

**Synthese von
V- und brettförmigen Nematogenen und die
Untersuchung ihrer biaxialen Ordnung in Mesophasen**



Dissertation

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

vorgelegt von

Stefan Maisch

aus Heilbronn

Würzburg 2017

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

Meiner Familie und July

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2011 bis August 2017 am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

S. Maisch, A.-M. Krause, D. Schmidt und M. Lehmann, To be or not to be – Nematic liquid crystals from shape-persistent V-shaped nematogens with the “magic angle”. *Liq. Cryst.*, **2017**, *angenommen*.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Matthias Lehmann für die Überlassung des äußerst vielseitigen und interessanten Themas und seiner jederzeit gewährten Unterstützung sowie Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern und ehemaligen Angestellten des Instituts für Organische Chemie der Universität Würzburg, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben:

Dr. Matthias Grüne und Elfriede Ruckdeschel von der NMR-Abteilung sowie Dr. Michael Büchner und Juliane Adelman aus der Massenspektrometrie für die Messungen und die stetige Hilfsbereitschaft bei Fragestellungen; Ana-Maria Krause für die Durchführung von DSC-Messungen, auch wenn es mal wieder schnell gehen musste; Bernd Brunner, Markus Braun und Michael Ramold für die bereitwillige Unterstützung bei technischen Problemen; Glasbläser Jonathan Landeck sowie den engagierten Mitarbeitern der Chemikalienausgabe und der Institutsverwaltung; Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Durchführung der Elementaranalysen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Lehmann danke ich herzlich für die unvergessliche Zeit und die vielen gemeinsamen Unternehmungen. Dazu gehören Katrin Bahndorf, Moritz Dechant, Benjamin Fröhlich, Dr. Steffi Gloza, Markus Hügel, Philipp Maier, Martin Lambov, Michael Ohnemus, Sabine Roth sowie Nico Scheuring. Vielen Dank an Euch!

Vielen Dank auch an Moritz Dechant, Bastian Christ und Judith Schief für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Zusätzlicher Dank geht an meine ehemaligen Praktikanten Philipp Hennig, Ramona Brand, Moritz Dechant, Theresa Horn, Xia Cheng, Michael Dömling und Nico Scheuring für ihre Unterstützung und ihr Engagement.

Der größte Dank gilt schließlich meiner Familie und meiner Freundin July, die mich auffangen und immer für mich da sind. Schön, dass es Euch gibt!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Flüssigkristalle	3
2.1.1 Grundlagen	3
2.1.2 Uniaxial und biaxial nematische Flüssigkristalle	5
2.1.2.1 Brettförmige Mesogene.....	6
2.1.2.2 V-förmige Mesogene	8
2.2 Charakterisierungsmethoden	15
2.2.1 Polarisationsmikroskopie	15
2.2.2 Dynamische Differentialkalorimetrie	17
2.2.3 Röntgenstreuung.....	18
2.2.4 Untersuchungen des Schaltverhaltens im elektrischen Feld	21
3 Zielsetzung.....	23
4 Synthesepanung	26
5 Ergebnisse und Diskussion.....	30
5.1 Synthese.....	30
5.1.1 Synthese V- förmiger, hockeyschlägerförmiger Moleküle und Dimere.....	30
5.1.1.1 Synthese der Arme	30
5.1.1.2 Synthese der Kerne.....	33
5.1.1.3 Kupplung von Arm und Kern	37
5.1.2 Synthese brettförmiger Moleküle.....	45
5.1.2.1 Synthese der Arme	46
5.1.2.2 Synthese der Kerne.....	49
5.1.2.3 Kupplung von Arm und Kern	51

5.2	Thermotrope Eigenschaften	57
5.2.1	V- bzw. hockeyschlägerförmige Moleküle und Dimere	57
5.2.1.1	Mischungen	66
5.2.1.2	UV-Vis-Messungen.....	67
5.2.2	Brettförmige Moleküle	68
5.3	Schaltverhalten im elektrischen Feld	98
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	106
7	Summary.....	111
8	Experimentalteil	115
8.1	Analytik	115
8.1.1	Geräte	115
8.2	Reaktionsdurchführung	116
8.3	V- bzw. hockeyschlägerförmiger Moleküle und Dimere	116
8.3.1	Armbausteine.....	116
8.3.1	Kernbausteine	123
8.3.2	Verbindungen nach Kupplung von Arm und Kern	136
8.4	Brettförmige Moleküle	152
8.4.1	Armbausteine.....	152
8.4.2	Kernbausteine	162
8.4.3	Verbindungen nach Kupplung von Arm und Kern	167
8.5	Kristallographische Daten	174
9	Literaturverzeichnis	177

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Cr	Kristallin
DSC	Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
EA	Elementaranalyse (elemental analysis)
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
h	Stunde (hour)
LC	Flüssigkristall (liquid crystal)
LCD	Flüssigkristalldisplay (liquid crystal display)
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionisation
N_{cybA}	Uniaxiale nematische Phase mit cybotaktischen SmA-Cluster
N_{cybC}	Uniaxiale nematische Phase mit cybotaktischen SmC-Cluster
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
N_b	Biaxial nematisch
N_u	Uniaxial nematisch
Pd/C	Palladium/Kohlenstoff
POM	Polarisationsmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SmA	Smektisch A
SmC	Smektisch C
SmA_b	Biaxial smektisch A
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TIPSA	Triisopropylsilylacetylen
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
TMSA	Trimethylsilylacetylen
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung (wide-angle X-ray scattering)
ξ	Korrelationslänge

NMR-Spektroskopie

C_q	Quartäres Kohlenstoffatom
C_t	Tertiäres Kohlenstoffatom
d	Dublett
J	Kopplungskonstante
ppm	Millionste Teil (parts per million)
m	Multipllett
s	Singulett
t	Triplett
δ	Chemische Verschiebung

1 Einleitung

Flüssigkristalle bilden den vierten Aggregatzustand, der zwischen einem kristallinen Feststoff und einer isotropen Flüssigkeit liegt. Die Eigenschaften der beiden letztgenannten Zustände werden hier vereint. Das bedeutet, dass anisotrope Materialeigenschaften mit molekularer Mobilität kombiniert werden und so die Ausrichtung dieser Materialien durch äußere Stimuli leicht manipuliert werden kann.^{1,2} Konsequenterweise wurden daher mit diesen Materialien Mitte des letzten Jahrhunderts elektro-optische Displays realisiert. Dieser industriellen Anwendung kommt eine enorme Bedeutung zu und reicht von dem einfachen alphanumerischen Display bis hin zu den äußerst anspruchsvollen Flachbildschirmen.^{3,4} Hierfür eignen sich nematische Flüssigkristalle besonders gut, da sie die geringste Viskosität besitzen, defektfrei in dünnen Filmen orientiert werden können sowie der Mesophasenbereich optimal durch Mischungen auf die gewünschte Betriebstemperatur eingestellt werden kann.⁵ Stäbchenförmige nematische Moleküle besitzen eine Orientierungsfernordnung entlang ihrer langen Molekülachse und bilden aufgrund ihrer Rotationssymmetrie optisch uniaxiale Phasen (N_u). In LC-Displays kann ihre lange Achse im elektrischen Feld reorientiert werden, wodurch die Helligkeit der einzelnen Bildpunkte beeinflusst wird und das gewünschte Bild entsteht. Die Schaltzeit dieser Moleküle liegt im Bereich von Millisekunden.⁶

Freiser stellte 1970 in seiner Theorie fest,⁷ dass echte stäbchenförmige Nematogene nicht wie angenommen zylindrische Symmetrie besitzen, sondern ihre Struktur durch drei unterschiedliche molekulare Achsen beschrieben werden kann. Diese sollten sich in einer nematischen Phase beim Abkühlen entlang drei individueller Direktoren ausrichten, da die Rotation um die lange Molekülachse eingefroren wird. Diese nematische Phase wird als biaxiale Phase (N_b) bezeichnet und es wurde vorhergesagt, dass die Schaltzeit im elektrischen Feld deutlich verringert wird, da auch eine Umorientierung der beiden kürzeren Achsen möglich ist.⁸ Die N_b -Phase ist seit ihrer theoretischen Beschreibung Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Arbeiten.⁹⁻¹¹ Erst Yu und Saupe konnten eine biaxiale nematische Mesophase in einem lyotropen System nachweisen.¹² Später wurde in einem mineralischen kolloidalen System ebenfalls die Bildung einer N_b -Phase gezeigt.¹³ Beide flüssigkristalline Systeme bestehen jedoch aus großen Partikeln oder Mizellen, die eine große anisotrope Wechselwirkung bei gleichzeitiger geringer Dynamik realisieren. Für

Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Dynamik ist die Bildung einer solchen Phase sehr viel schwieriger. Daher gibt es bis heute, trotz einer Vielzahl potentieller biaxial nematischer Materialien, noch keine allgemein akzeptierten Beweise dieser biaxial nematischen Phase in thermotropen niedermolekularen Flüssigkristallen.¹⁴ Die Suche nach dieser Phase kann daher als die Suche nach dem „Heiligen Gral der Flüssigkristallforschung“ beschrieben werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

2.1.1 Grundlagen

Flüssigkristalle, sogenannte Mesogene, bilden einen Zwischenzustand (Mesophase) zwischen einem hochgeordneten Kristall und einer frei beweglichen, nicht geordneten Flüssigkeit. Bei Kristallen, welche aus einer regelmäßigen Anordnung gleicher Grundeinheiten bestehen, ergeben sich richtungsabhängige (anisotrope) Eigenschaften für z.B. die Leitfähigkeit, den Brechungsindex und die Härte. Flüssigkeiten hingegen sind fließfähig, die Moleküle daher mobil und weisen keinerlei Ordnung auf. Deshalb sind ihre Eigenschaften richtungsunabhängig d.h. isotrop. So vereinen Flüssigkristalle durch die vorhandene Orientierungsordnung und einer teilweise vorhandenen bzw. nicht vorhandenen Positionsfornordnung die Eigenschaften beider Zustände.

Ihre Entdeckung geht auf Friedrich Reinitzer zurück, der 1888 beim Aufschmelzen von Cholesterylacetat und -benzoat eine Farberscheinung beobachten konnte.¹⁵ Zusätzlich stellte er bei Cholesterylbenzoat nach dem Schmelzen bei 145 °C eine viskose und trübe Flüssigkeit fest, die ab 178.5 °C klar wurde. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht bekannt, dass es sich bei den Farbeffekten um typische Charakteristika chiraler nematischer Flüssigkristalle handelt. Um die optischen Eigenschaften der beiden Moleküle näher zu untersuchen wandte sich Reinitzer an Otto Lehmann, damals ein ausgewiesener Experte im Entwickeln von Polarisationsmikroskopen. Lehmann erwähnte in seiner darauffolgenden Publikation, dass es sich in diesem Temperaturbereich um Kristalle handelt, die eine, einer Flüssigkeit gleichkommende, Weichheit besitzen. So fällt in diesem Zusammenhang zum ersten Mal das Wort „fließende Kristalle“.¹⁶ Es folgten 1905 weitere grundlegende Arbeiten von Schenk und Vorländer^{17,18}, aber erst die Veröffentlichung von Friedel 1922, in welcher die Mesophase als der vierte Aggregatzustand definiert wird, führte zu einer allgemeinen Akzeptanz der Flüssigkristalle.¹⁹

Es kann im Allgemeinen zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen (LCs von Liquid Crystals) unterschieden werden. Lyotrope LCs bestehen aus Amphiphilen, die im Lösungsmittel in Abhängigkeit ihrer Konzentration und der Art des Lösungsmittels mizellare

Aggregate unterschiedlicher Form bilden, die sich 1-, 2- oder 3-dimensional anordnen. Bei thermotropen Flüssigkristalle bildet sich die Mesophase in Abhängigkeit der Temperatur aus. Sie können prinzipiell in Moleküle mit einer stäbchenförmigen (kalamitischen) und einer scheibenförmigen (diskotischen) Molekülstruktur unterteilt werden. So bilden kalamitische Mesogene hauptsächlich nematische, cholesterische und smektische Mesophasen aus (Abb. 1).¹⁹

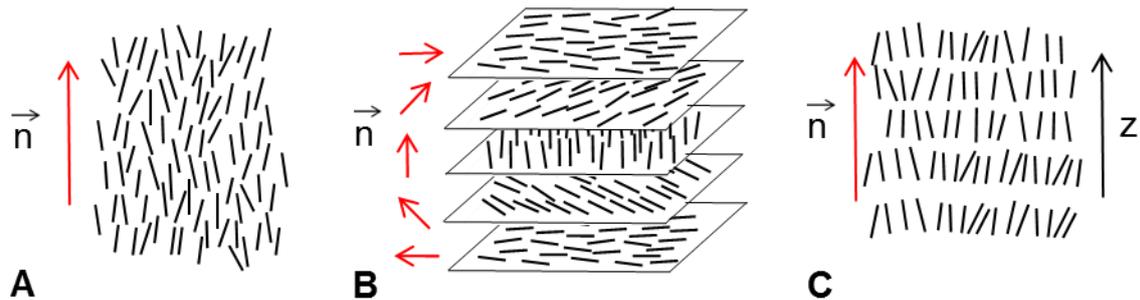


Abb. 1: Schematische Darstellung der Mesophasen die kalamitische Mesogene im Allgemeinen ausbilden können: (A) Nematisch, (B) cholesterisch und (C) smektisch. Die roten Pfeile geben die Richtung des Direktors \vec{n} an.

Die nematische Phase N kann im Hinblick auf die molekulare Ordnung als die einfachste Mesophase betrachtet werden. Die Moleküle besitzen nur eine Orientierungsordnung entlang eines sogenannten Direktors \vec{n} , welcher die bevorzugte Richtung der Orientierung der Moleküle angibt. Bei stäbchenförmigen Molekülen zeigen die langen Molekülachsen entlang des Direktors. Es tritt jedoch keine Positionsfernordnung auf, die Molekülschwerpunkte sind statistisch verteilt. Die cholesterische Phase N^* oder auch als chiral nematische bezeichnet, besteht aus verdrehten nematischen Strukturen, das heißt \vec{n} ändert sich von Ebene zu Ebene schraubenförmig und eine makroskopische helikale Überstruktur entsteht. Die smektische Phase (Sm), bei der die Moleküle zusätzlich zur Orientierungsordnung eine Translationsfernordnung besitzen, weist eine Schichtstruktur auf, innerhalb der die Moleküle mit ihrer Längsachse orthogonal (SmA, SmB) oder geneigt mit einem bestimmten Winkel (SmC) zur Ebene liegen. Von der SmC-Phase sind noch viele weitere chirale Phasen bekannt.

Moleküle mit einer diskotischen Molekülstruktur können neben der nematischen Phase N_D auch kolumnare Phasen Col bilden, in der die Moleküle in Säulen angeordnet sind (z.B. Col_h). Im Gegensatz zu den Kalamiten liegt der Direktor \vec{n} senkrecht zur Molekülebene.

Bei Kalamiten liegt der größte Brechungsindex entlang der Moleküllängsachse, d.h. dies ist die Richtung der höchsten Polarisierbarkeit. Eine Mesophase, bestehend aus Kalamiten, bei der der Direktor \vec{n} in der homöotropen Orientierung (Definition s. Kap. 2.2.1) senkrecht zum Substrat liegt, wird als optisch positiv bezeichnet. Bei Diskoten ist dies häufig die Richtung der kleinsten Polarisierbarkeit d.h. des kleinsten Brechungsindex und die Mesophase wird als optisch negativ bezeichnet.

2.1.2 Uniaxial und biaxial nematische Flüssigkristalle

Wie bereits erwähnt ist die nematische die einfachste flüssigkristalline Phase. Es kann zwischen einer uniaxialen (N_u) und einer biaxialen Phase (N_b) unterschieden werden. Ihre optischen Eigenschaften können mittels einer Indikatrix bildlich dargestellt werden (Abb. 2). So hat bei der uniaxialen Phase die Indikatrix die Form eines Rotationsellipsoids, welcher rotationssymmetrisch entlang des einzigen Direktors \vec{n} ist, der parallel zur optischen Achse liegt. Es ergeben sich für N_u zwei unterschiedliche Brechungsindices n_{\perp} und n_{\parallel} , die orthogonal zueinander liegen. Die Indikatrix von N_b hingegen hat die Form eines allgemeinen Ellipsoids mit drei unterschiedlichen Halbachsen, die den drei Brechungsindices $n_1 > n_2 > n_3$ und den Direktoren \vec{n} , \vec{m} und \vec{l} , entsprechen. Zwischen n_1 und n_3 gibt es nun genau zwei kreisförmige Schnittflächen, bei denen der Radius der Schnittfläche genau n_2 entspricht und senkrecht dazu zwei optischen Achsen. Daher bezeichnet man solche Materialien als biaxial.

