-3774.
- [327] Y. Li, Y. Murakami, S. Katsumura, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 787-789.
- [328] K. R. Kumar, P. Satyanarayana, B. S. Reddy, *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1189-1191.
- [329] N. Hama, T. Matsuda, T. Sato, N. Chida, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2687-2690.
- [330] S. P. G. Costa, R. M. F. Batista, M. M. M. Raposo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9733-9737.
- [331] M. L. Kirk, D. A. Shultz, D. E. Stasiw, G. F. Lewis, G. Wang, C. L. Brannen, R. D. Sommer, P. D. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17144-17154.
- [332] M. Lehmann, M. Dechant, D. Weh, E. Freytag, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 1934-1938.
- [333] D. Samanta, A. Singh, P. Verma, S. Bhattacharyya, S. Roy, T. K. Maji, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 10946-10952.
- [334] M. Li, E. Khoshdel, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4405-4411.
- [335] D. Weh, *Bachelorarbeit: Strukturaufklärung helikaler kolumnarer Phasen fullerensubstituierter Phthalocyanine* **2019**, Universität Würzburg.
- [336] R. F. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 351-353.
- [337] M. Plank, *Masterarbeit: Ermittlung der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung von ausgewählten Polyolefinen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters* **2010**, Institut für Kunststoffverarbeitung - Montanuniversität Leoben.
- [338] S. C. Solleder, R. V. Schneider, K. S. Wetzel, A. C. Boukis, M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600711.
- [339] M. Lehmann, *Dissertation: Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Stilbenoiden Dentrimeren und Sternverbindungen* **1999**, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

- [340] S. K. Prasad, D. S. Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 121-139.
- [341] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem* **1987**, *59*, 779-832.
- [342] S. T. Trzaska, H.-F. Hsu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4518-4519.
- [343] M. Lehmann, M. Dechant, L. Gerbig, M. Baumann, *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 1985-1994.
- [344] M. Li, Q. Chen, *Polymer* **2003**, *44*, 2793-2798.
- [345] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379-384.
- [346] K. J. Smit, *J. Energ. Mater.* **1991**, *9*, 81-103.
- [347] A. T. Bilgiçli, A. Günsel, M. Kandaz, A. R. Özkaya, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7047-7056.
- [348] X. Wang, Y. Zhang, X. Sun, Y. Bian, C. Ma, J. Jiang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7136-7141.
- [349] D. M. Krichevsky, A. V. Zasedatelev, A. Y. Tolbin, S. Y. Luchkin, A. B. Karpo, V. I. Krasovskii, L. G. Tomilova, *Thin Solid Films* **2017**, *642*, 295-302.
- [350] A. Y. Tolbin, A. V. Dzuban, V. I. Shestov, Y. I. Gudkova, V. K. Brel, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *RSC Advances* **2015**, *5*, 8239-8247.
- [351] M. Dechant, M. Lehmann, G. Uzurano, A. Fujii, M. Ozaki, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5689-5698.
- [352] M. T. Zhao, B. P. Singh, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5535-5541.
- [353] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70.
- [354] M. Lambov, N. Hensiek, A.-C. Pöppler, M. Lehmann, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 2219-2229.
- [355] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, D. Güzeller, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7512-7515.
- [356] S. Archambeau, I. Séguy, P. Jolinet, J. Farenc, P. Destruel, T. Nguyen, H. Bock, E. Grelet, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2078-2086.
- [357] P. Martin, F. Brochard-Wyart, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3296.
- [358] O. Thiebaut, H. Bock, E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6886-6887.
- [359] B. Meng, H. Song, X. Chen, Z. Xie, J. Liu, L. Wang, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4357-4363.
- [360] B. Meng, J. Liu, L. Wang, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1261-1270.
- [361] M. Ahmida, R. Larocque, M. S. Ahmed, A. Vacaru, B. Donnio, D. Guillon, S. H. Eichhorn, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1292-1303.
- [362] N. Zharnikova, N. Usol'tseva, E. Kudrik, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3161-3167.
- [363] P. Apostol, A. Bentaleb, M. Rajaoarivelo, R. Clérac, H. Bock, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5569-5576.

- [364] B. Canımurbey, M. C. Taşkan, S. Demir, E. Duygulu, D. Atilla, F. Yuksel, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 7424-7435.
- [365] D. González-Rodríguez, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1871-1879.
- [366] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, M. S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192-2277.
- [367] C. Romero-Nieto, A. Medina, A. Molina-Ontoria, C. G. Claessens, L. Echegoyen, N. Martín, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4953-4955.
- [368] M. Baumann, *Masterarbeit: Umbrella-Shaped Mesogens for Polar and Ferroelectric Liquid-crystalline Phases* **2019**, Universität Würzburg.
- [369] J. Guilleme, J. Aragón, E. Ortí, E. Cavero, T. Sierra, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, D. González-Rodríguez, T. Torres, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 985-989.
- [370] C. Zhang, K. Nakano, M. Nakamura, F. Araoka, K. Tajima, D. Miyajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3326-3330.
- [371] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. A. Empl, P. Heremans, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3406.
- [372] Z. El Jouad, E. M. El-Menyawy, G. Louarn, L. Arzel, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernède, L. Cattin, *J. Phys. Chem. Solids* **2020**, *136*, 109142.
- [373] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [374] P. A. Heiney, *Datasqueeze software, Wayne, PA, USA* **2006**.
- [375] G. R. Cokelet, F. J. Hollander, J. H. Smith, *J. Chem. Eng. Data* **1969**, *14*, 470-473.
- [376] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 889.
- [377] K. Tanabe, T. Yasuda, M. Yoshio, T. Kato, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4271-4274.
- [378] P. Dechambenoit, S. Ferlay, B. Donnio, D. Guillon, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 734-736.
- [379] T. M. Figueira-Duarte, A. Gégout, J. Olivier, F. Cardinali, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3879-3884.
- [380] Y. Chen, R. Wombacher, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polymer* **2003**, *44*, 5513-5520.
- [381] Y. Zhang, D. Ren, S. Guan, Y. Na, G. Wang, Z. Jiang, **2009**, *9*, 083.
- [382] N. Kolb, M. Winkler, C. Syldatk, M. A. R. Meier, *Eur. Polym. J.* **2014**, *51*, 159-166.
- [383] S. Mangaleswaran, N. P. Argade, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5259-5261.
- [384] K. Parikka, K. Wähälä, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 22.
- [385] J. J. Apperloo, L. B. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R. A. J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2384-2396.
- [386] S. Lightowler, M. Hird, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5538-5549.
- [387] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis* **1993**, *1993*, 194-196.

12. Anhang

Tabelle 14: Übersicht über Zellparameter und die d -Werte der Zielverbindungen.

| S1, Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 37.9 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 32.8 | 32.8 |
| 1 | 1 | 0 | 19.0 | 18.9 |
| 2 | 0 | 0 | 16.4 | 16.4 |
| 2 | 1 | 0 | 12.4 | 12.4 |
| 3 | 0 | 0 | 10.9 | 10.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.5 | - |

| S1, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 38.0 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 32.9 | 32.9 |
| 1 | 1 | 0 | 19.0 | 19.0 |
| 2 | 0 | 0 | 16.4 | 16.4 |
| 2 | 1 | 0 | 12.4 | 12.4 |
| 3 | 0 | 0 | 11.0 | 11.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S1, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 38.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 33.0 | 33.0 |
| 1 | 1 | 0 | 19.0 | 19.0 |
| 2 | 0 | 0 | 16.5 | 16.4 |
| 2 | 1 | 0 | 12.4 | 12.5 |
| 3 | 0 | 0 | 11.0 | 11.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.1 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

Anhang

| S2, Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 49.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.2 | 43.2 |
| 1 | 1 | 0 | 24.9 | 24.9 |
| 2 | 0 | 0 | 21.5 | 21.6 |
| 2 | 1 | 0 | 16.4 | 16.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S2, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 50.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.4 | 43.4 |
| 1 | 1 | 0 | 24.9 | 25.0 |
| 2 | 0 | 0 | 21.5 | 21.7 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.1 | - |
| π - π -Abstand | | | - | - |

| Mischung S2 : S7 (2 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 48.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 41.8 | 41.8 |
| 1 | 1 | 0 | 24.1 | 24.1 |
| 2 | 0 | 0 | 20.7 | 20.8 |
| 2 | 1 | 0 | 15.8 | 15.8 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S2 : S7 (2 : 1), Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 48.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 41.8 | 41.8 |
| 1 | 1 | 0 | 24.1 | 24.1 |
| 2 | 0 | 0 | 20.7 | 20.8 |

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 1 | 0 | 15.8 | 15.8 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S2 : S7 (2 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 47.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 41.3 | 41.3 |
| 1 | 1 | 0 | 23.9 | 23.8 |
| 2 | 0 | 0 | 20.6 | 20.6 |
| 2 | 1 | 0 | 15.6 | 15.6 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.2 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| Mischung S2 : S7 (1.5 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 49.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.5 | 42.5 |
| 1 | 1 | 0 | 24.7 | 24.5 |
| 2 | 0 | 0 | 21.2 | 21.2 |
| 2 | 1 | 0 | 16.0 | 16.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S2 : S7 (1.5 : 1), Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 48.9 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.3 | 42.3 |
| 1 | 1 | 0 | 24.5 | 24.4 |
| 2 | 0 | 0 | 21.1 | 21.2 |
| 2 | 1 | 0 | 16.0 | 16.0 |
| 3 | 0 | 0 | 14.3 | 14.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