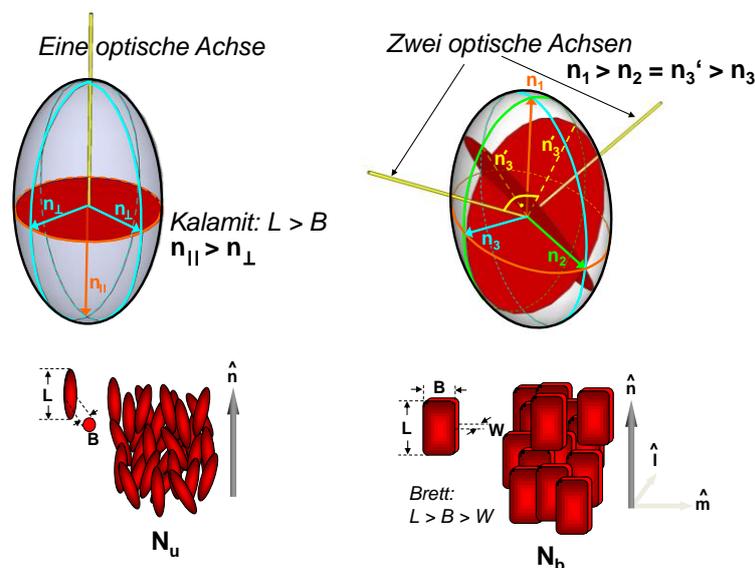


Abb. 2.: Links: Indikatrix der N_u -Phase von stäbchenförmigen Mesogenen, rechts: Indikatrix der N_b -Phase von brett förmigen Mesogenen. (©2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)¹⁴

Freiser stellte fest, dass die realen stäbchenförmige Nematogene strenggenommen keine zylindrische Symmetrie haben, die für die Modelle immer Grundlage war, sondern drei molekulare Achsen in alle drei Raumrichtungen besitzen müssen. Die Mesogene besitzen also eine molekulare Biaxialität. Bei entsprechend niedriger Temperatur sollte die Rotation um die Längsachse des Moleküls eingefroren werden und zu einer Orientierungsfernordnung entlang der drei Direktoren führen.⁷ Ist die Verteilung der Masseschwerpunkte der Mesogene weiterhin isotrop, sollte so eine biaxial nematische Phase entstehen.

Der erste experimentelle Beweis einer biaxial nematischen Mesophase wurde von Yu und Saupe geliefert.¹² Jedoch nur mit einem lyotropen Flüssigkristall, bestehend aus einer Kaliumlaurat-1-Decanol-H₂O-Mischung. Die lyotrope N_b-Phase kann genau am Schnittpunkt zwischen einer optisch positiven und optisch negativen nematischen Phase beobachtet werden. Ganz ähnliche Beobachtungen konnten bei einem kolloidalen System aus Geotith-Partikel gemacht werden.¹³ Im Laufe der Jahre stellte sich jedoch heraus, dass es sehr schwierig ist, thermotrope niedermolekulare biaxiale Nematogene zu synthetisieren. Bis heute gibt es keine eindeutigen Beweise einer N_b-Phase, gebildet aus dieser Flüssigkristallklasse.^{14,20} Der Grund hierfür liegt in der Herausforderung an das Moleküldesign. Zum einen muss es eine molekulare Biaxialität erzeugen, die die Rotation beim Abkühlen innerhalb von N_u unterbindet und zum anderen verhindern, dass die Moleküle eine höhergeordnete Phase bilden bzw. kristallisieren bevor sie in die N_b-Phase übergehen.

2.1.2.1 Brettförmige Mesogene

Die ersten Ansätze im Moleküldesign zur Darstellung biaxialer Nematogene, stellte die Synthese brettförmiger Moleküle mit definiertem Seitenlängenverhältnis dar. Hier ergibt sich die Schwierigkeit, dass große brettförmige Moleküle eher zur Kristallisation neigen und deswegen bei hohen Temperaturen schmelzen. Dies reduziert jedoch die Wahrscheinlichkeit eines N_u-N_b-Übergangs. Des Weiteren neigen sie aufgrund ihrer Größe zur Bildung höher geordneter Phasen als die nematische. Die Anbringung von Alkylketten um dies zu verhindern, sorgt aber auch dafür, dass die ideale Brettform nicht mehr gegeben ist.²¹

Mit Hilfe der Molekularfeldtheorie wurde von Straley²² und Boccara et al.²³ der Zusammenhang zwischen Seitenverhältnis und der Bildung der N_b-Phase untersucht,

welches das berechnete Phasendiagramm in Abbildung 3 wiedergibt. Das optimale Verhältnis ist bei einem Biaxialitätsparameter von $\lambda = \sqrt{\frac{1}{6}}$ erreicht. Dieser Parameter kann mit folgender allgemeinen Gleichung berechnet werden:^{9,24}

$$\lambda = \sqrt{\frac{3}{2}} \times \frac{L(B-T)}{L(B+T)-2BT} \quad (1)$$

L gibt die Länge, B die Breite und T die Tiefe des brettformigen Moleküls an.

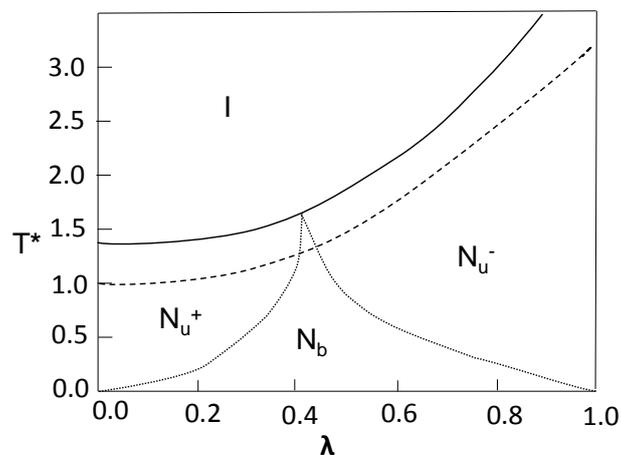


Abb. 3: Berechnetes Phasendiagramm, welches die Abhängigkeit der N_b -Phase von λ wiedergibt.⁹

Für $\lambda = 0$ ($L > B = T$), also für kalamitische Mesogene, bildet sich lediglich eine optisch positive N_u -Phase. Steigt λ langsam an, nimmt auch die Übergangstemperatur von der uniaxial nematischen in die isotrope Phase zu. Jedoch nicht so schnell wie der Übergang zwischen der uniaxialen und der biaxialen Phase, der Landaupunkt wird bei $\lambda \approx 0.4$ erreicht. Bei weiter steigendem λ wird das Molekül wieder mehr uniaxial, die Übergangstemperatur von N_u nach N_b nimmt ab, bis nur noch eine optisch negative N_u -Phase bei $\lambda = \sqrt{3/2}$ vorherrscht. Dies gilt bei $L = B$, also bei diskotischen Molekülen. Aus dem Phasendiagramm und der Gleichung erhält man ein optimales Seitenverhältnis von $15 : 5 : 3$, mit $L > B > T$.¹⁴ Interessanterweise lieferten den einzigen bisherigen Beweis brettförmiger biaxialer Nematogene Geothitpartikel, mit einem Seitenverhältnis von $L : B : W = 254 : 83 : 28$ nm,¹³ welches dem Verhältnis von Straley mit $10 : \sqrt{10} : 1$ fast entspricht.²²

Es wurden viele Moleküle synthetisiert, die dem optimalen Seitenverhältnis relativ nahekommen (Abb. 4). So z.B. Derivate des Kupfer β -Diketonat-Komplexes **A**,²⁵ das

Porphyrin **B**¹⁰ sowie der H-Brückenkomplex **C**²⁶. Vorläufige Ergebnisse über die Biaxialität konnten jedoch nicht bestätigt werden.²⁷ Auch das X-förmige Molekül **D** zeigte mittels optischer Untersuchungen zunächst eine biaxiale nematische Phase, eine umfassende Röntgenstrukturanalyse wies allerdings auf nematische SmC-Cluster (N_{cybc}) hin.²⁸ Da sich jedoch eine breite nematische Phase bildete und keine höhergeordnete, kann das molekulare Grundgerüst, wie auch in dieser Arbeit, als Grundlage für weitere X-förmige Moleküle dienen.

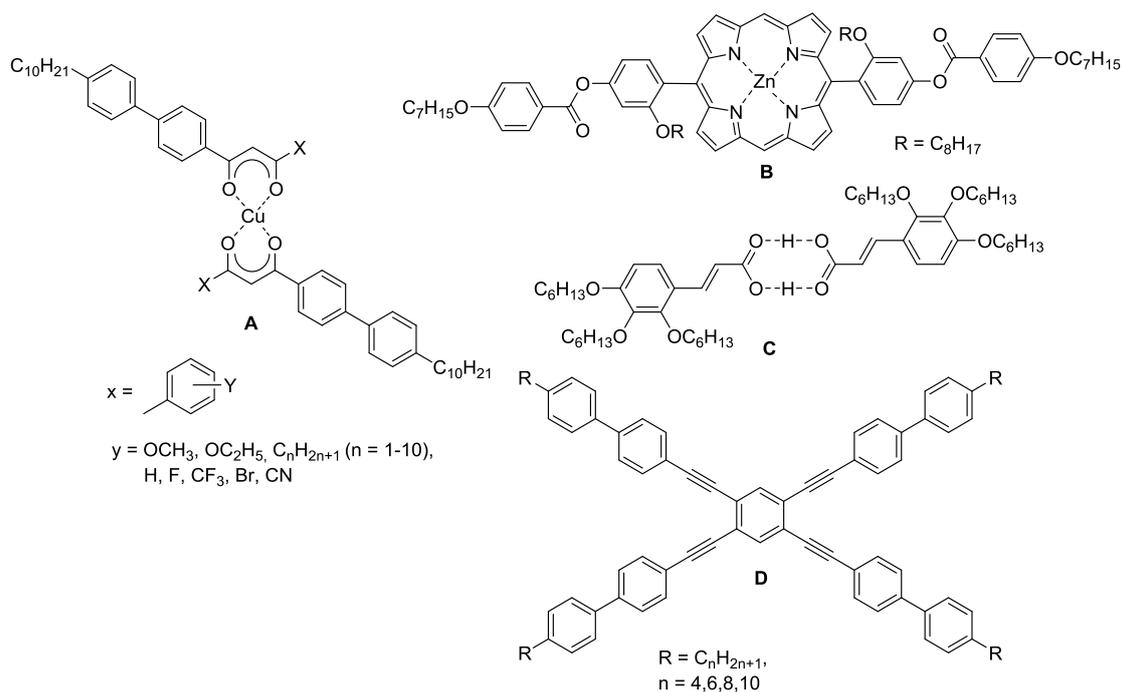


Abb. 4: Molekülstruktur breittförmiger Mesogene, die dem optimalen Seitenverhältnis für breittförmige biaxiale Nematogen sehr nahekommen.

2.1.2.2 V-förmige Mesogene

Eine weitere Molekülkategorie mit der passenden molekularen Biaxialität stellen V-förmige Mesogene dar. Erstmals von Niori et al²⁹ beschrieben, wurden wenig später theoretische Berechnungen von Teixeira et al³⁰ und Luckhurst⁹ durchgeführt, die den Öffnungswinkel θ , der sich aus der zentralen Kerneinheit und den daran gebundenen Kernen ergibt, entscheidend für die Bildung einer N_b -Phase sehen (Abb. 5). Die Möglichkeit eines Übergangs von der N_u - in die N_b -Phase ist bei stäbchenförmigen Molekülen am geringsten bzw. überhaupt nicht vorhanden und nimmt mit abnehmendem Winkel stetig zu, allerdings

nur sehr langsam. Bei dem Tetraeder-Winkel (109.4°) ist sie am größten und es wird ein direkter Übergang zweiter Ordnung von der isotropen in die N_b -Phase vorhergesagt (Landau-Punkt).⁹ Bei weiter sinkendem Winkel, wenn sich eher diskotische Moleküle bilden, nimmt die Wahrscheinlichkeit wieder stark ab. Es kann festgestellt werden, dass nur relativ kleine Abweichungen vom Tetraederwinkel erlaubt sind, damit ein direkter bzw. überhaupt ein Übergang möglich ist. Außerhalb dieses Bereiches ist die N_u -Phase bzw. eine höher geordnete oder kristalline (gestrichelte Linie) wahrscheinlicher.

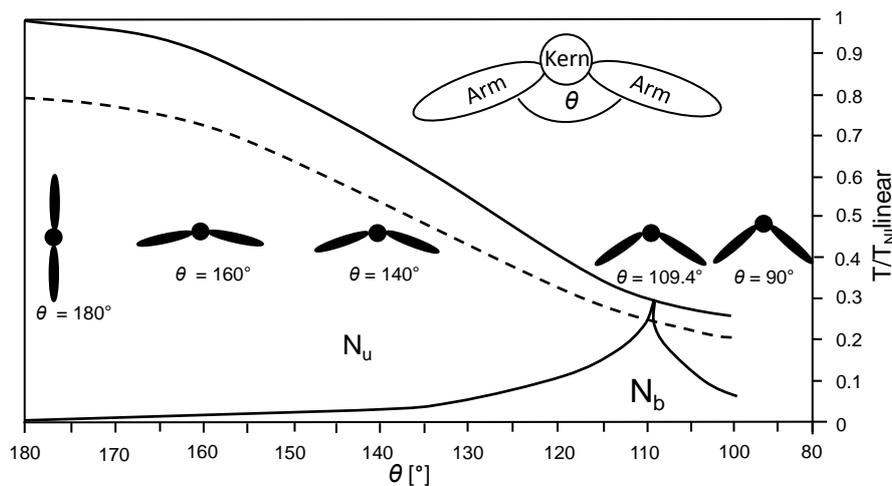


Abb. 5: Das berechnete Phasendiagramm gibt die Abhängigkeit des Öffnungswinkels θ von V-förmigen Molekülen zur Bildung einer N_b -Phase wieder.^{9,14}

Eine oft verwendete Kerneinheit in dieser Verbindungsklasse sind 1,3-substituierte Aromaten basierend auf Resorcinol. Der Winkel liegt jedoch bei 120° und diese Art von Molekülen bildet eher smektische Phasen mit einer spontanen polaren Ordnung und einer chiralen Überstruktur, sogenannte Bananenphasen.²⁰ Jedoch kann durch die Einführung von polaren Substituenten, wie z.B. eine CN-Gruppe, in der 4-Position der zentralen Kerneinheit, eine nematische Phase induziert werden (Molekül **E**, Abb. 6). Die Substitution führt dazu, dass sich die angrenzende Ester-Gruppe aus der Ebene herausdreht und dadurch der Öffnungswinkel auf $140-145^\circ$ vergrößert wird.^{31,32} Bei einem unsymmetrischen Derivat von **E** konnte eine schwache makroskopische Phasenbiaxialität beobachtet werden (Molekül **F**, Abb. 6).

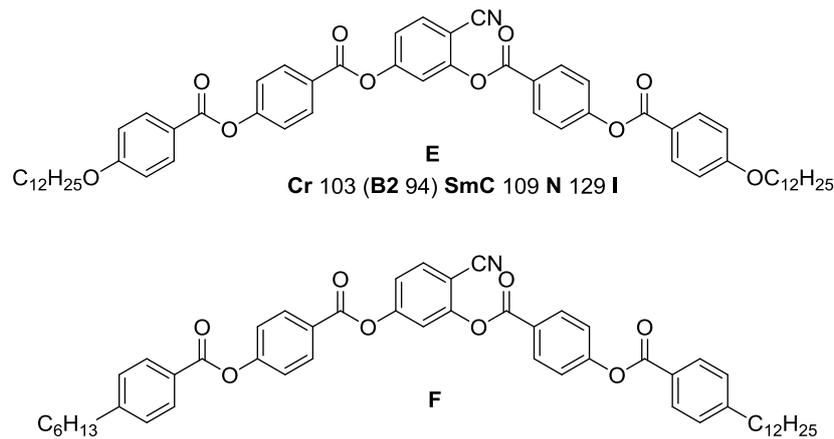


Abb. 6: Molekülstruktur des V-förmigen Mesogens **E** und dessen Derivat **F**.

Am einfachsten können die 109.4° durch die Verwendung einer flexiblen CH_2 -Gruppe als zentrale Kerneinheit erzielt werden.^{33,34} Aber auch da entstehen eher smektische bzw. Bananenphasen und selten nematische.^{35,36} Es hat sich gezeigt, dass Kerneinheiten mit einem Öffnungswinkel zwischen $130 - 145^\circ$ und einem starken Kerndipolmoment, wie z.B. 1,3,4-Oxadiazol (ca. 4 Debye) vielversprechender sind (Abb. 7).

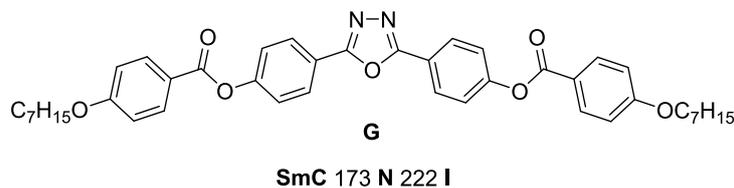


Abb. 7: Molekülstruktur des V-förmigen Mesogens **G**.

In diesem Zusammenhang gibt es viele Arbeiten über die Biaxialität von Verbindung **G** und dessen Derivate, deren Untersuchungen u.a. mittels Röntgenstreuung,³⁷ ^2H -NMR-Spektroskopie,^{38,39} FTIR⁴⁰ und Raman-Spektroskopie⁴¹ Hinweise auf eine N_b -Phase liefern. Offenkundig kommt dem transversalen Dipolmoment eine große Bedeutung bei der Bildung der nematischen Phase zu.⁴² Der Grund liegt darin, dass es intermolekulare Korrelation begünstigt und daher die N_b -Phase stabilisieren kann. Im Falle großer Dipolmomente zeigt das theoretische Modell von Bates, dass kein Tetraeder-Winkel für einen direkten I-N_b -Übergang benötigt wird, da der Landau-Punkt zu einer Linie erweitert wird und sich ein Winkelbereich ergibt (Abb. 8).⁴²

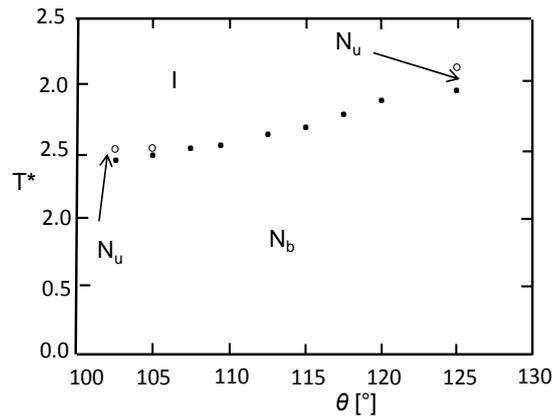


Abb. 8: Simuliertes Phasendiagramm als Funktion der Temperatur und des Öffnungswinkels für V-förmige Moleküle.⁴²

Die Moleküle **E**, **F** und **G** gehören zur Klasse der flexiblen V-förmigen Mesogene. Das grundlegende Designkonzept dieser Molekülklasse ist in Abbildung 9A abgebildet. Es werden Arme mit flexiblen Verknüpfungsbausteinen und lateralen Ketten verwendet und Kerneinheiten, welche den zentralen Öffnungswinkel definieren. Jedoch ergibt sich das Problem, dass durch das Fehlen der Formbeständigkeit ein definierter Öffnungswinkel nicht erreicht werden kann. Des Weiteren kann nicht vorhergesagt werden, welche Konformation das Molekül einnimmt.¹⁴

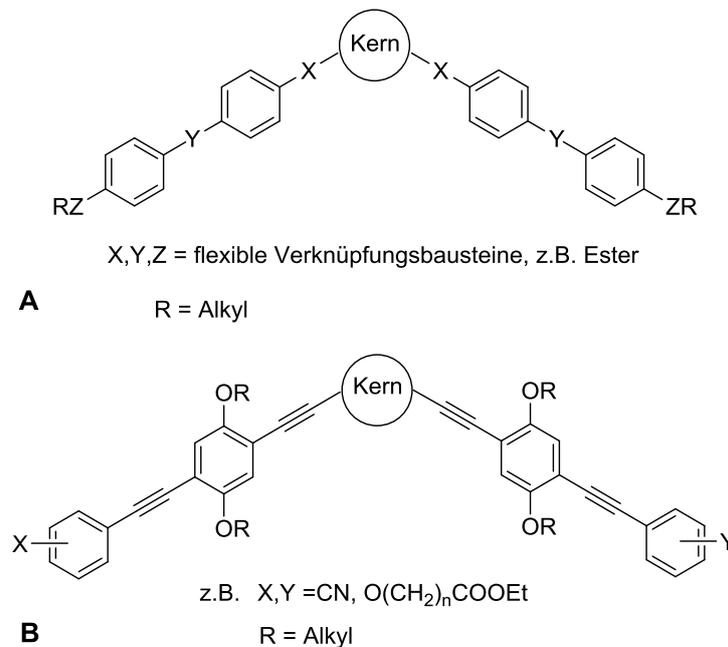


Abb.9. Designkonzept der (A) flexiblen und (B) formtreuen V-förmigen Mesogene.

Deshalb bildet die Grundlage eines weiteren Konzeptes die Synthese von Molekülen mit einer sehr hohen Formstabilität und einer planaren Struktur (Abbildung 9B). Als Arm wird ein starres Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst verwendet, bei dem laterale Alkoxyketten die Nanosegregation verhindern sollen und damit die Bildung smektischer Phasen. Ausgehend von diesem Moleküldesign konnten in unserem Arbeitskreis in den letzten Jahren formtreue Mesogene synthetisiert werden, die Hinweise auf Biaxialität, allerdings nur monotrope, liefern (Abb. 10). So wurde Mesogen **H** intensiv mittels POM-, XRD- sowie ^2H -NMR-Messungen untersucht und es konnte eindeutig eine wachsende Biaxialität mit sinkender Temperatur nachgewiesen werden.⁴³ Das Phasenverhalten von Molekül **I** wurde durch XRD- und POM-Messungen sowie dielektrischer Spektroskopie charakterisiert und alle drei Messungen lieferten Hinweise auf eine N_b -Phase bei kleinen Temperaturen.⁴⁴ Verbindung **J** besitzt einen Benzodithiophen-Kern, der dem Tetraederwinkel mit 108.9° relativ nahe kommt und ein lokales Dipolmoment (1.0 D)⁴⁵, welches sich ebenfalls günstig auf die Bildung einer N_b -Phase auswirken sollte. Daher kann ein direkter Übergang von der isotropen Flüssigkeit in die N_b -Phase bei POM-Untersuchungen beobachtet werden, jedoch kristallisiert die flüssigkristalline Phase nach mehreren Tagen aus.⁴⁶ Mesogen **K** zeigt bei konoskopischen Untersuchungen ein ähnliches Phasenverhalten wie **J**.⁴⁵

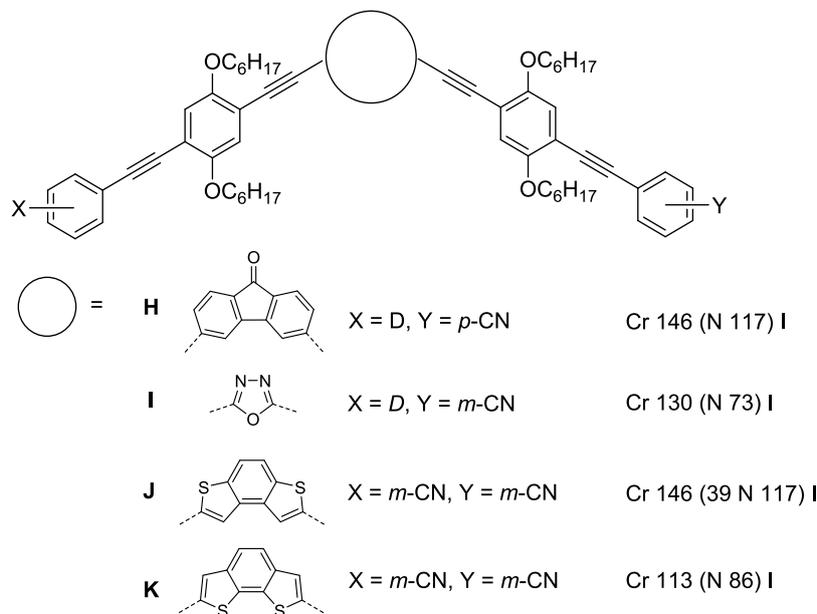


Abb. 10: Molekülstruktur der formtreuen V-förmigen Mesogene **H**, **I**, **J** und **K**.

Der Beweis einer enantiotropen makroskopischen N_b -Phase konnte bis heute noch nicht geliefert werden, allerdings existieren zahlreiche Belege über biaxiale molekulare Cluster,⁴⁷⁻

⁵⁰ die unter Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch Orientierung auf eine Oberfläche zu einer makroskopischen N_b -Phase angeordnet werden können. In diesem Clustermodell existiert neben der normalen N_u - und der N_b -Phase, eine N_u -Phase, die aus biaxialen und eventuell auch polaren Mikrodomänen besteht (Abb. 12). Jede dieser Domänen besitzt biaxiale Cluster ohne Vorzugsorientierung, d.h. die Direktoren der Cluster sind zufällig orientiert und es entsteht eine makroskopisch uniaxiale Phase. Diese Cluster, auch als cybotaktische Cluster bezeichnet, können unterschieden werden zwischen Clustern mit einer smektisch A-artigen Struktur (N_{CybA}) sowie einer smektisch C-artigen (N_{CybC}). SmA-Clustern sind normalerweise uniaxial, aber ähnlich einer SmA-Phase kann durch Einschränkung der Rotation der Moleküle Biaxialität entstehen ($N_{u'CybAb}$). Ohne diese Einschränkung handelt es sich um eine normale N_u -Phase (N_{uCybA}). SmC-Cluster, bei denen durch die Neigung (Tilt) der Moleküle die Rotation bereits eingeschränkt ist, sind leicht biaxial. Werden nun die Moleküle auch hier an ihrer Rotation um die Längsachse gehindert, baut die neue Biaxialität auf der bereits vorhandenen auf und der Cluster wird stark biaxial ($N_{u'CybCb}$). Ohne diese Einschränkung ist eine normale N_u -Phase vorhanden (N_{uCybC}).²⁷

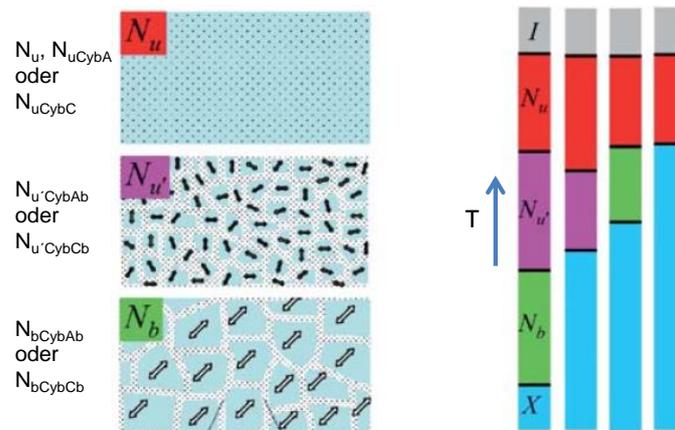


Abb. 12: (A) Clustermodell der drei nematischen Phasen N_u , N_u' und N_b , die Doppelpfeile geben die Richtung des kurzen Direktors \vec{m} oder \vec{l} an. (B) Schema der möglichen Phasensequenz bei Temperaturänderung, wobei X ein Kristall oder eine smektische Phase sein kann.⁵¹

Mischungen verschiedener Flüssigkristalle werden oft hergestellt um ein Material mit den passenden Eigenschaften zu erhalten, z.B. dem optimalen Temperaturbereich oder der dielektrischen Anisotropie. Es gibt auch Versuche eine thermotrope N_b -Phase durch das Mischen unterschiedlicher Flüssigkristalle zu induzieren. Alben war der Erste, der auf

Grundlage theoretischer Berechnungen, dies postulierte.⁵² Es gibt Mischungen calamitischer und diskotischer,⁵³ als auch V-förmiger mit calamitischen Mesogenen⁴⁵. Ein Problem stellt jedoch die Mischbarkeit der Substanzen dar. Es kommt meistens zur Phasenseparation, da durch das „excluded volume“ der Moleküle die Mischungs- und Orientierungsentropie größer ist, während im entmischten Zustand Translationsentropie frei wird.⁵⁴ Um dieser Entmischung entgegenzuwirken können die beiden Substanzen über Verknüpfungsbausteine (z.B. Alkyl-Ketten) kovalent miteinander verbunden werden, wodurch Flüssigkristall-Dimere entstehen. Es existieren nematische Dimere aus Diskoten und Kalamiten, die Hinweise auf eine thermotrope N_b -Phase aufgrund geringer Übergangsentalpien liefern, jedoch blieben weitere Beweise bisher aus.⁵⁵⁻⁵⁷ Des Weiteren konnten erfolgreich nematische Dimere zwischen V-förmigen und stäbchenförmigen Mesogenen synthetisiert werden (Abb. 14). So wurde bei Dimer **L** im elektrischen Feld eine biaxiale Phase induziert, was auf eine N_U -Phase zurückgeführt werden kann.⁵⁸ Auch in Dimer **M** sind in der nematischen Phase cybotaktische Cluster (SmA) vorhanden.

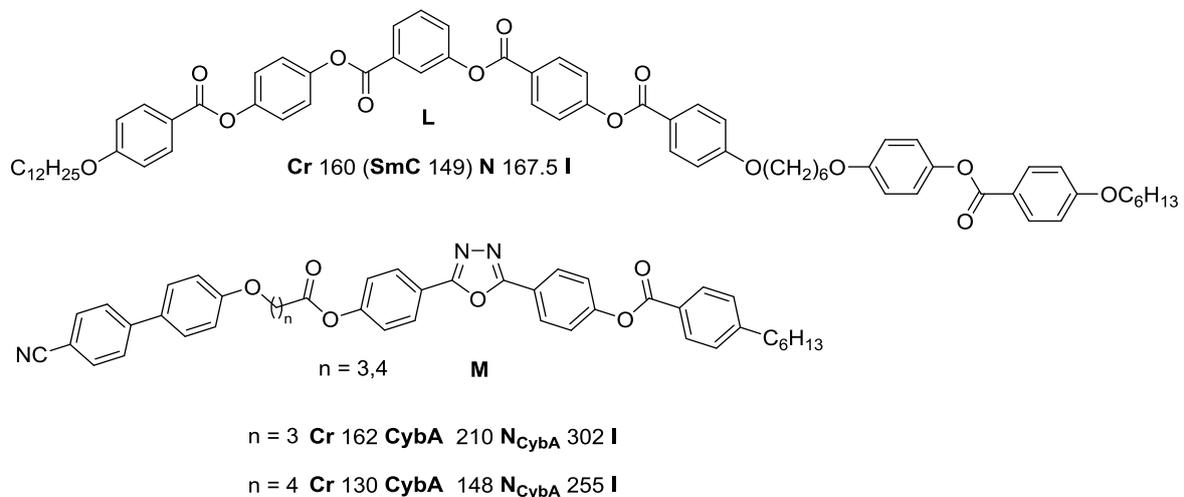


Abb. 14: Struktur von Dimeren, bei denen in der nematischen Phase cybotaktische Cluster nachgewiesen werden konnten.