Anhang

| Mischung S2 : S7 (1.5 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 48.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 41.8 | 41.8 |
| 1 | 1 | 0 | 24.0 | 24.1 |
| 2 | 0 | 0 | 21.1 | 20.9 |
| 2 | 1 | 0 | 15.7 | 15.8 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| Mischung S2 : S7 (1 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 50.0 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.3 | 43.3 |
| 2 | 1 | 0 | 16.3 | 16.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S2 : S7 (1 : 1), Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 49.6 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.9 | 42.9 |
| 2 | 0 | 0 | 21.5 | 21.5 |
| 2 | 1 | 0 | 16.2 | 16.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S2 : S7 (1 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 48.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.1 | 42.1 |
| 2 | 0 | 0 | 21.1 | 21.1 |
| 2 | 1 | 0 | 15.9 | 15.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S3, Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 66.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 57.3 | 57.3 |
| 1 | 1 | 0 | 33.1 | 33.1 |
| 2 | 0 | 0 | 28.5 | 28.7 |
| 2 | 1 | 0 | 21.6 | 21.7 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S3, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 65.0 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 56.3 | 56.3 |
| 1 | 1 | 0 | 32.5 | 32.5 |
| 2 | 0 | 0 | 28.2 | 28.1 |
| 2 | 1 | 0 | 21.2 | 21.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | - | - |

| S3, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 63.9 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 55.3 | 55.3 |
| 1 | 1 | 0 | 32.0 | 32.0 |
| 2 | 0 | 0 | 27.6 | 27.7 |
| 2 | 1 | 0 | 20.8 | 20.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.1 | - |
| π - π -Abstand | | | - | - |

| S4, Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 41.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 36.2 | 36.2 |
| 1 | 1 | 0 | 21.0 | 20.9 |

Anhang

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 0 | 0 | 18.0 | 18.1 |
| 2 | 1 | 0 | 13.7 | 13.7 |
| 3 | 0 | 0 | 12.1 | 12.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S4, Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = 63.9 \text{ \AA}$, $b = 41.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 35.0 | 34.9 |
| 2 | 0 | 0 | 32.0 | 32.0 |
| 0 | 2 | 0 | 21.0 | 20.9 |
| 3 | 1 | 0 | 19.0 | 19.0 |
| 2 | 2 | 0 | 17.6 | 17.5 |
| 4 | 0 | 0 | 15.9 | 16.0 |
| 1 | 3 | 0 | 13.7 | 13.6 |
| 4 | 2 | 0 | 12.7 | 12.7 |
| 5 | 1 | 0 | 12.2 | 12.2 |
| 6 | 0 | 0 | 10.6 | 10.7 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.7 | - |

| S4, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = 64.7 \text{ \AA}$, $b = 42.4 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 35.4 | 34.5 |
| 2 | 0 | 0 | 32.4 | 32.3 |
| 0 | 2 | 0 | 21.1 | 21.2 |
| 3 | 1 | 0 | 19.4 | 19.2 |
| 2 | 2 | 0 | 17.8 | 17.7 |
| 4 | 0 | 0 | 16.3 | 16.2 |
| 1 | 3 | 0 | 13.8 | 13.8 |
| 4 | 2 | 0 | 12.9 | 12.9 |
| 5 | 1 | 0 | 12.4 | 12.4 |
| 6 | 0 | 0 | 10.7 | 10.8 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |

| | | |
|------------------------|-----|---|
| π - π -Abstand | 3.5 | - |
|------------------------|-----|---|

| S4 , Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 61.1 \text{ \AA}$, $b = 43.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 35.4 | 34.6 |
| 2 | 0 | 0 | 30.7 | 30.6 |
| 0 | 2 | 0 | 21.9 | 21.9 |
| 3 | 1 | 0 | 18.6 | 18.5 |
| 2 | 2 | 0 | 17.8 | 17.8 |
| 4 | 0 | 0 | 15.2 | 15.2 |
| 1 | 3 | 0 | 14.4 | 14.2 |
| 4 | 2 | 0 | 12.6 | 12.5 |
| 3 | 3 | 0 | 11.9 | 11.9 |
| 6 | 0 | 0 | 10.3 | 10.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S5 , Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 53.9 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 46.7 | 46.7 |
| 1 | 1 | 0 | 26.9 | 26.9 |
| 2 | 0 | 0 | 23.2 | 23.3 |
| 2 | 1 | 0 | 17.6 | 17.6 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S5 , Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 56.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 49.1 | 49.1 |
| 1 | 1 | 0 | 28.4 | 28.3 |
| 2 | 0 | 0 | 24.5 | 24.5 |
| 2 | 1 | 0 | 18.5 | 18.5 |

Anhang

| | | |
|-------------------------|-----|---|
| Mittlerer Kettenabstand | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | 3.4 | - |

| S5, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 57.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 49.9 | 49.9 |
| 1 | 1 | 0 | 28.8 | 28.7 |
| 2 | 1 | 0 | 18.8 | 18.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S5 : S9 (2 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 51.6 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 44.7 | 44.7 |
| 2 | 1 | 0 | 16.9 | 16.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S5 : S9 (2 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 50.3 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.6 | 43.6 |
| 2 | 1 | 0 | 16.4 | 16.5 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| Mischung S5 : S9 (1 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 52.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 45.1 | 45.1 |
| 2 | 1 | 0 | 17.0 | 17.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |

| | | |
|------------------------|-----|---|
| π - π -Abstand | 3.4 | - |
|------------------------|-----|---|

| Mischung S5 : S9 (1 : 1), Kühlen, 100 °C, Zellparameter: $a = b = 52.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 45.1 | 45.1 |
| 2 | 0 | 0 | 22.6 | 22.6 |
| 2 | 1 | 0 | 17.0 | 17.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| Mischung S5 : S9 (1 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 51.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 44.3 | 44.3 |
| 1 | 1 | 0 | 25.6 | 25.6 |
| 2 | 0 | 0 | 22.2 | 22.1 |
| 2 | 1 | 0 | 16.8 | 16.7 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.2 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| S6 , Heizen, 266 °C, Zellparameter: $a = b = 70.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | L | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 60.7 | 60.7 |
| 1 | 1 | 0 | 35.1 | 35.1 |
| 2 | 1 | 0 | 23.0 | 23.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S6 , Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 69.6 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 60.2 | 60.2 |
| 1 | 1 | 0 | 34.8 | 35.1 |

Anhang

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 1 | 0 | 23.0 | 23.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | - | - |

S10, Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = 66.0 \text{ \AA}$, $b = 39.2 \text{ \AA}$; Neigungswinkel = 35 °

| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
|-------------------------|---|---|---------|-------|
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 31.3 | 31.7 |
| 3 | 1 | 0 | 18.3 | 18.2 |
| 2 | 2 | 0 | 15.7 | 15.8 |
| 1 | 3 | 0 | 12.0 | 12.0 |
| 3 | 3 | 0 | 10.5 | 10.6 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.7 | - |

S10, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 63.0 \text{ \AA}$, $b = 36.7 \text{ \AA}$; Neigungswinkel = 27 °

| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
|-------------------------|---|---|---------|-------|
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 33.2 | 33.7 |
| 3 | 1 | 0 | 19.3 | 19.2 |
| 2 | 2 | 0 | 16.7 | 16.9 |
| 1 | 3 | 0 | 12.7 | 12.8 |
| 3 | 3 | 0 | 11.2 | 1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

S11, Heizen, 100 °C, Zellparameter: $a = b = 43.9 \text{ \AA}$

| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
|-------------------------|---|---|---------|-------|
| h | K | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 38.0 | 38.0 |
| 1 | 1 | 0 | 22.0 | 22.0 |
| 2 | 0 | 0 | 19.0 | 19.0 |
| 2 | 1 | 0 | 14.4 | 14.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |

| | | |
|------------------------|-----|---|
| π - π -Abstand | 3.4 | - |
|------------------------|-----|---|

| S11 , Heizen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 43.5 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 37.7 | 37.7 |
| 1 | 1 | 0 | 21.7 | 21.8 |
| 2 | 0 | 0 | 18.8 | 18.8 |
| 2 | 1 | 0 | 14.2 | 14.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S11 , Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = 73.8 \text{ \AA}$, $b = 42.6 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 1 | 0 | 36.9 | 36.9 |
| 3 | 1 | 0 | 21.3 | 21.3 |
| 2 | 2 | 0 | 18.5 | 18.6 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S11 , Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 43.6 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 37.7 | 37.7 |
| 1 | 1 | 0 | 21.8 | 21.8 |
| 2 | 0 | 0 | 18.8 | 18.9 |
| 2 | 1 | 0 | 14.3 | 14.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S11 , Kühlen, 100 °C, Zellparameter: $a = b = 43.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 38.0 | 38.0 |
| 1 | 1 | 0 | 21.9 | 21.9 |