Zudem ist Biaxialität in smektischen Phasen bekannt. Es gibt Hinweise V-förmiger Moleküle, die biaxiale smektisch A-Phasen (SmA_b), sowohl polare ($SmAP_A$, $SmAP_F$)⁵⁹, als auch unpolare (SmA_b)^{60,61} Varianten davon, bilden. Sie wurde ebenso für Polymere⁶² und für eine Mischung des brettförmigen Metallmesogens **N** mit TNF beobachtet⁶³ (Abb. 13). Auch biaxiale SmC-Phasen sind bekannt, die, wie bereits weiter oben beschrieben, doppelt biaxial sind aufgrund

der bereits vorhandenen leichten Biaxialität der SmC-Phase.⁶⁴ Daneben existieren zahlreiche polare SmCP-Phasen V-förmiger Mesogene.⁶⁵

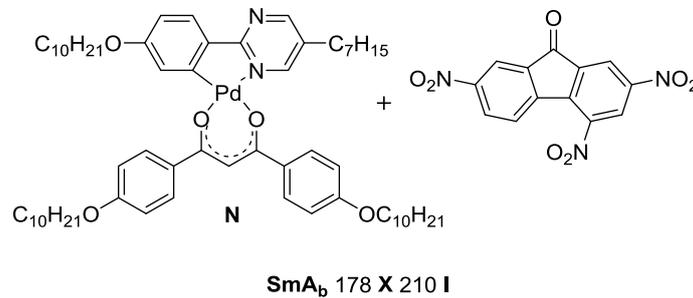


Abb. 13: Mischung aus brettförmigem Metallmesogen **H** und TNF, die eine SmA_b-Phase bildet.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Als wichtige Methoden zum Nachweis der N_b-Phase kann neben der ²H-NMR-Spektroskopie, auch die in den folgenden Kapiteln 2.2.1 und 2.2.3 vorgestellte Konoskopie sowie Röntgenbeugung verwendet werden. Es gilt jedoch zu beachten, dass keine Methode alleine einen eindeutigen Beweis liefern kann und es nicht einfach ist, die gemessenen Ergebnisse korrekt zu interpretieren.⁶⁶ In den letzten Jahren sind weitere Methoden wie IR-Spektroskopie,⁶⁷ Ramanspektroskopie,⁶⁸ elektrooptische Methoden⁶⁹ sowie ESR-Spektroskopie⁷⁰ hinzugekommen.

2.2.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie (POM) ist eine einfache und verlässliche Methode, um anhand der Texturen und Defekte unorientierter Proben einzelne Mesophasen zu unterscheiden. Die Funktionsweise eines Polarisationsmikroskops zeigt Abbildung 14. Die Probe wird zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Eine anisotrope Probe ändert die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichts durch Doppelbrechung und ein Teil des Lichtes gelangt durch den Analysator zum Beobachter.

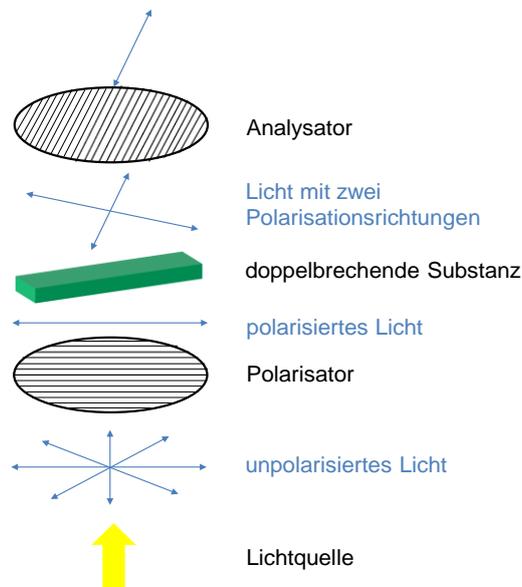


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops.

Unter Doppelbrechung versteht man das Phänomen, dass der Lichtstrahl beim Durchgang durch das anisotrope Material in zwei Strahlen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgespalten wird. Beiden Strahlen können unterschiedliche Brechungsindices zugeordnet werden, deren Differenz die Doppelbrechung angibt. Des Weiteren gilt zwischen Orthoskopie und Konoskopie zu unterscheiden. Bei der Orthoskopie erfolgt die Betrachtung des Abbildes der Probe in der Objekt-/Bildebene des Mikroskops. Es entstehen Texturen der Mesogene die meist farbig sind, da die Doppelbrechung von der Wellenlänge des Lichts und der Schichtdicke der Probe abhängen. Für die nematische Phase ist u.a. die Schlieren- als auch die Fadentextur charakteristisch, für die smektische Phase, sowohl SmA als auch SmC, eine Fächerstruktur.⁷¹ Besteht die Schlierentextur der nematischen Phase hauptsächlich aus halbzahligen Defekten, kann dies auch ein Hinweis auf eine biaxial nematische Phase sein.⁷² Bei der Konoskopie hingegen werden die einfallenden Lichtstrahlen mit Hilfe einer Bertrandlinse oder einem Hilfsmikroskop auf eine hinter dem Objekt liegende Brennebene fokussiert. Ein Interferenzbild entsteht, welches Aufschluss darüber geben kann, ob es sich um eine uniaxiale oder biaxiale Probe handelt. Voraussetzung für konoskopische Aufnahmen ist eine homöotrope Orientierung der Substanz. In der N_u -Phase bedeutet dies, dass der Direktor \mathbf{n} und daraus folgend die Optische Achse senkrecht zum Objektträger orientiert sind. Die Phase wird dann auch als pseudo-isotrop bezeichnet. Es entsteht ein Interferenzmuster mit zwei schwarzen Linien (Isogyren) die ein Kreuz bilden. Ist der Direktor parallel orientiert, wird dies planare bzw. homogene Orientierung genannt. In der N_b -Phase

kann eine homöotrope Orientierung so definiert werden, dass der Direktor \vec{n} ebenfalls senkrecht zum Substrat ausgerichtet sein muss. In diesem Fall erscheint die Probe jedoch doppelbrechend, da die zwei optischen Achsen für gewöhnlich nicht auf den Direktoren liegen. Bei einer optisch positiven Probe ist der Direktor des größten Brechungsindex und bei einer optisch negativen der Direktor des kleinsten Brechungsindex senkrecht zum Substrat ausgerichtet. Im Konoskopiebild kreuzen sich die Isogyren nicht in der Mitte. Durch Einführen eines λ -Plättchens kann zusätzlich der optische Charakter der Probe bestimmt werden. Wenn der Direktor \vec{n} parallel und Direktor \vec{m} (Direktor des zweitgrößten Brechungsindex) senkrecht zum Substrat liegen, sind auch die beiden optischen Achsen parallel und nicht mehr sichtbar. Allerdings gibt es kontroverse Ansichten über die Bestimmung der N_b -Phase mittels Konoskopie, da das Bild aufgeteilter Isogyren ebenso durch eine nicht perfekte homöotrope Orientierung der Probe zustande kommen kann.⁷² Des Weiteren können biaxiale Direktorfelder⁴⁶ zur Vortäuschung biaxialer Phasen führen. Diese können durch Felder, Materialflüsse⁷³ aber auch durch Oberflächenwechselwirkungen induziert werden. Überdies können bei der Verwendung starker elektrischer Felder zur Orientierung der Probe getiltete smektische Phasen entstehen.⁷⁴ Aus diesem Grund sind auch immer weitere Untersuchungsmethoden wichtig (z.B. Röntgenstreuung, ²H-NMR), um die polarisationsmikroskopischen Ergebnisse zu unterstützen.

2.2.2 Dynamische Differentialkalorimetrie

Die dynamische Differentialkalorimetrie (DSC) ist ein Verfahren, mit dem man die Übergangstemperaturen und -enthalpien der flüssigkristallinen Probe bestimmen kann. Dazu werden in zwei getrennten Messzellen ein verkapselter Behälter (Tigel aus Aluminium oder Platin) mit der Probe (2-5 mg) und ein Referenzigel mit dem gleichen Temperaturänderungsprogramm erhitzt bzw. gekühlt. In Folge endo- sowie exothermer Prozesse (beim Phasenübergang) müssen Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz durch Zu- oder Abführung von Wärme ausgeglichen werden. Dies wird als Peak in der graphischen Darstellung sichtbar. Durch Integration der Peakfläche kann die Übergangsenthalpie und durch Bestimmen des Peak-Onset die Übergangstemperatur ermittelt werden. Die Größe der Enthalpieänderung kann die Art des Phasenübergangs angeben. So handelt es sich bei Werten von >10 kJ/mol typischerweise um das

Aufschmelzen bzw. Kristallisieren der Substanz und bei Änderungen von < 10 kJ/mol um Übergänge zwischen verschiedenen Mesophasen.⁴⁵ Der in der Theorie vorhergesagte Übergang zweiter Ordnung beim N_u - N_b -Phasenübergang kann jedoch häufig mit Hilfe der DSC, aufgrund des Fehlens latenter Wärme, nicht detektiert werden.⁷²

2.2.3 Röntgenstreuung

Die Röntgenstreuung ist eine der wichtigsten Methoden um Informationen über die Struktur und Ordnung der Mesophase zu erhalten. Sie beruht auf dem Prinzip, dass Röntgenstrahlen beim Durchdringen einer Substanz an der Elektronenhülle der Atome gestreut werden und konstruktiv als auch destruktiv miteinander interferieren. Dies erzeugt in Abhängigkeit von der Struktur der Substanz bzw. Mesophase ein charakteristisches Streumuster. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:⁷⁵

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

Dabei entspricht d dem Abstand der Netzebenen im Kristall (im Falle von intensiven Reflexen) oder dem Molekülabstand (im Falle von diffusen Streusignalen), θ dem Streuwinkel, n gibt die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung an.

Die Streumuster, die bei Flüssigkristallen entstehen, sind im Vergleich zu Kristallen diffuser, intensitätsschwächer und besitzen eine geringere Anzahl von Signalen. Obwohl viele Informationen aus einer unorientierten Probe erhalten werden können, so lassen sich Mesophasen beispielsweise über die Position und die Breite der Ringe unterscheiden, ist es vorteilhafter die Probe zu orientieren (in dieser Arbeit magnetisch).

In Abbildung 18 sind typische Diffraktogramme einer uniaxialen nematischen sowie einer smektisch A-Phase und die entsprechenden Intensitätsprofile abgebildet. In der nematischen Phase können zwei Signalpaare beobachtet werden, die im Kleinwinkelbereich der Länge der Moleküle und im Weitwinkelbereich der mittleren Distanz der Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden können. Die Intensitätsunterschiede dieser Streusignale/Reflexe sind in der nematischen Phase gering. Aus der Halbwertsbreite dieser Signale kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung⁷⁶ die Korrelationslänge ξ und daraus die Anzahl der korrelierten Moleküle

berechnet werden. Die Reflexe in der SmA-Phase sind im Kleinwinkelbereich sehr viel intensitätsstärker, was auf der Translationsfernordnung der Lamellen beruht. Der d_{001} -Reflex, der durch die Streuung an Netzebenen entsteht, gibt den Abstand der Schichtebenen wieder. Der diffuse Reflex im Weitwinkelbereich ist auf die flüssigkeitsähnliche Struktur der Moleküle innerhalb der Ebenen zurückzuführen. Die ein- bzw. zweidimensionale Positionsfernordnung von Flüssigkristallen führt zu Netzebenen, die mit Hilfe der Miller'schen Indices h und k charakterisiert werden können.⁷⁷

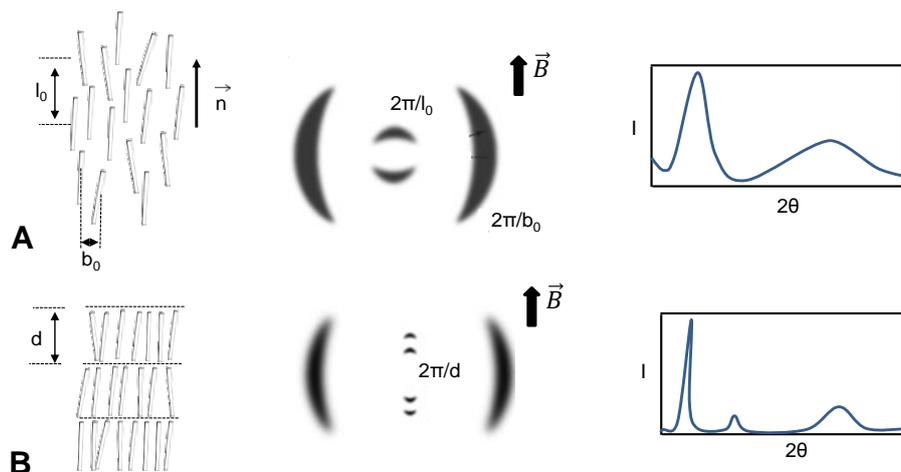


Abb. 18: Röntgendiffraktogramme und die entsprechenden Intensitätsprofile $I(2\theta)$ für (A) eine N-Phase und (B) eine SmA-Phase.⁷⁵

Für die N_b -Phase brettförmiger Mesogene sollte ein Diffraktogramm angezeigt werden, welches zum einen im Kleinwinkelbereich dem der uniaxialen Phase für die Länge des Moleküls entspricht und zum anderen sollten zwei weitere Reflexe für die Breite und Tiefe im Weitwinkelbereich vorhanden sein. Weil die Signale jedoch in diesem Bereich sehr diffus sind, kann es schwierig sein sie voneinander zu unterscheiden.²⁷ Bei der SmA_b -Phase der Mischung von Mesogen **H** und TNF konnten jedoch beide Signale beobachtet werden.⁷⁸ Auch bei der Bestimmung der N_b -Phase V-förmiger Moleküle ist dies ein wichtiger Punkt. In diesem Fall konnte z.B. bei biaxialen smektischen Phasen ($SmCP_A$, $SmAP_A$) kein Unterschied festgestellt werden.^{79,80}

Des Weiteren zeigten Untersuchungen in der nematischen Phase einen Satz von vier Signalen im Kleinwinkelbereich der zunächst als sicherer Beweis für Biaxialität gesehen wurde.^{81,82} So haben Kumar et al. mittels theoretischer Berechnungen das Aufspalten der Kleinwinkelsignale auf den molekularen Formfaktor der V-förmigen Moleküle zurückgeführt.

Andere Arbeiten zeigten jedoch klar, dass dies auf dem Vorhandensein cybotaktischer SmC-Cluster und der daraus folgenden getilteten Anordnung der Molekülcluster beruht.^{83,84}

Die Röntgenbeugungsmessungen in dieser Arbeit werden senkrecht, als auch parallel zum Magnetfeld durchgeführt. In Abbildung 19A, B ist die Messanordnung schematisch dargestellt. Die Probe wird im \vec{B} -Feld orientiert. Der Grund liegt in der diamagnetischen Suszeptibilität der aromatischen Einheiten in den Molekülen. Das Magnetfeld induziert ein dem äußeren Feld entgegengesetztes magnetisches Moment. Dies führt dazu, dass sich die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zum \vec{B} -Feld orientieren, um die diamagnetische Wechselwirkung zu minimieren (Abb. 19C, D).

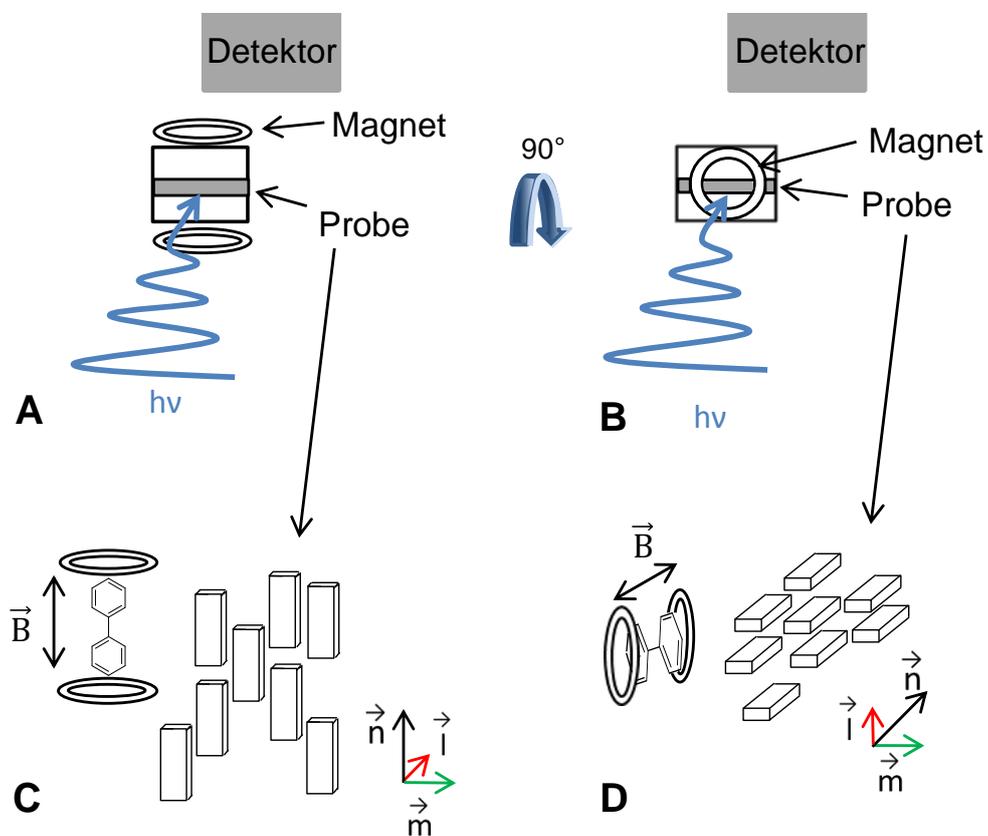


Abb. 19: Messanordnung und Orientierung der Moleküle bei (A), (C) senkrechtem und (B), (D)parallelem \vec{B} -Feld zum Röntgenstrahl.

Bei Messungen senkrecht zum \vec{B} -Feld sollte in der nematischen Phase ein Diffraktogramm ähnlich Abbildung 18A entstehen. Durch die Orientierung der Moleküle sollte ein Signalpaar im Kleinwinkelbereich erzeugt werden, welches der langen Molekülachse zugeordnet werden kann. Ein weiteres Signal bei größerem 2θ -Winkel sollte durch die senkrechte Orientierung der mittleren Achse zum Röntgenstrahl entstehen. Bei Messungen parallel zum

Magnetfeld sollten die Signale im Kleinwinkelbereich verschwinden, da die Längsachse der Moleküle parallel zum Röntgenstrahl orientiert ist. Es dürfen nur Signale im Weitwinkelbereich bzw. auf dem Halo sichtbar sein, da in diesem Fall nur die kurze und mittlere Achse senkrecht zum Strahl stehen und nur so die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

Des Weiteren gilt bei der Integration der Signale zu beachten, dass in dieser Arbeit die Average-Funktion gewählt wird, obwohl dies normalerweise nur für Messungen mit 1-dimensionalem Detektor zulässig ist. Als Resultat werden bei den Integrationen im Klein- und Weitwinkelbereich die Intensitätsverhältnisse verfälscht wiedergegeben. So ist z.B. bei dem Diffraktogramm von Molekül **B1** (Kapitel 4.2.2, Abb. 41D) aufgrund der hohen Anzahl an aliphatischen Ketten (> 50 %) der Halo wesentlich intensiver im Vergleich zu den Signalen im Kleinwinkelbereich. Um jedoch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zur Literatur zu gewährleisten, wird dieser Integrationstyp dennoch verwendet.

2.2.4 Untersuchungen des Schaltverhaltens im elektrischen Feld

Eine der wichtigsten Eigenschaften flüssigkristalliner Verbindungen für die praktische Anwendung, ist die Schaltbarkeit im elektrischen Feld. Der Fréederickszübergang ist dabei von grundlegender Bedeutung für die Funktion von Flüssigkristalldisplays. Mittels äußerer Felder (magnetisch oder elektrisch) wird in der Probe eine Ausrichtung der Moleküle induziert. Der Direktor \vec{n} wird ausgelenkt und die mittlere Ausrichtung der Moleküle bezüglich des Grundzustandes n_0 ändert sich. Dies geschieht zunächst innerhalb der Probe, was zu einer Konkurrenz mit den orientierten Molekülen an der Oberfläche führt, da die Moleküle durch rückstellende elastische Kräfte miteinander verbunden sind. Oberhalb eines Schwellenwertes (Fréederickszschwelle) wird der Direktor umorientiert, wobei die Auslenkung aus dem Grundzustand in der gesamten Zelle gleich stark ist. Der Fréederickszübergang wird durch dieses Schalten des Direktors definiert. Des Weiteren besitzt die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ des Flüssigkristalls einen erheblichen Einfluss auf die Direktorauslenkung.⁸⁵

Das optische Schaltverhalten der in dieser Arbeit dargestellten brettförmigen Verbindungen wurde unter angelegter Dreiecksspannung untersucht. Diese Spannungsform ermöglicht Rückschlüsse darauf, ob polares Schalten vorliegt.^{86,87} Dazu wurden die Mesogene durch Kapillarkräfte im isotropen bzw. nematischen Zustand in Messzellen gefüllt. Die

2 Theoretische Grundlagen

Messanordnung, in Abbildung 17 schematisch dargestellt, entspricht einem Plattenkondensator mit den Substanzen als Dielektrikum. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators können verschiedene Wechselformen und Gleichspannung erzeugt werden. Ein angeschlossener Verstärker vervielfacht die Spannung (50-fach), bevor sie an der Zelle anliegt. Je nach Stärke kann im Polarisationsmikroskop ein elektro-optischer Effekt beobachtet werden. Der durch die Widerstandsdekade fließende Strom kann über die am Widerstand abfallende Spannung über die Ohmsche Gleichung ($I = U/R$) berechnet und als Stromantwortkurve am Oszilloskop angezeigt werden.

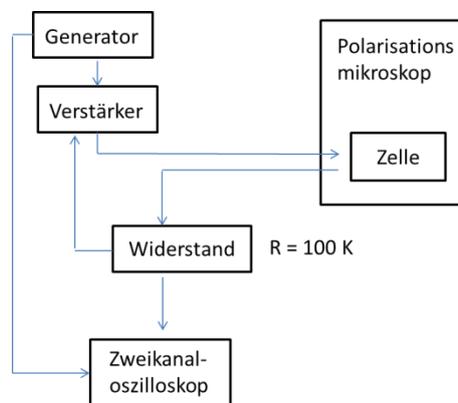


Abb. 17: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Untersuchung des Schaltverhaltens.

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, niedermolekulare thermotrope biaxiale Nematogene zu synthetisieren und die Natur der Mesophasen zu studieren. Dies soll zunächst mit formstabilen V-förmigen Mesogenen erreicht werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 diskutiert, konnten bei vorangegangenen Arbeiten Hinweise bei dieser Molekülklasse für einen direkten Übergang von der isotropen Flüssigkeit in die N_b -Phase gefunden werden.⁴³⁻⁴⁶ Jedoch war die N_b -Phase ausnahmslos monotrop (metastabil) und sie entzog sich damit umfangreicheren Untersuchungen. Das verwendete Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst scheint nachteilig für die Ausbildung einer enantiotropen thermotropen N_b -Phase zu sein. Darüber hinaus erzeugen die vorhandenen lateralen Ketten eher eine brettförmige und keine V-förmige Struktur. Im Hinblick auf eine mögliche zukünftige Anwendung in LC-Displays führt dieses konjugierte aromatische Grundgerüst zu hoher Viskosität und zur Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts (gelbe Materialien),⁴⁵ was in LC-Displays nicht akzeptabel ist.

Daher sollen in dieser Arbeit V-förmige Moleküle synthetisiert werden, welche nur flexible terminale Ketten besitzen und bei welchen die Dialkoxyphenylen-Einheit durch ein Cyclohexanbaustein ersetzt wird (Abb. 22). Es ist bekannt, dass der alicyclische Baustein die Viskosität von nematischen Materialien signifikant verringert und die nematische gegenüber höher geordneten smektischen Phasen stabilisiert.⁸⁸ Nebenbei verringert der nicht konjugierte Baustein die Absorption von sichtbarem Licht. Als Kernbaustein wird Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen verwendet. Dessen lokales Kerndipolmoment von 1.0 Debye soll sich zusätzlich zum Bindungswinkel (108.9 °) positiv auf die Bildung einer N_b -Phase auswirken.⁴² Neben den terminalen Ketten sollen auch die Zahl und die Position der Cyclohexaneinheiten variiert werden. Dabei sollen symmetrische und unsymmetrische Mesogene synthetisiert werden, um die Existenzbereiche der nematischen Materialien zu möglichst tiefen Temperaturen zu schieben (Abb. 22).

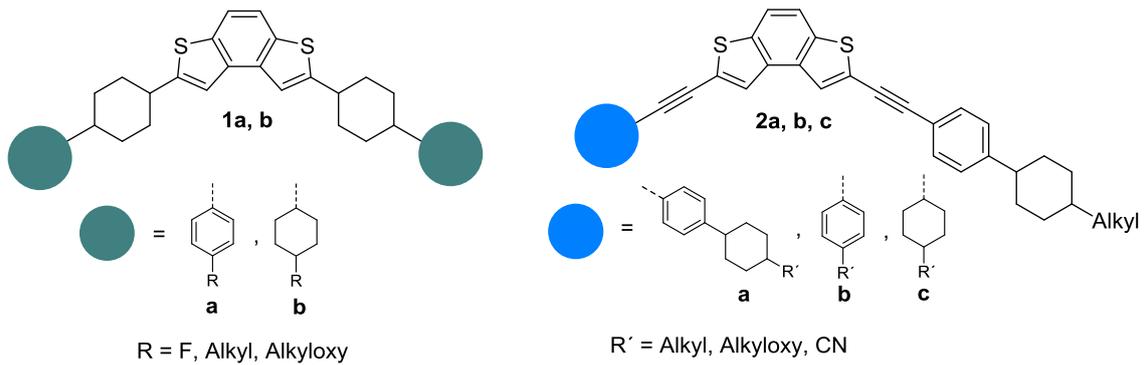


Abb. 22: Allgemeine Struktur der darzustellenden symmetrischen und. unsymmetrischen V-förmigen Mesogene.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese breittförmiger Mesogene zur Realisierung der N_b -Phase. Gemäß theoretischer Modelle nach Straley²² und Boccara et al.²³ wird die optimale Form für einen direkten Übergang von der isotropen in die biaxial nematische Phase bei einem Biaxialitätsparameter von $\lambda \approx 0.4$ erreicht. Diesen erhält man bei einem Seitenverhältnis der Moleküle von 15 : 5 : 3, mit Länge \succ Breite \succ Tiefe.²⁸ Für die Tiefe kann ein Wert von $T = 0.65 \text{ \AA}$ angenommen werden, welcher sich unter der Annahme der Rotation der Moleküle aus der Breite eines Phenylen-Bausteins ergibt, wenn er Teil der verwendeten Arme ist. Geht man von einem Anthrachinon-Kern aus, erhält man für die Breite unter Berücksichtigung der Dachstruktur des Anthrachinons einen Wert von $B = 11.4 \text{ \AA}$. Demzufolge bleibt für die Länge der Moleküle ein Wert von $L = 46.5 \text{ \AA}$. An Hand dieser Vorgabe wird in dieser Arbeit neben dem Anthrachinon-Kern für die Arme ein Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst mit terminalen Alkansäureethylesterketten verwendet. Es werden laterale Alkoxykette entlang des Gerüsts angebracht, um die nematische Phase zu stabilisieren und die Übergangstemperaturen zu senken (Abb. 23).

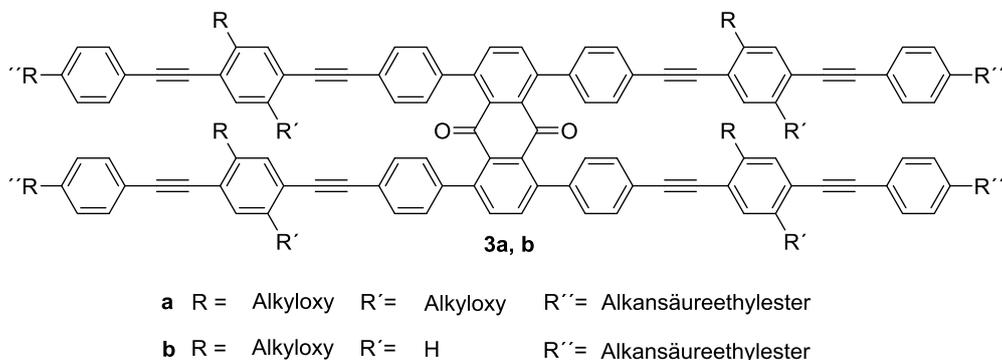


Abb. 23: Allgemeine Struktur der darzustellenden breittförmigen Mesogene.

Des Weiteren sollen X-förmige Moleküle mit einem Naphtotetrathiofen-Kern synthetisiert werden. Dieser Kern ermöglicht eine Struktur, die im Prinzip aus zwei V-förmigen Molekülen mit Benzodithiophen-Kern mit dem optimalen Bindungswinkel, besteht (Abb.24).

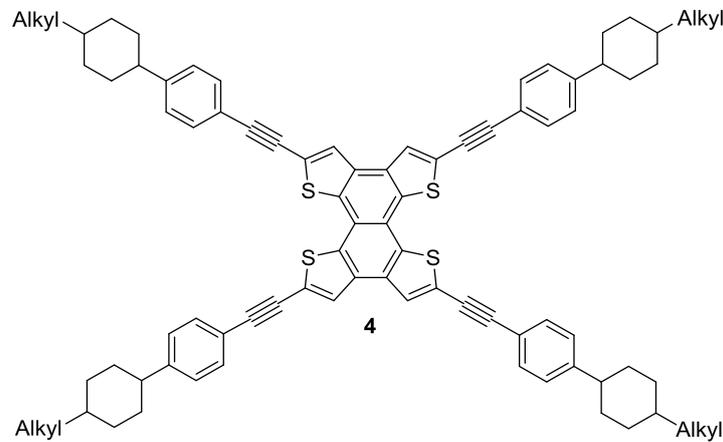
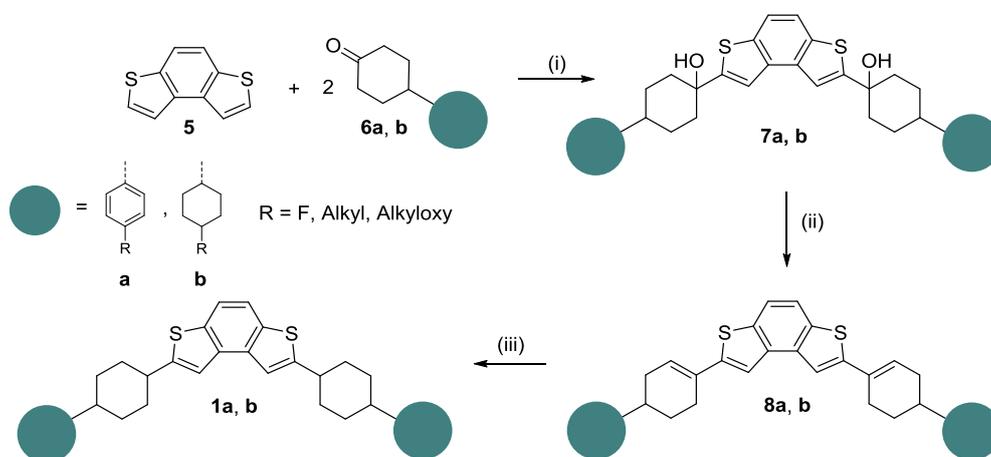


Abb. 24: Allgemeine Struktur der darzustellenden X-förmigen Mesogene.

Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgt mit Hilfe von POM-, DSC- sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen. Zusätzlich wird das Verhalten im elektrischen Feld ausgewählter brettförmiger Mesogene untersucht, um festzustellen ob sich solche Moleküle tatsächlich schneller schalten lassen. Dies soll mit Hilfe einer speziellen Messanordnung zur optischen Beobachtung des Schaltvorgangs sowie in Kooperation mit Dr. Alexey Eremin (Universität Magdeburg) mit DS-Spektroskopie herausgefunden werden.