Anhang

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 0 | 0 | 19.0 | 19.0 |
| 2 | 1 | 0 | 14.4 | 14.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| S11, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 45.4 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 39.3 | 39.3 |
| 1 | 1 | 0 | 22.6 | 22.7 |
| 2 | 1 | 0 | 14.8 | 14.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| S12, Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 51.8 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 44.9 | 44.9 |
| 1 | 1 | 0 | 26.0 | 25.9 |
| 2 | 1 | 0 | 17.0 | 17.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| S12, Heizen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 51.6 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 44.6 | 44.6 |
| 1 | 1 | 0 | 25.9 | 25.8 |
| 2 | 1 | 0 | 16.9 | 16.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|--|--|--|-------------------|--|
| S12, Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 50.1 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |

| h | k | l | exp. | theo. |
|-------------------------|---|---|------|-------|
| 1 | 0 | 0 | 43.4 | 43.4 |
| 1 | 1 | 0 | 25.0 | 25.0 |
| 2 | 0 | 0 | 21.6 | 21.7 |
| 2 | 1 | 0 | 16.4 | 16.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S12, Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 49.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.0 | 43.0 |
| 1 | 1 | 0 | 24.8 | 24.8 |
| 2 | 0 | 0 | 21.4 | 21.5 |
| 2 | 1 | 0 | 16.2 | 16.3 |
| 3 | 0 | 0 | 14.3 | 14.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S12, Kühlen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 50.0 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.2 | 43.3 |
| 1 | 1 | 0 | 25.0 | 25.0 |
| 2 | 0 | 0 | 21.6 | 21.6 |
| 2 | 1 | 0 | 16.4 | 16.3 |
| 3 | 0 | 0 | 14.5 | 14.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S12, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 51.5 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|----------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [\AA] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 44.6 | 44.6 |
| 1 | 1 | 0 | 25.8 | 25.8 |
| 2 | 1 | 0 | 16.9 | 16.9 |

Anhang

| | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |
| S12 , Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 52.2 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 45.2 | 45.2 |
| 1 | 1 | 0 | 26.0 | 26.1 |
| 2 | 1 | 0 | 17.1 | 17.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.2 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| S13 , Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 59.4 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 51.4 | 51.4 |
| 1 | 1 | 0 | 29.6 | 29.7 |
| 2 | 1 | 0 | 19.4 | 19.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| S13 , Kühlen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 59.6 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 51.6 | 51.6 |
| 1 | 1 | 0 | 29.8 | 29.8 |
| 2 | 1 | 0 | 19.5 | 19.5 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| S13 , Kühlen, 100 °C, Zellparameter: $a = b = 61.3 \text{ \AA}$ | | | | |
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 53.1 | 53.1 |
| 1 | 1 | 0 | 30.7 | 30.6 |
| 2 | 1 | 0 | 20.1 | 20.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S13 , Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 61.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 53.0 | 53.0 |
| 1 | 1 | 0 | 30.5 | 30.6 |
| 2 | 1 | 0 | 19.9 | 20.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S13 , Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 61.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 53.0 | 53.0 |
| 1 | 1 | 0 | 30.5 | 30.6 |
| 2 | 1 | 0 | 19.9 | 20.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S13 : S14 (1.5 : 1), Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 56.4 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 48.9 | 48.9 |
| 2 | 0 | 0 | 24.6 | 24.6 |
| 2 | 1 | 0 | 18.5 | 18.5 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S13 : S14 (1.5 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 55.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 48.2 | 48.2 |
| 1 | 1 | 0 | 27.3 | 27.8 |
| 2 | 0 | 0 | 24.0 | 24.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.4 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S13 : S14 (1 : 1), Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 56.3 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|--|--|--|--|
|---|--|--|--|--|

Anhang

| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
|-------------------------|---|---|---------|-------|
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 48.8 | 48.8 |
| 1 | 1 | 0 | 28.2 | 28.2 |
| 2 | 0 | 0 | 24.5 | 24.4 |
| 2 | 1 | 0 | 18.5 | 18.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S13 : S14 (1 : 1), Kühlen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 56.6$ Å | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 49.0 | 49.0 |
| 2 | 0 | 0 | 24.6 | 24.5 |
| 2 | 1 | 0 | 18.5 | 18.5 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| Mischung S13 : S14 (1 : 1), Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 54.7$ Å | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 47.4 | 47.4 |
| 1 | 1 | 0 | 27.4 | 27.4 |
| 2 | 0 | 0 | 23.7 | 23.7 |
| 2 | 1 | 0 | 18.5 | 18.5 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| S15 , Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 49.6$ Å | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 43.0 | 43.0 |
| 1 | 1 | 0 | 24.8 | 24.8 |
| 2 | 0 | 0 | 21.4 | 21.5 |
| 2 | 1 | 0 | 16.3 | 16.2 |
| 3 | 0 | 0 | 14.4 | 14.3 |

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 2 | 0 | 12.2 | 12.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| S15, Heizen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 48.7 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d [\text{\AA}]$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.1 | 42.1 |
| 1 | 1 | 0 | 24.4 | 24.4 |
| 2 | 0 | 0 | 21.1 | 21.1 |
| 2 | 1 | 0 | 15.9 | 15.9 |
| 3 | 0 | 0 | 14.1 | 14.0 |
| 2 | 2 | 0 | 12.2 | 12.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S15, Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 49.3 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d [\text{\AA}]$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.7 | 42.7 |
| 1 | 1 | 0 | 24.7 | 24.7 |
| 2 | 0 | 0 | 21.4 | 21.3 |
| 2 | 1 | 0 | 16.1 | 16.1 |
| 3 | 0 | 0 | 14.3 | 14.2 |
| 2 | 2 | 0 | 12.3 | 12.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S15, Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 49.5 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d [\text{\AA}]$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.8 | 42.8 |
| 1 | 1 | 0 | 24.8 | 24.7 |
| 2 | 0 | 0 | 21.4 | 21.3 |
| 2 | 1 | 0 | 16.2 | 16.2 |
| 3 | 0 | 0 | 14.3 | 14.3 |
| 2 | 2 | 0 | 12.4 | 12.4 |

Anhang

| | | |
|-------------------------|-----|---|
| Mittlerer Kettenabstand | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | 3.4 | - |

| S15, Kühlen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 49.3 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.7 | 42.7 |
| 1 | 1 | 0 | 24.7 | 24.7 |
| 2 | 0 | 0 | 21.3 | 21.4 |
| 2 | 1 | 0 | 16.1 | 16.1 |
| 3 | 0 | 0 | 14.3 | 14.2 |
| 2 | 2 | 0 | 12.3 | 12.3 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.7 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S15, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 48.9 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 42.4 | 42.4 |
| 1 | 1 | 0 | 24.5 | 24.5 |
| 2 | 0 | 0 | 21.2 | 21.2 |
| 2 | 1 | 0 | 16.0 | 16.0 |
| 3 | 0 | 0 | 14.1 | 14.1 |
| 2 | 2 | 0 | 12.3 | 12.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S15, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 48.1 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 41.7 | 41.7 |
| 1 | 1 | 0 | 24.4 | 24.1 |
| 2 | 0 | 0 | 21.0 | 20.8 |
| 2 | 1 | 0 | 15.9 | 15.8 |
| 3 | 0 | 0 | 14.0 | 13.9 |
| 2 | 2 | 0 | 12.2 | 12.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |

| | | |
|------------------------|-----|---|
| π - π -Abstand | 3.3 | - |
|------------------------|-----|---|

| S16 , Heizen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 55.0 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 47.6 | 47.7 |
| 1 | 1 | 0 | 27.5 | 27.5 |
| 2 | 1 | 0 | 18.0 | 18.0 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S16 , Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 55.4 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 48.0 | 48.0 |
| 1 | 1 | 0 | 27.8 | 27.7 |
| 2 | 1 | 0 | 18.2 | 18.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

| S16 , Kühlen, 100 °C, Zellparameter: $a = b = 55.3 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 47.9 | 47.9 |
| 1 | 1 | 0 | 27.6 | 27.6 |
| 2 | 1 | 0 | 18.1 | 18.1 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S16 , Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 54.5 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|---------|-------|
| Miller'sche Indices | | | d [Å] | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 47.2 | 47.2 |
| 2 | 1 | 0 | 17.8 | 17.8 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.3 | - |

Anhang

| S17, Heizen, 250 °C, Zellparameter: $a = b = 64.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 56.1 | 56.1 |
| 1 | 1 | 0 | 32.5 | 32.4 |
| 2 | 0 | 0 | 28.1 | 28.0 |
| 2 | 1 | 0 | 21.2 | 21.2 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S17, Kühlen, 220 °C, Zellparameter: $a = b = 65.5 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 56.7 | 56.7 |
| 1 | 1 | 0 | 32.8 | 32.8 |
| 2 | 0 | 0 | 28.4 | 28.3 |
| 2 | 1 | 0 | 21.5 | 21.4 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.6 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S17, Kühlen, 150 °C, Zellparameter: $a = b = 66.8 \text{ \AA}$ | | | | |
|--|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 57.8 | 57.8 |
| 1 | 1 | 0 | 33.6 | 33.4 |
| 2 | 0 | 0 | 29.1 | 28.9 |
| 2 | 1 | 0 | 21.9 | 21.9 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.5 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

| S17, Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = b = 66.2 \text{ \AA}$ | | | | |
|---|---|---|-------------------|-------|
| Miller'sche Indices | | | $d \text{ [\AA]}$ | |
| h | k | l | exp. | theo. |
| 1 | 0 | 0 | 57.4 | 57.4 |
| 2 | 0 | 0 | 28.9 | 28.7 |

Anhang

| | | | | |
|-------------------------|---|---|------|------|
| 2 | 1 | 0 | 21.7 | 21.7 |
| Mittlerer Kettenabstand | | | 4.3 | - |
| π - π -Abstand | | | 3.4 | - |

13. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Struktur des Moleküls Cholesterylbenzoat (1)..... | 1 |
| Abbildung 2: Übersicht über die Effizienzen von Photovoltaikzellen. Bild der Literatur ^[38] . Dieser Plot wurde mit freundlicher Genehmigung des „National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO“ zur Verfügung gestellt („This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO“)..... | 3 |
| Abbildung 3: Dreiarmiges Sternmesogen und dessen Selbstorganisation in einer Dreifachhelix in der kolumnaren Phase. In Anlehnung an die Literatur ^[53] | 5 |
| Abbildung 4: Übersicht über das allgemeine Design der Zielmoleküle mit intrinsischem Freiraum (A) und der sterisch überfrachteten Moleküle (B)..... | 8 |
| Abbildung 5: Übersicht über die Zielverbindungen I1 und O1. | 9 |
| Abbildung 6: Schematische Darstellung mit Beispielen von einem diskotischen (A), calamitischen (B), sanidischen (C) und polykatenaren (D) Mesogen. ^[7] | 12 |
| Abbildung 7: Schematische Darstellung der nematischen (A), diskotisch nematischen (B), smektischen A (C) und smektischen C (D) Phase. In Anlehnung an die Literatur ^[6, 75] | 13 |
| Abbildung 8: Schematische Darstellung der intrakolumnaren Ordnung von ungeordneten (Col_d), geordneten (Col_o), plastischen (Col_p) und helikalen Kolumnen (Col_{hel}). In Anlehnung an die Literatur ^[75] | 14 |
| Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Col_h -Phase mit $a = b$ (links) und einer Col_r -Phase mit $a \neq b$ (rechts). Die Neigung der Mesogene, die in der rechtwinkligen kolumnaren Phase anhand von einer Kolumne dargestellt ist, bezieht sich dabei auf alle Kolumnen. | 15 |
| Abbildung 10: Aufsicht auf die wichtigsten zweidimensionalen Gitter in (a) hexagonalen ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$) (b)-(d) rechtwinkligen ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$) und (e) obliquen ($a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$) kolumnaren Phasen mit Angabe der kristallographischen Gruppen. ^[3, 23, 69] In Anlehnung an die Literatur ^[23] | 16 |
| Abbildung 11: Allgemeiner schematischer Aufbau drei- und vierarmiger Sternmesogene (A) sowie Beispiele für den Kernbaustein (B, rot) und die Wiederholungseinheiten (C, blau). ^[50] | 19 |
| Abbildung 12: Schematische Darstellung einer planaren (A), einer homogen planaren (B), und einer homöotropen Orientierung der Col_h -Phase (C). In Anlehnung an die Literatur ^[6] | 20 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 13: Beispiel für die Induktion einer SmA-Phase durch Zumischen eines Gastes, wobei die aromatischen Bausteine in rot und die aliphatischen Ketten in blau visualisiert sind. In Anlehnung an die Literatur ^[65] | 23 |
| Abbildung 14: Beispiele für komplementäre polytope Interaktionen..... | 24 |
| Abbildung 15: Beispiele für Makrozyklen mit intrinsischem Freiraum..... | 26 |
| Abbildung 16: Beispiel für ein Pillar[5]aren mit Freiraum..... | 26 |
| Abbildung 17: Beispiel für ein schüsselförmiges Cycloveratrien 15 und den gebildeten Komplex mit Fulleren 16. | 27 |
| Abbildung 18: Beispiele für Federballmesogene von Kato <i>et al.</i> (17a-d, 18a-d) sowie von Nakamura und Matsuo (19a-d).In Anlehnung an die Literatur ^[65] | 28 |
| Abbildung 19: Übersicht über die dreiarmligen Sternmesogene 2 und 20-24. | 30 |
| Abbildung 20: Übersicht über hexasubstituierte Sternmesogene 25, 26, 29a-c sowie supramolekular gebundene Gäste. In Anlehnung an die Literatur ^[65] | 31 |
| Abbildung 21: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer organischen Photovoltaikzelle mit Erläuterung der einzelnen Prozesse: (a) Bildung eines Exzitons durch Lichtanregung, (b) Ladungsdissoziation und Übertrag eines Elektrons des Donors auf den Akzeptor, (c) Transport der Elektronen und Löcher zu den Elektroden. ΔE gibt den Energieunterschied der LUMOs des Donors und des Akzeptors an, E_g entspricht der Bandlücke des Donors. In Anlehnung an die Literatur ^[130] | 34 |
| Abbildung 22: Darstellung einer Dunkel- und einer Hellkennlinie einer organischen Photovoltaikzelle mit Kennzeichnung der relevanten Kenngrößen. In Anlehnung an die Literatur ^[130] | 34 |
| Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Zweischichtphotovoltaikzelle (links), einer Bulk-Heterojunction-Zelle (Mitte) und einer Photovoltaikzelle mit Doppelkabelansatz (rechts) mit Donormaterial (rot), Akzeptormaterial (blau) und Anode sowie Kathode. In Anlehnung an die Literatur ^[42, 136] | 37 |
| Abbildung 24: Übersicht über bereits synthetisierte Fulleren-Phthalocyanin-Dyaden von Geerts <i>et al.</i> (30-33) und T. Torres <i>et al.</i> (34-35)..... | 38 |
| Abbildung 25: Flüssigkristalline Phthalocyanin-(11) bzw. Porphyrin-Fulleren-Dyaden (36)... | 39 |
| Abbildung 26: Beispiele für von Ohta <i>et al.</i> veröffentlichten Phthalocyanin-C ₆₀ -Dyaden 37-40. | 40 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 27: Grundstruktur eines Phthalocyanins mit Zentralmetallatom (M) sowie α - und β -Position. In Anlehnung an die Literatur ^[157] . | 42 |
| Abbildung 28: Reaktionskaskade der postulierten Bildung eines Phthalocyanins. In Anlehnung an die Literatur ^[183, 184] . | 43 |
| Abbildung 29: Übersicht über die vier möglichen Regioisomere (mit Angabe der Punktgruppe und der theoretisch statistischen Häufigkeit), die bei der Tetracyclomerisierung ausgehend von einem Phthalodinitril entstehen können. In Anlehnung an die Literatur ^[143, 187] . | 44 |
| Abbildung 30: Zweidimensionale Darstellung eines Fulleren vor und nach Funktionalisierung mit farblicher Hervorhebung der unterschiedlichen Bindungslängen (A) und einer dreidimensionalen Darstellung eines C ₆₀ -Fullerens (B). In Anlehnung an die Literatur ^[6, 206] . | 46 |
| Abbildung 31: Reaktionsmechanismus der Prato-Reaktion. ^[215] | 47 |
| Abbildung 32: Übersicht über <i>E</i> - und <i>Z</i> -Stilbene sowie Beispiele für Oligo- und Poly(phenylenvinylene). | 48 |
| Abbildung 33: Darstellung der <i>E/Z</i> -Isomerisierung von Stilbenen. | 48 |
| Abbildung 34: Reaktionsschema der Wittig-Horner-Reaktion. ^[237] | 50 |
| Abbildung 35: Beispiele für flüssigkristalline thiophenhaltige Sternmesogene 41-46 von Kato <i>et al.</i> | 51 |
| Abbildung 36: Reaktionsschema der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. In Anlehnung an die Literatur ^[251] . | 53 |
| Abbildung 37: Schematische Darstellung eines Polarisationsmikroskops mit einer anisotropen Probe. In Anlehnung an die Literatur ^[72] . | 55 |
| Abbildung 38: Schematische Darstellung der langen und kurzen Achse von Diskoten und Kalamiten. In Anlehnung an die Literatur ^[72] . | 56 |
| Abbildung 39: Schlierentextur einer nematischen Phase (A), Mosaikstruktur (B) und pseudo fokal-konische Textur (C) einer kolumnaren Mesophase. | 57 |
| Abbildung 40: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen. In Anlehnung an die Literatur ^[72] . | 60 |
| Abbildung 41: Schematische Darstellung eines Pulverdiffraktogramms mit markiertem Halo (a). | 61 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 42: Schematische Darstellung der Röntgenmessung einer orientierten Faser und eines Diffraktogramms mit Kennzeichnung der relevanten Signale. In Anlehnung an die Literatur ^[72] | 62 |
| Abbildung 43: Übersicht über die Einzelteile, welche für die Extrusion benötigt werden (links) mit Beispiel eines extrudierten Fadens und zusammengebauter Extruder im Heiztisch (rechts) mit Heizblock (A), Extruder (B), Pistill (C), Extrudierter Faden (D), Extrudervorratszylinder (E) sowie Ober- und Unterseite des Düsenblocks des auseinandergebauten Extruders (F, G). ... | 62 |
| Abbildung 44: Schematische Darstellung der diffusen nebenmeridionalen Reflexe mit den entsprechenden Parametern. In Anlehnung an die Literatur ^[69] | 64 |
| Abbildung 45: Schematische Darstellung von zwei Fullerenen in einer idealen Helix mit Kennzeichnung der relevanten Größen. In Anlehnung an die Literatur ^[126] .. | 64 |