4 Syntheseplanung

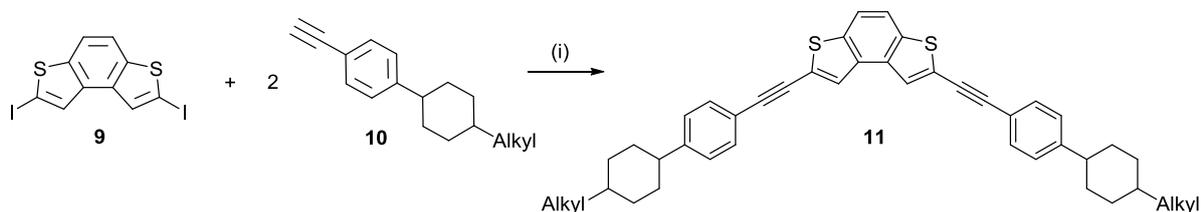
Die Darstellung der symmetrischen V-förmigen Moleküle **1a, b** mit Cyclohexan direkt am Kern erfolgt zum großen Teil über eine konvergente Synthese. Arme und Kern werden separat synthetisiert. Als Kerneinheit wird Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**5**) verwendet, welches nach einer literaturbekannten Synthese über ein McMurry-Kupplung mit anschließender Photocyclisierung dargestellt werden soll.⁸⁹ Arm **6a** wird in Anlehnung an Literatur [90] synthetisiert. So wird aus der Phenyleinheit mit dem jeweiligen terminalen Rest ein Grignard-Reagenz dargestellt und an 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal addiert. Im nächsten Schritt wird der Alkohol mit TFA eliminiert und die Doppelbindung mit Pd/C und H₂ hydriert. Arm **6b** ist kommerziell erhältlich. Bei der Kupplung von Arm und Kern wird zunächst Kern **5** mit Hilfe von *n*-BuLi und TMEDA in Anlehnung an Literatur [47] zweifach lithiiert und an den entsprechenden Arm addiert (*Schema 1*). In den folgenden beiden Schritten sollen die zwei Hydroxy-Gruppen mit KHSO₄ in einer E1-Reaktion eliminiert und die Doppelbindung mit H₂ sowie Pd/C als Katalysator hydriert werden.



Schema 1: Darstellung der V-förmigen Moleküle über eine teilweise konvergente Synthese. (i) *n*-BuLi, TMEDA, Kern, THF, -78°C dann Arm **6a** o. **6b**, -78°C → RT; (ii) KHSO₄, Chlorbenzol, Δ; (iii) H₂, Pd/C, EtOAc, RT.

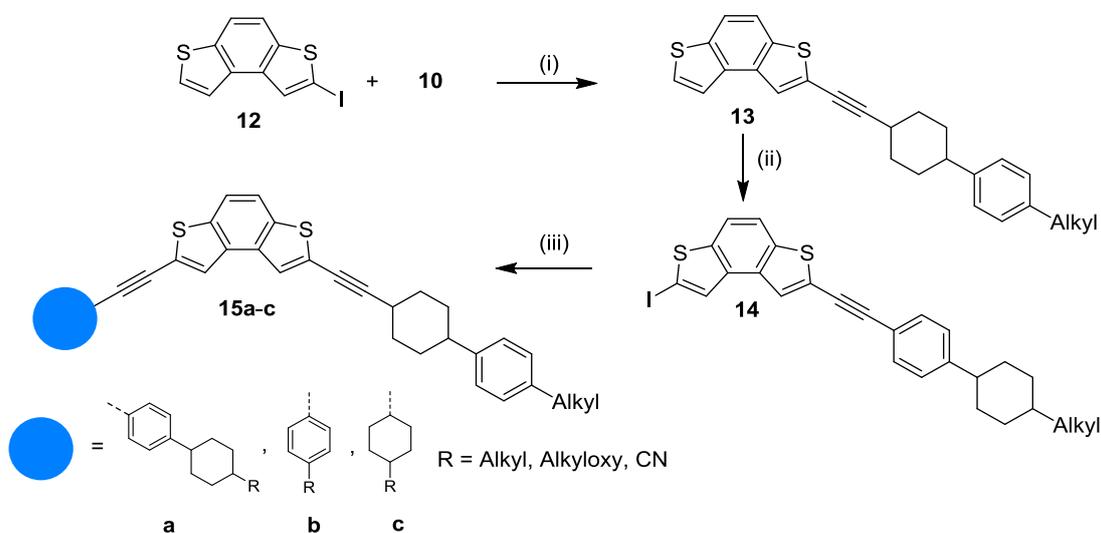
Das symmetrische V-förmige Molekül **11**, bei dem Cyclohexan nicht direkt am Kern gebunden ist, wird über eine konvergente Synthese dargestellt. Kern **5** soll nach Literatur [100] zweifach iodiert werden. Arm **10** wird in einer zweistufigen Reaktion dargestellt. Zunächst soll die kommerziell erworbene Vorstufe mit TIPSAs in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion in Anlehnung an Literatur [91] umgesetzt und anschließend mit K₂CO₃ in einem

MeOH/THF-Gemisch entschützt werden. Mit Hilfe einer weiteren Sonogashira-Reaktion sollen die beiden Arme anschließend an Kerneinheit **9** gekuppelt werden (*Schema 2*).



Schema 2: Darstellung eines symmetrischen V-förmigen Moleküls über eine konvergente Synthese. (i) Sonogashira-Kupplung.

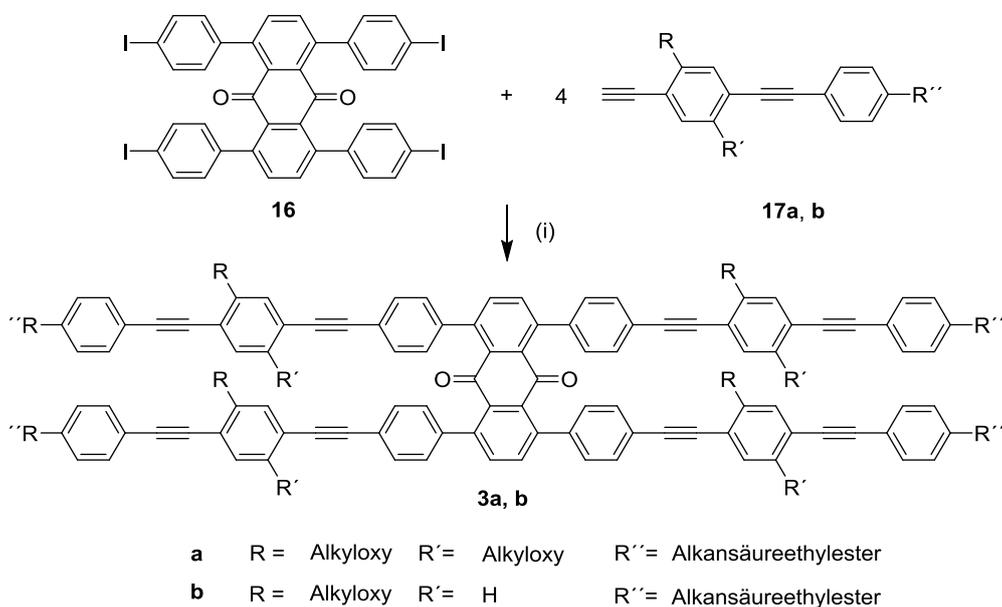
Bei den unsymmetrischen V-förmigen Molekülen **15a-c** wird zunächst Arm **10** an den mit *n*-BuLi und I₂ einfach iodierten Kern **5** mit Hilfe einer Sonogashira-Reaktion gekuppelt, anschließend das hockeyschlägerförmige Molekül wieder mit *n*-BuLi und I₂ iodiert und in einer weiteren Sonogashira-Kupplung mit dem entsprechenden zweiten Arm umgesetzt (*Schema 3*).



Schema 3: Darstellung eines unsymmetrischen V-förmigen Moleküls über eine teilweise konvergente Synthese. (i) Sonogashira-Kupplung (ii) *n*-BuLi, TMEDA, I₂, THF, -78°C → RT; (iii) zweiter Arm, Sonogashira-Kupplung.

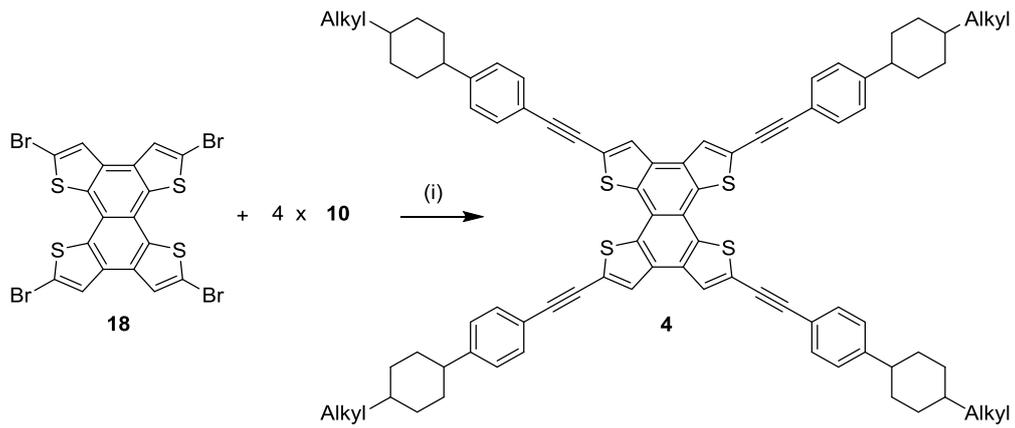
Die brettförmigen Moleküle **3a, b** sollen ebenfalls über eine konvergente Syntheseroute dargestellt werden. Das Anthrachinon-Grundgerüst des Kerns der H-förmigen Moleküle soll nach Literatur [91] synthetisiert und anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit [4-(Trimethylsilyl)phenyl]boronsäure umgesetzt werden. Im folgenden Schritt soll nach

Literatur [92] mit ICl eine Ipso-Substitution stattfinden. Die Arme **17a, b** mit dem Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst werden in mehreren Stufen dargestellt. So soll das jeweilige Bromiodbenzol mit TMSA und TIPSA in einer Sonogashira-Reaktion umgesetzt werden. Anschließend soll zunächst selektiv die TMS-Schutzgruppe mit K_2CO_3 entfernt und in einer weiteren Sonogashira-Kupplung mit dem jeweiligen Iodphenoxyalkansäureethylester zur Reaktion gebracht werden. Zum Schluß erfolgt die Entschützung der TIPS-Gruppe mit TBAF. Die Verknüpfung der Arme mit dem Kern **16** soll wieder mit Hilfe einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung durchgeführt werden (*Schema 4*).



Schema 4: Darstellung eines V-förmigen Moleküls über eine konvergente Synthese. (i) Sonogashira-Kupplung.

Das X-förmige Molekül **4** wird teilweise über einer konvergenten Synthese dargestellt. Kern **18** soll zum Teil nach einer literaturbekannten Route synthetisiert werden. Dabei wird Bis(2-thienyl)methanol mit MnO_2 zu Bis(thien-2-yl)methanon oxidiert, anschließend mit Hilfe einer Mc-Murry-Reaktion homogekuppelt, mit NBS bromiert und nach Literatur [93] photocyclisiert. Als Arm wird Verbindung **10** verwendet. Die Kupplung an den Kern erfolgt erneut über eine Sonogashira-Reaktion (*Schema 5*).



Schema 5: Darstellung eines X-förmigen Moleküls über eine konvergente Synthese. (i) Sonogashira-Kupplung.

5 Ergebnisse und Diskussion

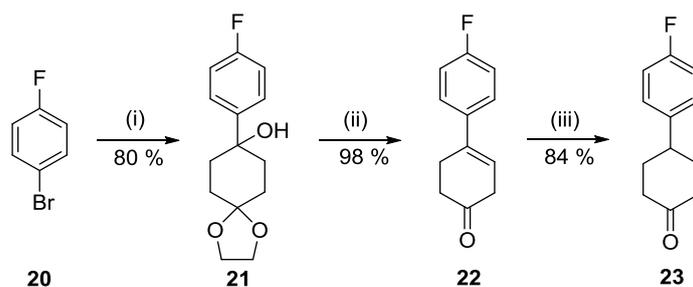
5.1 Synthese

5.1.1 Synthese V- förmiger, hockeyschlägerförmiger Moleküle und Dimere

Die Darstellung der Zielmoleküle erfolgte über eine konvergente Synthese. Diese wurde in drei Schritten durchgeführt: Die Synthese der Arme, die Synthese der Kerne und die Kupplung von Arm und Kern. In Folge der Armkupplung waren teilweise noch Folgeschritte nötig, um das vollständige Gerüst darzustellen. Aufgrund der aufwendigen Trennung der Diastereomere, die bei der Synthese der V-förmigen Moleküle mit Cyclohexan direkt am Kern entstanden sind, wurden nur zwei Moleküle mit diesem Grundgerüst dargestellt. Es wurden hauptsächlich V-förmige Moleküle mit einer Ethin-Brücke zwischen Kern und Arm synthetisiert, da eine Vorstufe des Arms kommerziell erworben werden konnte und die Kupplung an den Kern mit Hilfe einer Sonogashira-Reaktion in hohen Ausbeuten möglich war.

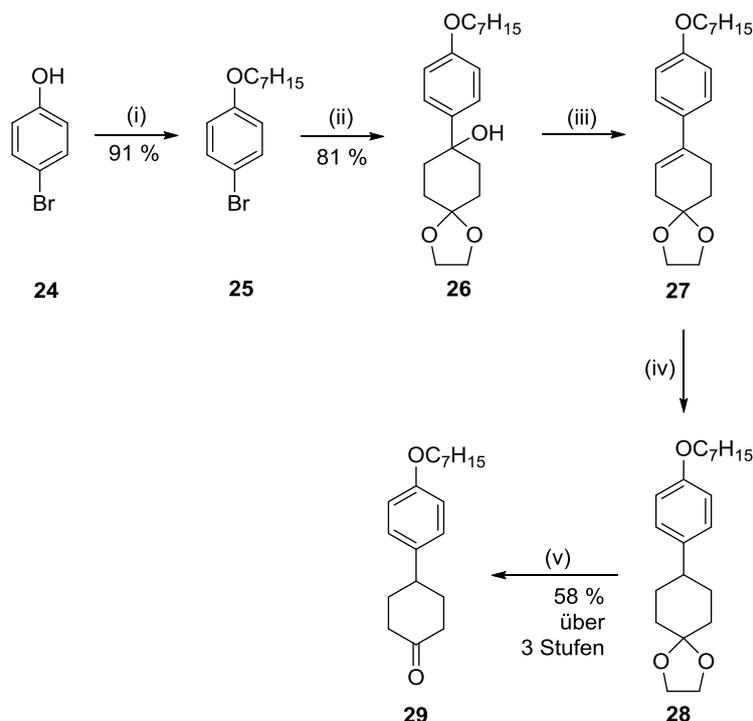
5.1.1.1 Synthese der Arme

Als Armbaustein für die Synthese der V-förmigen Moleküle, bei denen Cyclohexan direkt an den Kern gebunden ist diente unter anderem 4-(4-Fluorphenyl)cyclohexanon (**23**). Es wurde in drei Stufen, ausgehend von 1-Brom-4-fluorbenzol (**1**) in Anlehnung an Literatur [90] synthetisiert (*Schema 6*). Im ersten Schritt konnte **21** durch eine Grignard-Reaktion dargestellt werden. Aus Verbindung **20** wurde mit Magnesium in THF ein Grignard-Reagenz synthetisiert, welches mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal zur Reaktion gebracht wurde. Die Addition an die Carbonylgruppe erfolgte in guter Ausbeute (80 %). Anschließend wurde mit Trifluoressigsäure nahezu quantitativ die Hydroxy-Gruppe eliminiert und die Acetal-Schutzgruppe abgespalten. Im letzten Schritt wurde die Doppelbindung in Verbindung **22** mit Pd/C und H₂ reduziert, ebenfalls in guter Ausbeute von 84 %.