| Abbildung 46: Beispielbilder für die Ermittlung der Dichte mit Hilfe der Auftriebsmethode mit Ansicht auf das gesamte Gefäß (links) und Vergrößerung eines schwebenden Fadens (rechts)..... | 66 |
| Abbildung 47: MALDI-Spektren der Zielmoleküle S1 (A), S2 (B) und S3 (C) (gemessen mit positiver Spannungspolarität; Matrix: DCTB). In Anlehnung an die Literatur ^[280] | 87 |
| Abbildung 48: Darstellung des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, Aceton- <i>d</i> ₆) des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe der Verbindung 132 mit Zuordnung der Signale..... | 101 |
| Abbildung 49: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, THF- <i>d</i> ₈) der Verbindung S7 zwischen 4.4 ppm und 10.1 ppm..... | 102 |
| Abbildung 50: Darstellung des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, 370 K, C ₂ D ₂ Cl ₄) der Verbindung S7 zwischen 1.0 ppm und 5.0 ppm mit Zuordnung der Protonen des Fullerenespacers (oben), sowie das stark verbreiterte Spektrum (400 MHz, RT, C ₂ D ₂ Cl ₄) bei Raumtemperatur zum Vergleich (unten). | 103 |
| Abbildung 51: MALDI-Spektrum der Verbindung S7, gemessen mit negativer Spannungspolarität. Die Pfeile dienen der Hervorhebung der Massen der Nebenprodukte..... | 104 |
| Abbildung 52: Darstellung des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂) des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe der Verbindung 133 mit Zuordnung der Signale..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 53: Darstellung des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂ + zwei Tropfen Pyridin- <i>d</i> ₅) der Verbindung S8 mit Zuordnung der Signale. | 107 |
| Abbildung 54: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen 56 (schwarz, oben) und des Zielmoleküls S8 (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale. | 108 |
| Abbildung 55: Vergleich des simulierten MALDI-HRMS-Spektrums (rot) mit dem experimentellen (schwarz) der Verbindung S8 (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverreibung mit DCTB). | 108 |
| Abbildung 56: GPC-Eluogramm von S7 nach erfolgreicher Reinigung (A) und von S8 nach neuerlichem Test der Reinheit (B). | 109 |
| Abbildung 57: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂ + zwei Tropfen Pyridin- <i>d</i> ₅) der Verbindung S4 mit Zuordnung der Signale. | 112 |
| Abbildung 58: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂ + zwei Tropfen Pyridin- <i>d</i> ₅) der Verbindung S5 mit Zuordnung der Signale. | 113 |
| Abbildung 59: GPC-Eluogramme nach neuerlichem Test der Reinheit der Verbindungen S4-S6. | 113 |
| Abbildung 60: Darstellung des aromatischen Bereichs sowie des Protons der THP-Schutzgruppe des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂) der Verbindung 142 mit Zuordnung der Signale. | 115 |
| Abbildung 61: Darstellung des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂ + zwei Tropfen Pyridin- <i>d</i> ₅) der Verbindung S9 mit Zuordnung der Signale. | 116 |
| Abbildung 62: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen 57 (schwarz, oben) und des Zielmoleküls S9 (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale. | 117 |
| Abbildung 63: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (schwarz) mit dem experimentellen (rot) der Verbindung S9 (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverreibung mit DCTB). | 117 |
| Abbildung 64: GPC-Eluogramm nach neuerlichem Test der Reinheit von S9. | 117 |
| Abbildung 65: Darstellung des aromatischen Bereichs des ¹ H-NMR-Spektrums (400 MHz, RT, CD ₂ Cl ₂) der Verbindung S10 vor (unten) sowie nach Zugabe eines Tropfens Pyridin- <i>d</i> ₅ (oben) mit Zuordnung der Signale. | 126 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 66: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2 + zwei Tropfen Pyridin- d_5) der Verbindung S11 mit Zuordnung der Signale. | 126 |
| Abbildung 67: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, THF- d_8) der Verbindung S12 mit Zuordnung der Signale. | 127 |
| Abbildung 68: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, 378 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) der Verbindung S13 mit vermuteter Zuordnung der Signale. | 128 |
| Abbildung 69: GPC-Elugramme nach neuerlichem Test der Reinheit von S10 (A) und S11-S13 (B). | 128 |
| Abbildung 70: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) des Gemisches des gewünschten Hauptproduktes 160 (rot) sowie des Nebenproduktes 159 (blau) mit Zuordnung der Signale. | 130 |
| Abbildung 71: Gebildete Nebenprodukte der Bromierung der Verbindung 160. | 133 |
| Abbildung 72: MALDI-Spektrum der Verbindung 171 (gemessen mit positiver Spannungspolarität)..... | 136 |
| Abbildung 73: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) der Verbindung 172 mit Zuordnung der Signale..... | 137 |
| Abbildung 74: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, 398 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) der Verbindung S14. Anhand von Vergleichen mit ähnlichen Verbindungen (S7, S8) sowie teilweise durch 2D-NMR-Spektren (COSY, HSQC) postulierte Zuordnung der relevanten Signale..... | 139 |
| Abbildung 75: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen 76 (schwarz, oben) und des Zielmoleküls S14 (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale. | 140 |
| Abbildung 76: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (schwarz) mit dem experimentellen (rot) der Verbindung S14 (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Festkörperverschleibung mit DCTB)..... | 140 |
| Abbildung 77: GPC-Elugramm nach neuerlichem Test der Reinheit von S14..... | 140 |
| Abbildung 78: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, THF- d_8) der Verbindung S15 mit Zuordnung der Signale. | 145 |
| Abbildung 79: GPC-Elugramme nach neuerlichem Test der Reinheit von S15-S17. | 145 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 80: Darstellung des aromatischen Bereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) der Verbindung 179 mit Zuordnung der Signale. Der Einschub zeigt die charakteristische Aufspaltung der CH_2OH -Gruppe. | 148 |
| Abbildung 81: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung mit vier freien OH-Gruppen (schwarz, oben) und des Zielmoleküls S18 (rot, unten). Die beiden Geraden dienen der Hervorhebung der beschriebenen Signale. | 150 |
| Abbildung 82: GPC-Eluogramm nach neuerlichem Test der Reinheit von S18. | 150 |
| Abbildung 83: MALDI-HRMS Spektrum der Verbindung 187 (gemessen mit positiver Spannungspolarität)..... | 152 |
| Abbildung 84: Vergleich des simulierten MALDI-Spektrums (rot) mit dem Experimentellen (schwarz) der Verbindung I1 (gemessen mit negativer Spannungspolarität; Matrix: DCTB). | 153 |
| Abbildung 85: GPC-Eluogramme von I1 nach neuerlichem Test der Reinheit (A) und von O1 nach erfolgreicher Reinigung (B). | 154 |
| Abbildung 86: Graphische Auftragung der Retentionszeit gegen den Moleküldurchmesser der Verbindungen S10-S13. In rot ist eine exponentielle Fitfunktion gemäß der Gleichung $te = tm + e(s2 \cdot d) \cdot e(-\Delta Gpk \cdot T) \cdot ts$ dargestellt, wobei der Term $e(-\Delta Gpk \cdot T)$ aufgrund einer Überparametrisierung als konstant angesehen wurde (Fitparameter: $tm = 40.19 \pm 0.13$, $ts = 458.23 \pm 114.34$, $s2 = -0.13 \pm 0.01$). | 156 |
| Abbildung 87: Übersicht über die Zielmoleküle S1-S3 sowie S7 und S8. | 157 |
| Abbildung 88: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S1 und S2: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 220 °C der Verbindung S1 (A-C) sowie S2 (D-F) ohne (A, D) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators). ^[280] Verändertes und angepasstes Bild (D) der Literatur ^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 158 |
| Abbildung 89: DSC-Kurven des zweiten Heiz- und Kühlzyklus der Verbindungen S1 (A) und S2 (B). ^[280] | 159 |
| Abbildung 90: Ergebnisse der Röntgenbeugung von S1 und S2: WAXS-Diffraktogramme der hexagonalen Phase von S1 (A) und S2 (B) nach Abkühlen bei 25 °C sowie integrierte Intensität entlang des Äquators (C) und des Meridians (D). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur ^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 160 |

- Abbildung 91: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente von S2: WAXS-Diffraktogramme der besser orientierten hexagonalen Phase nach Extrusion in einen beheizten Probenhalter bei 220 °C (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (B). Die integrierte Intensität entlang des Äquators (C) beweist das Vorhandensein des breiten *H*-Peaks bei Raumtemperatur, Integration entlang des Meridians (D).^[280] 162
- Abbildung 92: Nomenklatur von Phthalocyaninen entsprechend der Literatur^[341] (A), Überlagerung der unterschiedlichen Regioisomere (B) und Darstellung dieser (C-F).^[280] 164
- Abbildung 93: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der Verbindung S1 in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Zur besseren Übersicht wurden die Moleküle (außer den Ketten) im CPK-Modell dargestellt, die Phthalocyaninkerne wurden eingefärbt. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 165
- Abbildung 94: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der Verbindung S2 in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die obersten Phthalocyanine der jeweiligen Helices wurden zur besseren Visualisierung farbig hervorgehoben (A, grün und orange), wobei zur Darstellung der Doppelhelix nur die Kerne der Phthalocyanine in der seitlichen Ansicht dargestellt sind (B). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 166
- Abbildung 95: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S3: Bilder der gescherten, dünnen Filme bei 250 °C ohne (A, B) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[282] 167
- Abbildung 96: DSC-Kurven des zweiten Heiz- und Kühlzyklus der Verbindung S3.^[282] 167
- Abbildung 97: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S3: WAXS-Diffraktogramme bei 250 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B). SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 25 °C unter Hervorhebung der diffusen, nebenmeridionalen Signale (C, weiße Ellipsen und blaue Pfeile). Vergleich der integrierten Intensität bei 25 °C sowie 250 °C entlang des Äquators (D) sowie des Meridians (E). Integration des χ -Scans der Messung bei 25 °C

- (F), die blauen Pfeile dienen der Kennzeichnung der Maxima, analog zu (C).^[282] 169
- Abbildung 98: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell von S3 in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von schräg oben (B). Die obersten Phthalocyanine der entsprechenden Helix wurden zur Hervorhebung der helikalen Packung in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt (A), in (B) wurden alle Phthalocyanine eingefärbt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten in (B) verzichtet.^[282] 170
- Abbildung 99: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S2 und S7: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 220 °C ohne (A, C) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators)..... 171
- Abbildung 100: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente bei 220 °C der Mischungen von S2 und S7 mit Angabe des Anteils an S7 in mol%: WAXS-Diffraktogramme nach Extrusion mit 0 mol%(A), 33 mol% (B), 40 mol% (C), 50 mol% (D), 59 mol% (E) sowie 100 mol% (F) S7. Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (G) sowie des Meridians (H). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH..... 172
- Abbildung 101: WAXS-Diffraktogramme der 1 : 1-Mischung von S2 und S7 frisch nach Extrusion bei 25 °C (A), bei 220 °C (B) sowie nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur (C). Die diffusen nebenmeridionalen Reflexe in (C) wurden mit weißen Ellipsen hervorgehoben, welche auf der achten Schichtebene (L=8) liegen. Integration der diffusen Reflexe mit Hilfe eines χ -Scans (D), Darstellung eines Ausschnittes der DSC-Kurven des ersten und zweiten Heizens (E) mit Markierung der Umorientierung durch den Klick-Prozess. Schematisch dargestellter Vorgang während des Klick-Prozesses, was zur Ausbildung hochgeordneter π -Aggregate führt (F). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 175
- Abbildung 102: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der 1 : 1-Mischung von S2 und S7 in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B), wobei die Berührungspunkte der Fullerenhelices unterschiedlicher Kolumnen in (B)

- mit orangenen Pfeilen hervorgehoben wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten verzichtet. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 177
- Abbildung 103: WAXS-Diffraktogramm der 1 : 1-Mischung von S2 und S7 nach Abkühlen auf 25 °C mit simuliertem Faserdiffraktogramm der geometrieoptimierten Struktur zum Vergleich mit Kennzeichnung der nebenmeridionalen Signale mit roten und weißen Ellipsen (A). Vergleich dieses simulierten Faserdiffraktogramms mit dem Diffraktogramm einer idealen Fullerenhelix mit $c = 8 \cdot 27.2 \text{ \AA}$ unter Kennzeichnung der achten Schichtebene mit einer orangefarbenen Linie sowie der nebenmeridionalen Reflexe mit roten Ellipsen (B).^[280] 178
- Abbildung 104: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S3 und S7: Bilder der gescherten dünnen Filme bei 250 °C ohne (A, B) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[282] 180
- Abbildung 105: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der 1 : 1-Mischungen S2/S8, S3/S7 und S3/S8: WAXS-Diffraktogramme der Mischung von S3/S8 (A, 250 °C), S2/S8 (B, 220 °C) sowie S3/S7 (C, 250 °C). Integration entlang des Äquators (D) und des Meridians (E).^[282] 181
- Abbildung 106: Mit Hilfe von *Materials Studio* erstellte Modelle der Einzelmoleküle S2 (A), S7 (B), S3 (C), S8 (D) sowie der gestapelten Dimere von S3/S7 (E), des Klick-Prozesses von S3/S7 (F) und der Dimere von S2/S8 (G) und S3/S8 (H).^[282] 184
- Abbildung 107: UV-Vis-Spektren von S1 (rot), S2 (grün), S3 (blau) S7 (magenta) und S8 (schwarz) in Chloroform. ^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 185
- Abbildung 108: UV-Vis-Spektren der dünnen Filme von S1 (rot), S2 (grün), S3 (blau), der Mischung S2/S7 (magenta) und S3/S7 (schwarz) vor (A, durchgezogene Linien) und nach Tempern der Proben bei 220 °C (B, gestrichelte Linien). Die Spektren wurden auf die Intensität der Q-Bande normiert.^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 186
- Abbildung 109: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von S1 (rot, $c = 1.92 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$), S2 (grün, $c = 1.96 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$), S3 (blau, $c = 1.53 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$), S7

| | |
|---|-----|
| (magenta, $c = 2.74 \cdot 10^{-7}$ mol/l) und S8 (schwarz, $c = 1.55 \cdot 10^{-7}$ mol/l) in Chloroform unter Angabe und Einzeichnung der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Ex.}}$. ^[280, 282] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur ^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH..... | 187 |
| Abbildung 110: EADS von S7, erhalten durch einen globalen Fit der transienten Daten in CHCl_3 bei einer Anregung von 13900 cm^{-1} (A). EADS eines Films der 1 : 1-Mischung von S2 und S7 erhalten durch einen globalen Fit der transienten Daten bei einer Anregung von 13800 cm^{-1} (B). ^[280] | 188 |
| Abbildung 111: Übersicht über die Zielmoleküle S4, S5, S6 sowie S9..... | 189 |
| Abbildung 112: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S4, S5, S6 sowie der Mischung von S5 und S9: Bilder der gescherten, dünnen Filme der Verbindung S4 (A-C, $220 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie S5 (D-F, $220 \text{ }^\circ\text{C}$), S6 (G-H, $250 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie der Mischung von S5 und S9 (J-L, $220 \text{ }^\circ\text{C}$) ohne (A, D, G, J) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F, H, I, K, L) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators)..... | 190 |
| Abbildung 113: DSC-Kurven der Verbindungen S4 (A), S5 (B) und S6 (C) zwischen $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und $315 \text{ }^\circ\text{C}$ | 191 |
| Abbildung 114: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der Verbindung S4: WAXS-Diffraktogramme bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) sowie nach Abkühlen auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (C). Integration entlang des Äquators (D) und des Meridians (E). | 192 |
| Abbildung 115: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente (WAXS 21 cm) der Verbindung S5: WAXS-Diffraktogramme bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) sowie nach Abkühlen auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (C), wobei die diffusen, nebenmeridionalen Reflexe mit weißen Ellipsen sowie blauen Pfeilen gekennzeichnet sind. Integration entlang des Äquators (D) und Integration des χ -Scans zwischen $2\theta = 5.7^\circ - 7.2^\circ$ (E). | 194 |
| Abbildung 116: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software <i>Materials Studio</i> erstelltes Modell von S5 in der Col_h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Arme der obersten Phthalocyanine der entsprechenden Helix wurden zur Hervorhebung in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt, auch die Phthalocyaninkerne wurden hervorgehoben (grün) (A), in (B) wurden alle Phthalocyaninkerne in der Farbe der | |