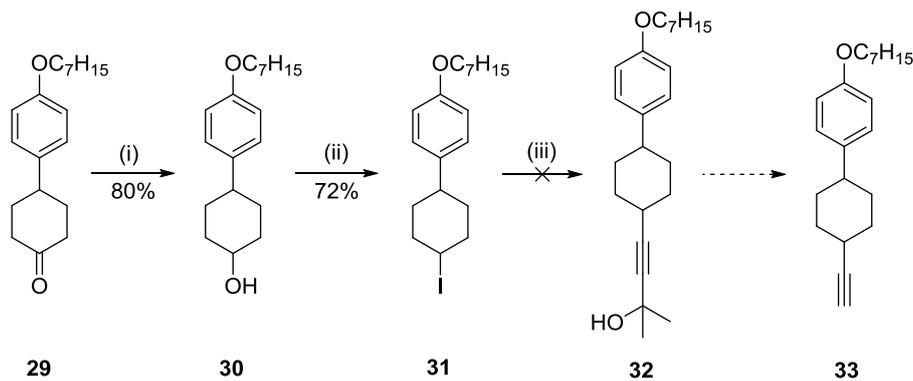
Schema 6: Synthese von **23**: (i) Mg, THF, RT, dann 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, THF, Δ (ii) TFA, RT, 1 h; (iii) Pd/C, H₂, EtOAc, RT.

Als weiterer Armbaustein wurde 4-(4-Heptyloxyphenyl)cyclohexan-1-on (**29**) verwendet, welches in einer fünfstufigen Synthese dargestellt werden konnte (*Schema 7*). Ausgehend von 4-Bromphenol (**24**) wurde mit 1-Bromheptan der Phenolether 4-Bromheptyloxybenzol (**25**) synthetisiert. Dieser wiederum wurde in einer Grignard-Reaktion, ähnlich wie bei Verbindung **20**, mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal zu **26** umgesetzt. Die Ausbeute ist mit 81 % vergleichbar hoch. Die folgenden Reaktionsschritte unterscheiden sich von der Darstellung von **23**: Für die Eliminierung der Hydroxy-Gruppe wurde anstelle von Trifluoressigsäure KHSO₄ gemäß Literatur [94] verwendet. In einer Testreaktion konnte festgestellt werden, dass bei der Reaktion von **26** mit TFA zahlreiche Nebenprodukte entstehen. Dies kann auf die höhere Nucleophilie der sich bildenden Doppelbindung zurückgeführt werden, welche aufgrund des stärkeren +M-Effekts des aktivierten Heptyloxyphenylrestes elektronenreicher als Verbindung **22** ist. Die letzten zwei Schritte nach der Eliminierung der Hydroxy-Gruppe wurden in Anlehnung an Literatur[90] durchgeführt. Es wurde ohne weitere Aufreinigung das Rohprodukt in Ethylacetat gelöst und die Doppelbindung mit Pd/C und H₂ hydriert. Verbindung **28** wurde ebenfalls ohne weitere Aufreinigung mit TFA zu **29** umgesetzt. Die Ausbeute über drei Stufen beträgt 58 %.



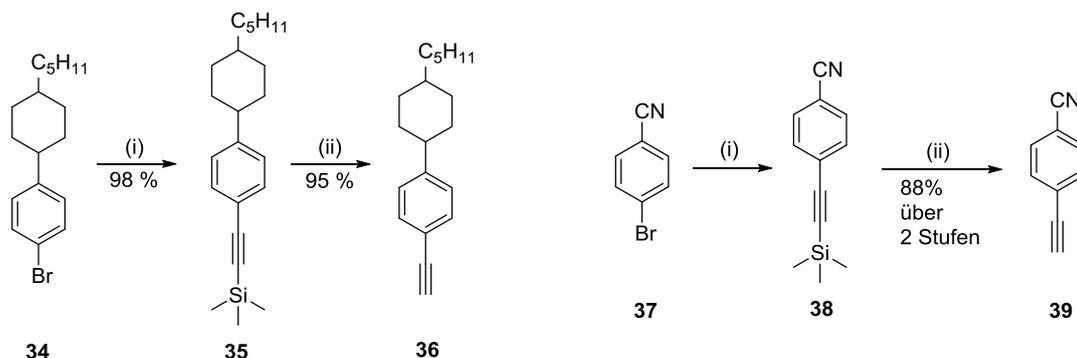
Schema 7: Synthese von **29**: (i) $\text{BrC}_7\text{H}_{15}$, K_2CO_3 , DMF, $50\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) Mg, THF, RT, dann 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, THF, Δ ; (iii) KHSO_4 , Chlorbenzol, Δ ; (iv) Pd/C, H_2 , EtOAc, RT; (v) DCM/TFA, RT, 20 h.

Es wurde versucht *trans*-1-Ethynyl-4-(4-heptyloxyphenyl)cyclohexan (**33**) ausgehend von **29** in vier Stufen darzustellen (Schema 8). Bei Kupplung von TIPSA an Cyclohexan sollte durch die entsprechenden Reaktionsbedingungen laut Literatur [95] zu einem relativ großen Teil (> 90 %) die *trans*-Form gebildet werden. Dies hätte die Diastereomeren-Trennung stark vereinfacht und durch die mögliche Kupplung des Armes an den Kern zur Darstellung eines symmetrischen V-förmigen Mesogens über eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion das Problem mit der Diastereomerentrennung, wie weiter unten beschrieben, vermieden. Zunächst wurde **29** mit LiAlH_4 umgesetzt und die Carbonyl-Gruppe zum Alkohol reduziert, dies erfolgte in einer relativ guten Ausbeute von 80 %. Anschließend wurde die Hydroxy-Gruppe in Anlehnung an Literatur [96] mit Triphenylphosphan und Iod in einer Mukaiyama-Redoxkondensation mit Iod substituiert. An Verbindung **31** sollte mit Hilfe einer Negishi-Kupplung mit $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator und Neocuproin als Ligand, 4-Brom-2-methyl-3-butin-2-ol gemäß Literatur [95] gekuppelt werden. Es fand keine Reaktion statt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen lieferten Hinweise, dass der erste Schritt der Kupplung, die Insertierung von Zink in die Kohlenstoff-Iod-Bindung, funktionierte. Aus diesem Grund liegt der Fehler wahrscheinlich im zweiten Schritt, der eigentlichen Kupplung.



Schema 8: Versuchte Synthese von **33**: (i) LiAlH_4 , THF, Δ ; (ii) I_2 , PPh_3 , N-methylimidazol, DCM, RT; (iii) LiCl , Zn, $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_2$, TMS-Cl, THF, 50°C , 18 h, dann $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Neocuproin, 4-Brom-2-methyl-3-buten-2-ol, THF, -30°C .

Die beiden Arme *trans*-1-Ethynyl-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol (**36**) sowie 4-Ethynylbenzonnitril (**39**) sind literaturbekannt^{97,98} und wurden beide nach dem gleichen Syntheseweg in Anlehnung an Literatur [97] dargestellt. Die Synthese erfolgte über zwei Stufen (Schema 9). Im ersten Schritt wurde **34** bzw. **37** in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit TIPSA, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ sowie CuI zur Reaktion gebracht und die Entschützung im zweiten Schritt erfolgte mit Hilfe von K_2CO_3 in MeOH/THF. Die sehr guten Gesamtausbeuten betragen 93 % bei **36** und 88 % bei Verbindung **39** und entsprechen den Literatursausbeuten.

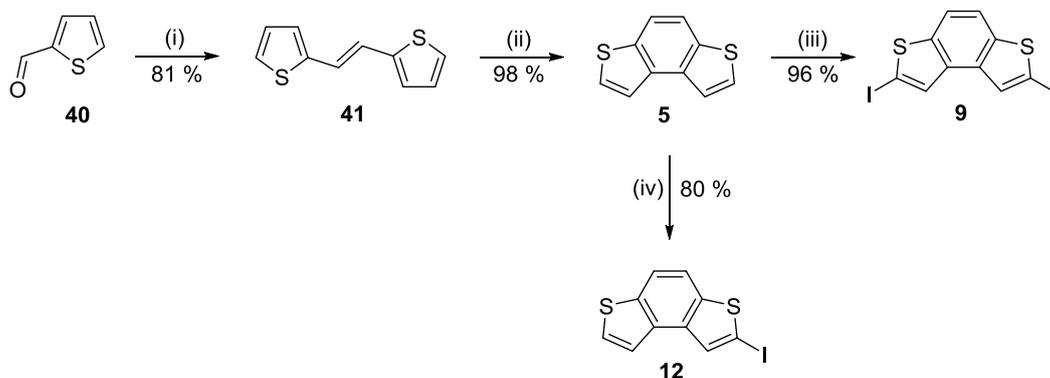


Schema 9: Darstellung von **36** und **39**: (i) TIPSA, $\text{Pd}(\text{Cl}_2)\text{PPh}_2$, CuI, NEt_3 , 65°C ; (ii) K_2CO_3 , MeOH/THF (1/1), RT.

5.1.1.2 Synthese der Kerne

Die Synthese der Kerne 2,7-Diiodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**9**) und 2-Iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**12**) erfolgte nach einer literaturbekannten Route (Schema 10).^{89,99,100} In der ersten Stufe wurde Verbindung **40** mit TiCl_4 und Zink durch eine Mc-Murry-Reaktion zu **41**

umgesetzt. Es konnte eine relativ hohe Ausbeute von 81% erhalten werden. Im folgenden Schritt wurde **5** mit Hilfe einer oxidativen Photocyclisierung synthetisiert. Im Vergleich zur Literatur konnte die Ausbeute durch die Verwendung von Propylenoxid und die portionsweise Zugabe von Iod, von 60 % auf eine nahezu quantitative Ausbeute von 98 % verbessert werden. Propylenoxid wurde eingesetzt, um den durch die Oxidation sich bildenden Iodwasserstoff abzufangen und eine Addition an die Doppelbindung des Eduktes zu verhindern. Die portionsweise Zugabe von Iod innerhalb von 3 h vermied eine zu starke Färbung der Lösung, welche die Durchlässigkeit der UV-Strahlen der Hg-Hochdrucklampe verringert hätte. Im letzten Schritt wurde **5** mit *n*-BuLi und TMEDA in Position 2 und 7 lithiiert und entgegen der originalen Literaturvorschrift auf -20 °C erwärmt, um eine vollständige Lithiierung zu gewährleisten.⁴⁵ Zusätzlich konnte das Rohprodukt über eine Säulenchromatographie (Laufmittel: Toluol) im Gegensatz zur in der Literatur beschriebenen Umkristallisation in relativ hoher Reinheit erhalten werden. Diese beiden Faktoren führten zu einer Steigerung der Ausbeute von 57 % auf 96 %. Die Synthese von **12** erfolgte ähnlich der von **9** ausgehend von Verbindung **5** und den gleichen Reaktionsbedingungen. Es konnte eine gute Ausbeute von 80 % erzielt werden, die allerdings unter der Literatursausbeute von 97 % liegt.¹⁰¹

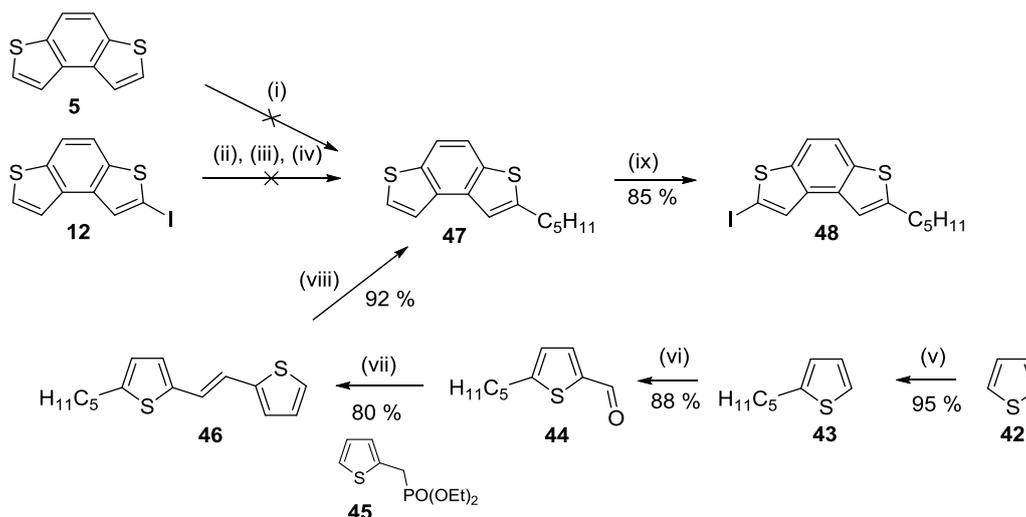


Schema 10: Synthese der Kerneinheiten **9** und **12**: (i) TiCl_4 , Zn, THF, $-30\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \Delta\text{T}$; (ii) I_2 , Propylenoxid, Toluol, hv, RT; (iii) TMEDA, *n*-BuLi, I_2 , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iv) TMEDA, *n*-BuLi, I_2 , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Als weiterer Kern wurde 2-Iodo-7-pentylbenzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (**48**) synthetisiert. Zunächst wurde versucht den Kern-Baustein ausgehend von Kerneinheit **5** bzw. **12** mit einer nucleophilen Substitutionsreaktion darzustellen (Schema 11). Es wurden vier verschiedene Metallorganyle synthetisiert, welche jedoch nicht mit 1-Brompentan zur Reaktion gebracht werden konnten. Zuerst wurde im Vergleich zur Alkylierung von 1-Benzothiophenen,¹⁰² **5** mit

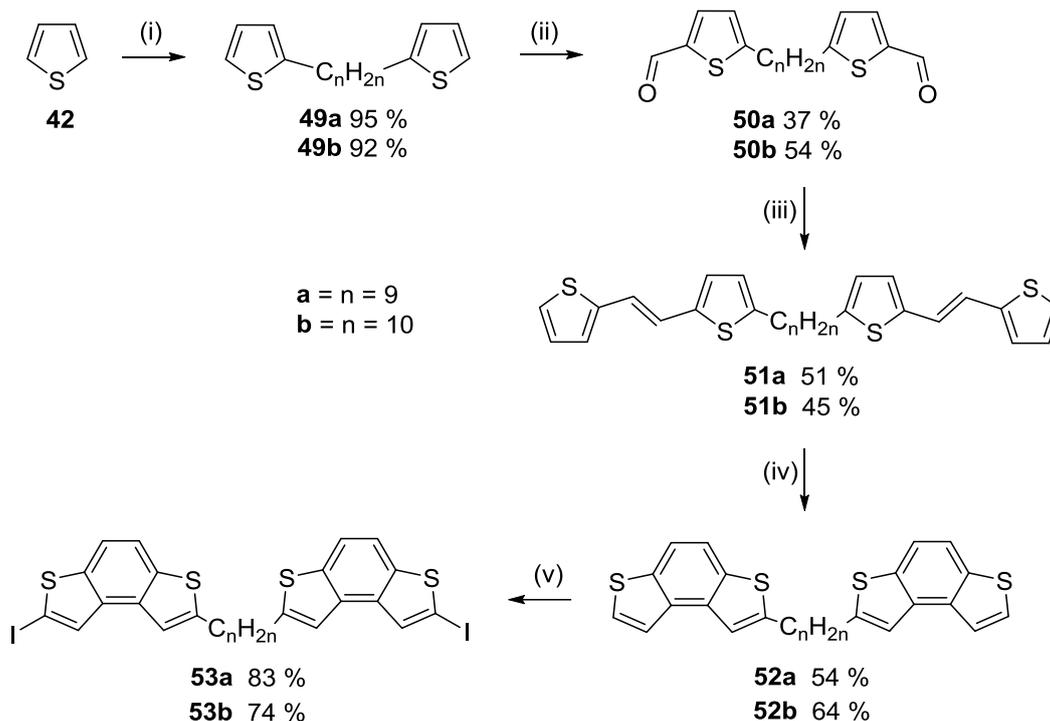
TMEDA und einem Äquivalent *n*-BuLi gemäß Literatur [100] ähnlich der Darstellung der Kerne **9** bzw. **12** an Position 2 bzw. 7 lithiiert und anschließend 1-Brompentan zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Vermutlich war die Basizität der lithiierten Spezies zu groß und es fand eine β -Hydrideliminierung am Pentylbromid statt. Um die Basizität des Metallorganyls zu senken und die Nucleophilie zu erhöhen wurde aus **12** ein Grignard-Reagenz mit *i*PrMgCl gemäß Literatur [103] dargestellt. Die Umsetzung zum Metallorganyl konnte dünnschichtchromatographisch bestätigt werden. 1-Brompentan wurde zur Reaktion gegeben und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion mit dem Alkylbromid führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg, da es vermutlich ebenfalls zu einer β -Hydrideliminierung kam. Zur weiteren Reduzierung der Basizität wurde ein Zinkorganyl dargestellt, ausgehend von **12** mit Zn, LiCl, TMSCl und BrCH₂CH₂Br in Anlehnung an Literatur [95], der Erfolg der Insertierung von Zink in die Iod-Kohlenstoff-Bindung wurde wieder dünnschichtchromatographisch bestätigt, eine Umsetzung war nicht erkennbar. Ein Organocuprat, dargestellt aus Kern **12** und *n*-BuLi sowie CuCN gemäß Literatur [104], erbrachte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg.