- entsprechenden Arme von (A) eingefärbt, auf die Reste der Mesogene wurde zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix verzichtet..... 195
- Abbildung 117: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S6: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) direkt nach Extrusion bei 25 °C (A), 266 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). Integrierte Intensitäten entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (D) sowie bis in den Weitwinkelbereich (E). 197
- Abbildung 118: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Mischungen von S5 und S9 mit Angabe des Anteils an S9 in mol% nach Abkühlen auf 25 °C: WAXS-Diffraktogramme mit 0 mol% (A), 33 mol% (B), 50 mol% (C), 58 mol% (D) sowie 100 mol% (E) S9. χ -Scan der 1 : 1-Mischung (F). Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (G) sowie des Meridians (H). 200
- Abbildung 119: UV-Vis-Spektren von S4 (rot), S5 (grün), S6 (blau) und S9 (magenta) in Chloroform (A). Konzentrationsabhängige Untersuchungen von S5 in Chloroform (B). 203
- Abbildung 120: UV-Vis-Spektren der dünnen Filme von S4 (rot), S5 (grün), S6 (blau) und der Mischung S5/S9 (magenta) vor (A, durchgezogene Linien) und nach Tempern der Proben bei 220 °C (B, gestrichelte Linien). Die Spektren wurden auf die Intensität der Q-Bande normiert..... 204
- Abbildung 121: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von S4 (rot, $c = 1.54 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 345$ nm), S5 (grün, $c = 1.67 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 373$ nm), S6 (blau, $c = 1.53 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 393$ nm) und S9 (magenta, $c = 1.67 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 360$ nm) in Chloroform..... 205
- Abbildung 122: Übersicht über die Zielmoleküle S10-S14 206
- Abbildung 123: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S10, S11 und S12: Pseudo-fokal konische Textur nach Abkühlen aus der isotropen Phase (A, 150 °C), sowie nach Scheren von S11 (B-D, 150 °C) sowie S12 (E-G, 150 °C) ohne (A, B, E) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (C, D, F, G) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators). 207
- Abbildung 124: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S13 sowie der Mischung von S13 und S14: Bilder der gescherten dünnen Filme der Reinverbindung S13 (A-C, 180 °C) der Mischung von S13 und S14 (D-F, 220 °C) ohne (A, D) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F) zur

| | |
|---|-----|
| Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators)..... | 208 |
| Abbildung 125: DSC-Kurven der Verbindungen S10-S13 (A-D) mit Kennzeichnung der Übergänge bei S10 (A). ^[351] | 209 |
| Abbildung 126: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S10: WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 25 °C (A) sowie SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 25 °C zur besseren Auflösung der nebenmeridionalen Reflexe (B) beim ersten Heizen. WAXS-Diffraktogramme (21 cm) nach Phasenumwandlung in die Col _r -Phase bei 220 °C (C) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (D). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich der Col _r -Phase (E). ^[351] | 210 |
| Abbildung 127: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S11: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) bei 220 °C in der Col _r -Phase (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C in der Col _h -Phase (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (C) sowie entlang des Meridians (D). ^[351] | 212 |
| Abbildung 128: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software <i>Materials Studio</i> erstelltes Modell von S12 in der Col _h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Phthalocyaninkerne wurden in türkis hervorgehoben. ^[351] | 213 |
| Abbildung 129: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S12: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der Col _h -Phase bei 250 °C (A) sowie nach Abkühlen auf 25 °C (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (C) sowie entlang des Meridians (D). ^[351] | 214 |
| Abbildung 130: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S13: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase direkt nach Extrusion bei 25 °C (A) sowie der Col _h -Phase bei 250 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C mit Kennzeichnung der diffusen nebenmeridionalen Signale (C, weiße Ellipsen). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (D) sowie entlang des Meridians (E). ^[351] | 216 |
| Abbildung 131: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software <i>Materials Studio</i> erstelltes Modell von S13 in der Col _h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Aromaten der obersten Phthalocyanine sind farbig hervorgehoben. In (B) sind lediglich die Phthalocyaninkerne dargestellt und gemäß der Zugehörigkeit zum | |

- jeweiligen helikalen Strang zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix eingefärbt.^[351] 217
- Abbildung 132: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente nach Abkühlen bei 25 °C der Mischungen von S13 und S14 mit Angabe des Anteils an S14 in mol%: WAXS-Diffraktogramme 0 mol% (A), 40 mol% (B), 50 mol% (C) 59 mol% (D) sowie 100 mol% (E) S14. Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Meridians (F) sowie des Äquators (G). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“ 220
- Abbildung 133: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstelltes Modell der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 in der Col_h-Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Das oberste Phthalocyanin wurde in hellgrün hervorgehoben. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Ketten verzichtet.^[351] 222
- Abbildung 134: UV-Vis-Spektren von S10 (blau), S11 (rot), S12 (orange), S13 (grün), S14 (lila) in THF (A). Konzentrationsabhängige Untersuchungen von S13 in THF (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“ 223
- Abbildung 135: Festkörper UV-Vis-Spektren von S11 (rot), S12 (orange) S13 (grün) und der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 (lila) vor (durchgezogene Linien, A) und nach Tempern (gestrichelte Linien, B) mit Kennzeichnung des Anstiegs der hypsochrom verschobenen Bande (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“ 225
- Abbildung 136: Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von S10 (blau, $c = 1.2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 361$ nm), S11 (rot, $c = 2.4 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 356$ nm), S12 (orange, $c = 3.2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 379$ nm), S13 (grün, $c = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 418$ nm) und S14 (lila, $c = 2.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 405$ nm) in THF (A). Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von 69b (rot, $c = 8.9 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 385$ nm), 69c (orange, $c = 7.9 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 418$ nm) und 69d (grün, $c = 6.8 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 437$ nm) in THF (B). UV-Vis-Spektren von 69b (rot), 69c (orange) und 69d (grün) (C).^[351] 226
- Abbildung 137: Übersicht über die Zielmoleküle S15-S18. 227
- Abbildung 138: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von S15, S16 und S17: Bilder der gescherten dünnen Filme der Verbindung S15 (A-C, 150 °C), S16

| | |
|--|-----|
| (D-F, 250 °C), S17 (G-H, 250 °C) ohne (A, D, G) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (B, C, E, F, H, I) zur Bestätigung der optisch negativen kolumnaren Phase (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators)..... | 228 |
| Abbildung 139: DSC-Kurven der Verbindungen S15 (A), S16 (B) und S17 (C)..... | 229 |
| Abbildung 140: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S15: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der Col _h -Phase bei 250 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (C) sowie entlang des Meridians (D)..... | 230 |
| Abbildung 141: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software <i>Materials Studio</i> erstelltes Modell der Verbindung S15 bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Kerne der Phthalocyanine wurden in grün hervorgehoben. | 231 |
| Abbildung 142: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S16: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase bei 25 °C (A) sowie der Col _h -Phase bei 220 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich mit Kennzeichnung der diffusen Intensität (D) sowie entlang des Meridians (E). | 232 |
| Abbildung 143: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindung S17: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der amorphen Phase bei 25 °C (A) sowie der Col _h -Phase bei 250 °C (B) und nach Abkühlen auf 25 °C (C). SAXS-Diffraktogramm (67 cm) der Col _h -Phase nach Abkühlen auf 25 °C mit Kennzeichnung der diffusen Signale (weiße Ellipsen, D). χ -Scan der diffusen Signale (E). Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (F) sowie entlang des Meridians (G). | 235 |
| Abbildung 144: Geometrieoptimiertes, mit Hilfe der Software <i>Materials Studio</i> erstelltes Modell von S17 in der Col _h -Phase bei Raumtemperatur in Kolumnenrichtung (A) und von der Seite (B). Die Arme der obersten Phthalocyanine der entsprechende Helix wurden der besseren Sichtbarkeit halber in einer Farbe (außer der Ketten) eingefärbt, auch die Phthalocyaninkerne wurden hervorgehoben (A), in (B) wurden alle Phthalocyaninkerne in der Farbe der entsprechenden Arme von (A) eingefärbt, auf die Reste der Mesogene wurden zur anschaulicheren Darstellung der Doppelhelix verzichtet..... | 236 |

- Abbildung 145: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente nach Abkühlen bei 25 °C der Mischungen von S17 und S18 mit Angabe des Anteils an S18 in mol%: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) mit 33 mol%(A), 50 mol% (B), 59 mol% (C) S18. Vergleich der integrierten Intensitäten der Mischungen entlang des Äquators (D) sowie des Meridians (E)..... 239
- Abbildung 146: UV-Vis-Spektren von S15 (rot), S16 (grün), S17 (blau) und S18 (magenta) in THF (A). Konzentrationskorrigierte Emissionsspektren von S15 (rot, $c = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 370$ nm), S16 (grün, $c = 9.5 \cdot 10^{-8}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 416$ nm), S17 (blau, $c = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 436$ nm) und S18 (magenta, $c = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{\text{Ex}} = 423$ nm) in THF (B). 240
- Abbildung 147: Literaturbekannte Moleküle I1 und O1. 241
- Abbildung 148: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von Verbindung O1: Dicker, pseudoisotroper Film bei 120 °C (A). Der gleiche Film mit einem Kratzer zeigt Doppelbrechung (B). Gescherter dünner Film bei 207 °C (C) sowie mit eingeführtem λ -Kompensator (F). Aufnahmen der doppelbrechenden Bereiche nach Abkühlen aus der isotropen Phase bei 120 °C (D) und 25 °C (E). (S: Scherrichtung, A: Analysator, P: Polarisator, λ : Richtung des λ -Kompensators).^[335] Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 242
- Abbildung 149: Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente der Verbindungen I1 und O1: WAXS-Diffraktogramme (21 cm) der rechtwinkligen Phase bei 151 °C (A) und nach Abkühlen auf 25 °C (B) der Verbindung O1 mit Kennzeichnung des gespaltenen π - π -Signals (A) sowie der Schichtlinien der meridionalen Signale. SAXS-Diffraktogramme (67 cm) einer Probe nach Abkühlen aus der isotropen Phase (C) und nach Scheren (D) zwischen zwei Glassubstraten mit Kennzeichnung des H-Signals. WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 25 °C (E) und SAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei 151 °C (F) der Verbindung I1. Integrierte Intensität entlang des Äquators im Kleinwinkelbereich (G) sowie entlang des Meridians (H). Verändertes und angepasstes Bild der Literatur^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. 243
- Abbildung 150: Elektronendichteverteilung von I1 (A) und O1 (D) mit überlagertem Teil der entsprechenden Modelle. Geometrieoptimierte, mit Hilfe der Software *Materials Studio* erstellte Modelle der Mesophasen von I1 (B) und O1 (E). Die Vergrößerung zeigt einen transparenten Ausschnitt der Elektronendichteverteilung mit Überlagerung eines Teilstücks eines

| | |
|---|-----|
| Modells, was die gute Übereinstimmung sowie das Vorliegen der höchsten Elektronendichte im Phthalocyanin beweist, die schwarzen Pfeile deuten die in Schichten angeordneten Fullerene an (C, F). In Anlehnung an die Literatur ^[332] . Verändertes und angepasstes Bild der Literatur ^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 246 |
| Abbildung 151: Integrierte Intensität entlang des Äquators von Verbindung O1. In Anlehnung an die Literatur ^[332] . Verändertes und angepasstes Teilbild der Literatur ^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 247 |
| Abbildung 152: Temperaturabhängige Auftragung der Neigungswinkel (A) sowie graphische Übersicht über diese (B). Graphische Auftragung des <i>a</i> - und <i>b</i> -Parameters (C) sowie des <i>c</i> -Parameters und des π - π -Abstands (D) der Verbindung O1. In Anlehnung an die Literatur ^[332] . Verändertes und angepasstes Teilbild der Literatur ^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 248 |
| Abbildung 153: Schematischer Aufbau der angefertigten Photovoltaikzellen (A) und Aufnahme einer konstruierten Zelle (B)..... | 251 |
| Abbildung 154: I-V-Kennlinien der Photovoltaikzellen der getemperten 2 : 1 Mischung von S2 und S7 ohne (A) und mit Vergrößerung (B) des relevanten Bereichs. .. | 252 |
| Abbildung 155: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S2 und S7 zwischen einem Glassubstrat und einer Aluminiumschicht zur homöotropen Orientierung im Reflektionsmodus (Hellfeld). Aufnahmen bei 200 °C nach 30 Minuten (A), 60 Minuten (B) sowie nach 90 Minuten (C). Aufnahmen bei 280 °C nach 30 Minuten (D), 60 Minuten (E) sowie nach 120 Minuten (F). Die weißen Pfeile (D-F) zeigen das Wachstum der dunklen Flächen, diese entsprechen einer Tröpfchenbildung aufgrund von Entnetzung..... | 255 |
| Abbildung 156: Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der gebildeten Substanzansammlungen mit 20-facher Vergrößerung (A) und 50-facher Vergrößerung (B) im Reflektionsmodus. Makroskopische Auswirkungen dieser Ansammlungen auf die Aluminiumschicht der Substrate (C). | 255 |
| Abbildung 157: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der rotationsbeschichteten 1 : 1-Mischung der Verbindungen S5 und S9 (<i>c</i> = 10 mg/ml, 3000 rpm, 1000 rpm·s ⁻¹ , 60 s) bei 250 °C nach 60 Minuten Heizen im Reflektionsmodus. Die kreisförmigen Anreicherungen resultieren aus der Entnetzung des Substrates..... | 256 |

- Abbildung 158: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 ohne Vortempn und Nachtempn (A, B) sowie nach 36-stündigem Nachtempn bei 200 °C (C, D) ohne (A, C) sowie mit gekreuzten Polarisatoren (B, D) im Reflektionsmodus. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempn (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempn bei 200 °C (F).^[351]..... 260
- Abbildung 159: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 nach fünfminütigem Vortempn bei 220 °C vor dem Nachtempn (A, B) sowie nach 36-stündigem Nachtempn bei 200 °C (C, D) ohne (A, C) sowie mit gekreuzten Polarisatoren (B, D) im Reflektionsmodus. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempn (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempn bei 200 °C (F).^[351]..... 261
- Abbildung 160: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der 1 : 1-Mischung von S13 und S14 vor dem Vortempn (A), nach fünfminütigem Vortempn bei 280 °C und direktem Heizen auf 200 °C (B), nach zehnminütigem (C) sowie nach 24-stündigem Nachtempn (D) bei 200 °C bei gekreuzten Polarisatoren im Reflektionsmodus mit Kennzeichnung der homöotropen Domänen mit weißen Pfeilen. Strom-Spannungskurven mit Angabe der elektrischen Leitfähigkeit vor dem Nachtempn (E) sowie nach 24-stündigem Nachtempn bei 200 °C (F).^[351]..... 262
- Abbildung 161: Darstellung des Klick-Prozesses (A) und schematische Darstellung der Experimente zur Orientierung (B). Angepasstes Bild der Literatur^[351] mit Genehmigung des Rechteinhabers „The Royal Society of Chemistry“..... 263
- Abbildung 162: Schematische Darstellung der Phthalocyanine mit Freiraum (links) und der sterisch überfrachteten Verbindungen (rechts). 265
- Abbildung 163: Übersicht über die Zielmoleküle S1-S18. 267
- Abbildung 164: Beispiele der erhaltenen geometrieoptimierten Modelle. Modell von S11 von oben (A) und von der Seite (B) sowie von S2 von oben (C) und von der Seite, wobei nur die ZnPc-Kerne dargestellt sind (D). Verändertes und angepasstes Bild (C, D) der Literatur^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH..... 268
- Abbildung 165: Beispiele der Modelle für den Klick-Prozess sowie unterschiedliche Mischungen. Modell des Klick-Prozesses am Beispiel von S2 und S7 (A). Modelle der Mischungen von S13 und S14 von der Seite (B) und von S2

| | |
|---|-----|
| und S7 von oben (C) und von der Seite (D) in der Col _h -Phase bei Raumtemperatur, wobei bei allen Modellen auf die Darstellung der Ketten verzichtet wurde. Verändertes und angepasstes Bild (A, C, D) der Literatur ^[280] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 269 |
| Abbildung 166: Übersicht über die Zielmoleküle I1 (A) und O1 (B). Mit <i>Materials Studio</i> erstellte Modelle der lamellar kolumnaren Phasen von I1 (C) und O1 (D), wobei auf die Darstellung der Ketten zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet wurde. Verändertes und angepasstes Bild der Literatur ^[332] mit Erlaubnis des Rechteinhabers, Wiley-VCH. | 270 |
| Abbildung 167: Grundstruktur des ersten synthetisierten Subphthalocyanins. | 272 |
| Tabellenverzeichnis | |
| Tabelle 1: Zusammenfassung der Zellparameter von S1, S2 und S3 bei Raumtemperatur. | 171 |
| Tabelle 2: Übersicht über die temperaturabhängigen <i>a</i> -Parameter sowie die π - π -Abstände der orientierbaren Mischungen mit 33 mol%, 40 mol% und 50 mol% S7. .. | 179 |
| Tabelle 3: Übersicht über die temperaturabhängigen <i>a</i> - und <i>b</i> -Parameter sowie die π - π -Abstände von S4. | 193 |
| Tabelle 4: Übersicht über die temperaturabhängigen <i>a</i> - und <i>b</i> - Parameter sowie den π - π - und den mittleren Kettenabstand der Verbindungen S4, S5 und S6. | 198 |
| Tabelle 5: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von S4-S6 sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene <i>Z</i> in einer Zelle mit der Höhe <i>h</i> bei Raumtemperatur. | 198 |
| Tabelle 6: Übersicht über die temperaturabhängigen <i>a</i> - und <i>b</i> -Parameter sowie die π - π - und mittleren Kettenabstände von S10, S11, S12 und S13. | 217 |
| Tabelle 7: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von S11-S13 sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene <i>Z</i> in einer Zelle mit der Höhe <i>h</i> bei Raumtemperatur. | 218 |
| Tabelle 8: Übersicht über die temperaturabhängigen <i>a</i> -Parameter sowie die π - π - und mittleren Kettenabstände von S15, S16 und S17. | 236 |
| Tabelle 9: Übersicht über die theoretisch und experimentell bestimmten Dichten von S15-S17 sowie Betrachtung der Anzahl der Mesogene <i>Z</i> in einer Zelle mit der Höhe <i>h</i> bei Raumtemperatur. | 237 |

| | |
|---|-----|
| Tabelle 10: Übersicht über die Parameter der Photovoltaikzellen der Mischungen von S2/S7..... | 253 |
| Tabelle 11: Übersicht über die HOMO- und LUMO-Werte sowie die Bandlücke der Verbindungen S13, S14 und der 1 : 1-Mischung vor und nach Tempern. .. | 258 |
| Tabelle 12: Übersicht über die benötigten Daten zur Erstellung der Elektronendichterekonstruktion von O1. ^[332] | 284 |
| Tabelle 13: Übersicht über die benötigten Daten zur Erstellung der Elektronendichterekonstruktion von I1. ^[332] | 284 |
| Tabelle 14: Übersicht über Zellparameter und die <i>d</i> -Werte der Zielverbindungen..... | 400 |