Es wurde eine andere Syntheseroute gewählt, nach der der Kernbaustein in sechs Stufen erfolgreich dargestellt werden konnte (*Schema 11*). Thiophen wurde gemäß Literatur [105] mit *n*-Buli einfach lithiiert, 1-Brompentan hinzugefügt und **43** konnte fast quantitativ (95 %) ähnlich der Literatúrausbeute isoliert werden. Im nächsten Schritt wurde Verbindung **44** nach Literatur [105] in einer Vielsmeier-Haack-Reaktion dargestellt und mit Diethyl(thiophen-2-ylmethyl)phosphonat (**45**) in einer Wittig-Horner-Reaktion zur Reaktion gebracht. **45** wurde zuvor in Anlehnung an Literatur [106] in einer zweistufigen Reaktion aus 2-Thiophenmethanol, welches mit PBr₃ bromiert und anschließend mit PO(OEt)₃ zum Phosphonsäureester umgesetzt wurde, synthetisiert. Die Photocyclisierung von **46** im folgenden Schritt wurde nach den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Kern **5** und in Anlehnung an Literatur [99] durchgeführt. Die Iodierung im letzten Schritt folgte ebenfalls den gleichen Bedingungen wie die Synthese von **9** bzw. **12**. Die Gesamtausbeute beträgt 52 %, wobei alle Einzelreaktionen mit guten bzw. sehr guten Ausbeuten zwischen 80 % und 95 % durchgeführt werden konnten.



Schema 11: Versuchte Darstellung von **48** ausgehend von **5** bzw. **12**: (i) TMEDA, 1 eq. *n*-BuLi, 1-Brompentan, THF, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 12 h; (ii) *i*PrMgCl, 1-Brompentan, THF, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 12 h; (iii) LiCl, Zn, $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_2$, TMS-Cl, THF, 50°C , 14 h, dann 1-Brompentan, 40°C , 12 h; (iv) *n*-BuLi, CuCN, 1-Brompentan, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 12 h. Erfolgreiche Darstellung von **48** ausgehend von **42**: (iv) 1 eq. *n*-BuLi, 1-Brompentan, THF, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (v) POCl_3 , DMF, 75°C ; (vi) KOtBu, **45**, THF, RT; (v) hv, Toluol, RT; (vi) *n*-BuLi, TMEDA, I_2 , THF, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Die Synthese der beiden Dimer-Kernbausteine 1,9-Bis(7-iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)nonan (**53a**) bzw. 1,10-bis(7-Iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)decan (**53b**) erfolgte analog Verbindung **48** (Schema 12) in fünf Stufen. Die Alkylierung im ersten Schritt erzielte bei beiden Verbindungen ähnlich dem Monomer sehr hohe Ausbeuten von 95 % bei **49a** und 92 % bei **49b**. In der folgenden Vielsmeier-Haack-Reaktion, Wittig-Horner-Reaktion und Photocyclisierung konnten für beide Dimere nur geringe Ausbeuten zwischen 37 % und 64 % erzielt werden. Die Iodierung im letzten Schritt lieferte analog zur Synthese von **48** in ähnlich guten Ausbeuten **53a** (83 %) und **53b** (74 %).

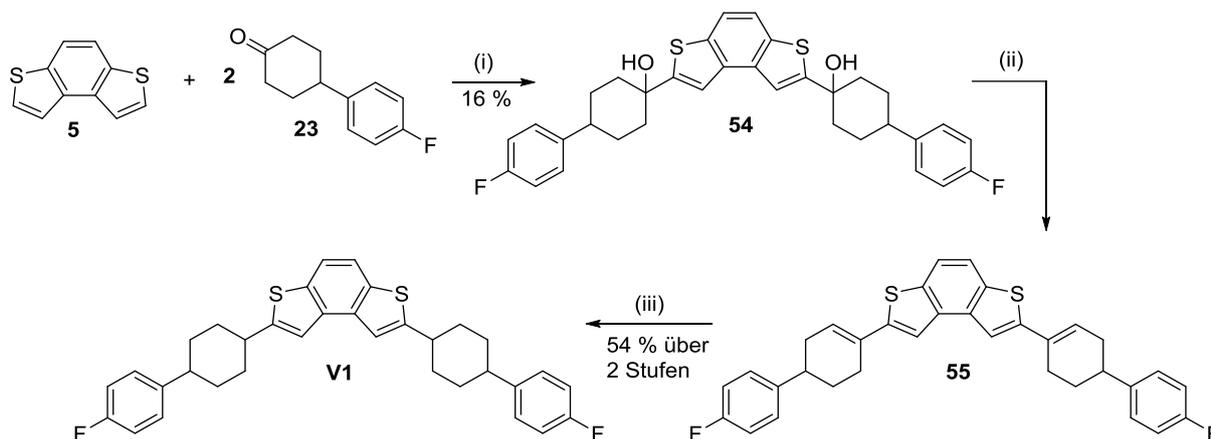


Schema 12: Darstellung von **53a** und **53b**: i) 1 eq. *n*-BuLi, 1,9-Dibromnonan bzw. 1,10-Dibromdecan, THF, -78 °C → RT; (ii) POCl₃, DMF, 75 °C; (iii) KOtBu, **45**, THF, RT; (iv) hv, Toluol, RT; (v) *n*-BuLi, TMEDA, I₂, THF, -78 °C → RT.

5.1.1.3 Kupplung von Arm und Kern

Bei der Verknüpfung von Arm- und Kerneinheit zu V- bzw. hockeyschlägerförmigen Molekülen waren bei Verbindungen, bei denen Cyclohexan direkt am Kern gebunden ist, nach der Kupplung noch zusätzliche Schritte nötig. Die Kupplung von Arm und Kern bei dieser Substanzklasse erfolgte in einer Additionsreaktion, bei der die Lithium- bzw. Magnesiumorganyle der Kerne mit den entsprechenden Armen zur Reaktion gebracht wurden, anschließend die Hydroxygruppe eliminiert sowie die Doppelbindung hydriert wurde. So konnte das V-förmige Molekül **V1** ausgehend von der Kerneinheit **5** und dem Arm **23** in drei Stufen dargestellt werden (Schema 13). Im ersten Schritt wurde **5** durch eine zweifache Lithiierung durch *n*-BuLi gemäß Literatur [94] mit **23** umgesetzt. Die Ausbeute betrug nur 16 %. Für die geringe Umsetzung werden die hohe Basizität sowie die geringe Nucleophilie des zweifach lithiierten Benzodithiophens verantwortlich gemacht. Verbindung **23** wurde vermutlich zum größten Teil in α -Position zur Carbonyl-Gruppe durch die lithiierte Spezies deprotoniert, die relativ hohe Ausbeute von 37 % an nicht umgesetztem Kern spricht

für diese Annahme. Im folgenden Schritt wurden die Hydroxy-Gruppen gemäß Literatur [94] mit KHSO_4 eliminiert und die Doppelbindung mit Pd/C und H_2 reduziert. **V1** konnte als Gemisch aus drei Diastereomeren (cis-cis, cis-trans, trans-trans) in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden. Die Trennung des Gemisches erfolgte über Gelpermeationschromatographie, es konnten jedoch nur geringe Mengen der Diastereomeren getrennt werden. Dies lässt sich auf den geringen Größenunterschied des hydrodynamischen Radius der drei Verbindungen zurückführen, der eine effektive Trennung erschwerte. Für die flüssigkristallinen Eigenschaften ist nur die langgestreckte Molekülform in der äquatorialen trans-trans-Form von Bedeutung,¹⁰⁷ diese konnte in einer Ausbeute von 4 % erhalten werden. Die anderen beiden Formen, cis-cis und trans-cis, wurden in Ausbeuten von jeweils 1 % erhalten.



Schema 13: Synthese des V-förmigen Moleküls **V1**: (i) *n*-Buli, TMEDA, **5**, THF, dann **23**, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 20 h; (ii) KHSO_4 , Chlorbenzol, 18 h; (iii) Pd/C, H_2 , THF, 18 h.

Die drei Diastereomere können klar im NMR-Spektrum voneinander unterschieden werden (Abb. 25). Vor allem im aliphatischen Bereich zeigen sich deutliche Unterschiede in der Verschiebung zwischen dem alicyclischen H-Atom (dunkel- bzw. hellgrün markiert), welches am gleichen Kohlenstoffatom gebunden ist wie der Kern. Je nach Diastereomer steht es entweder in axialer (trans-Form) oder in äquatorialer Position (cis-Form) und die chemische Verschiebung ist mit 3.03 ppm bei der trans-Form geringer als bei der cis-Form mit 3.46 ppm, da die Abschirmung durch die Cyclohexylen-Brücke kleiner ist. Die trans-cis-Form zeigt beide Signale. Die anderen äquatorialen bzw. axialen H-Atome innerhalb des Cyclohexanringes können mittels COSY-Spektrum für jedes der drei Spektren eindeutig

zugeordnet werden (siehe farbliche Markierungen). Die Verschiebung der äquatorialen H-Atome (blau bzw. lila) ist auch hier höher, als die der axialen (rot).

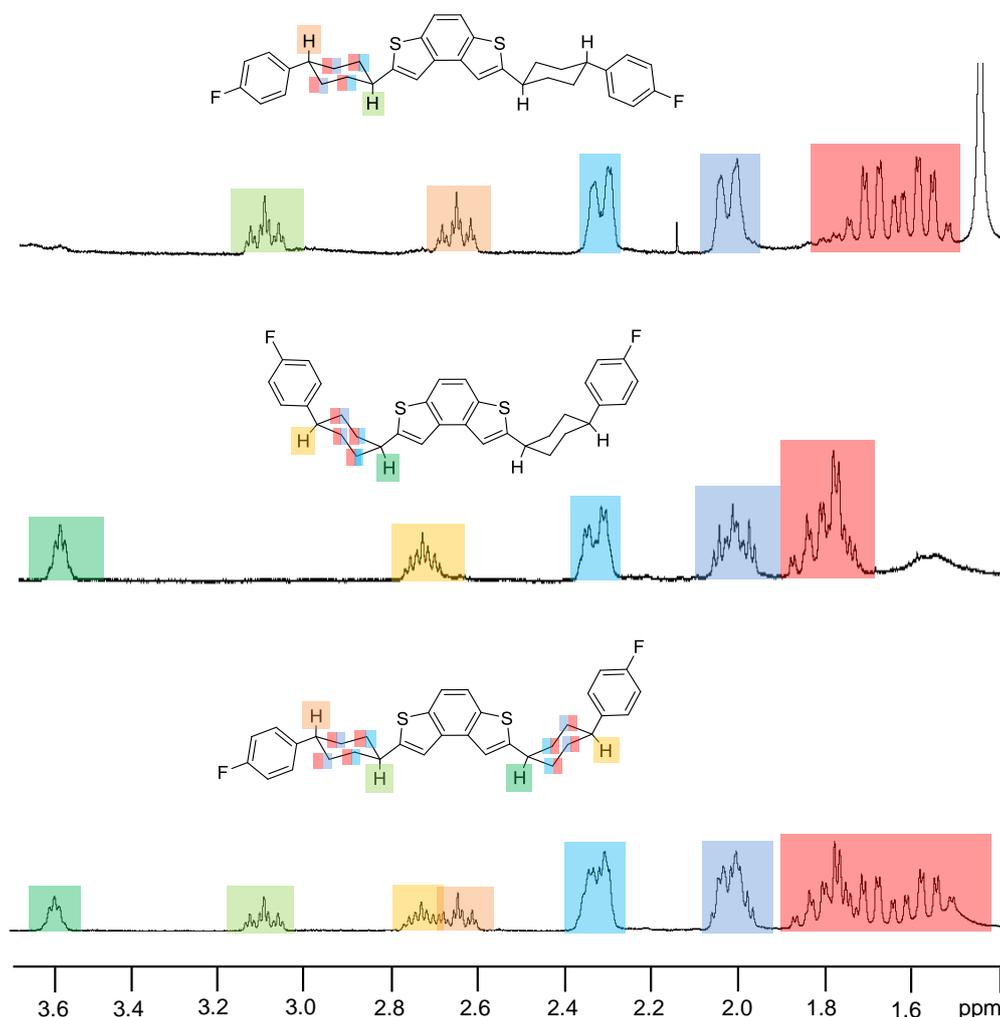
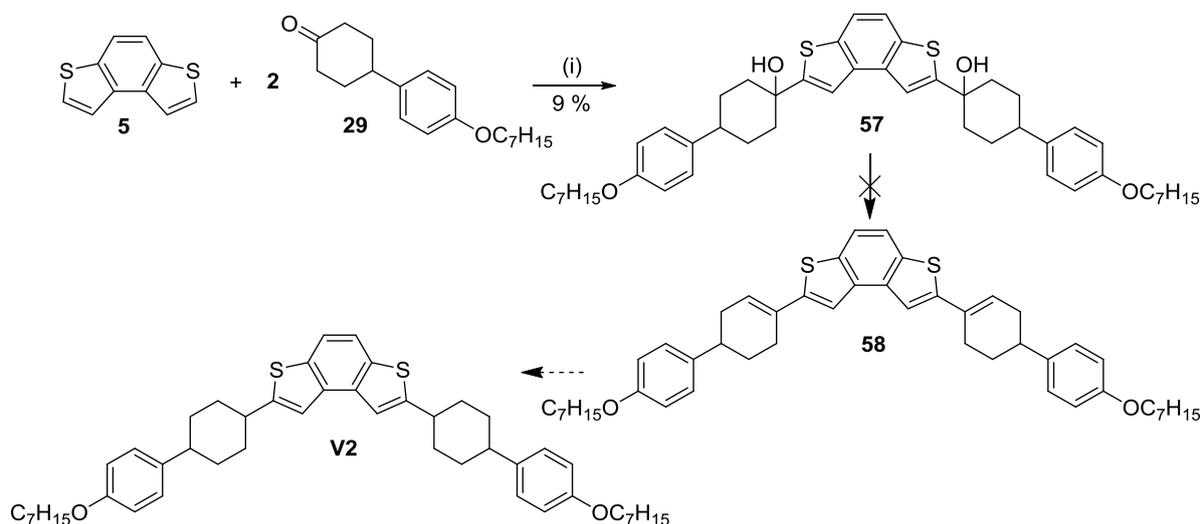


Abb. 25: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der drei Diastereomere von **V1** bei 400 Mhz in CHCl₃. Oben: Ausschnitt des ¹H-NMR der Trans-Form, Mitte: Cis-Form, Unten: Cis-trans-Form.

Molekül **V1** wurde dargestellt, um die Komplexität der Trennung zu untersuchen. Es wurden jedoch keine LC Eigenschaften erwartet. Dagegen sollten terminale Ketten am peripheren Aromaten die Möglichkeit flüssigkristalliner Eigenschaften eröffnen. Daher sollte als ein weiteres V-förmiges Molekül **V2** dargestellt werden. Ausgehend von Arm **29** und Kern **5** war geplant **V2** vergleichbar mit **V1** in einer dreistufigen Synthese herzustellen (*Schema 14*). Im ersten Schritt, der einfachen Lithiierung des Kerns und die anschließende Additionsreaktion mit dem Arm, konnte **57** nur mit einer Ausbeute von 9 % erhalten werden. Als Grund wird, wie bei **V1**, die Eliminierung des α -H-Atoms wegen der zu hohen Basizität der dilithiierten

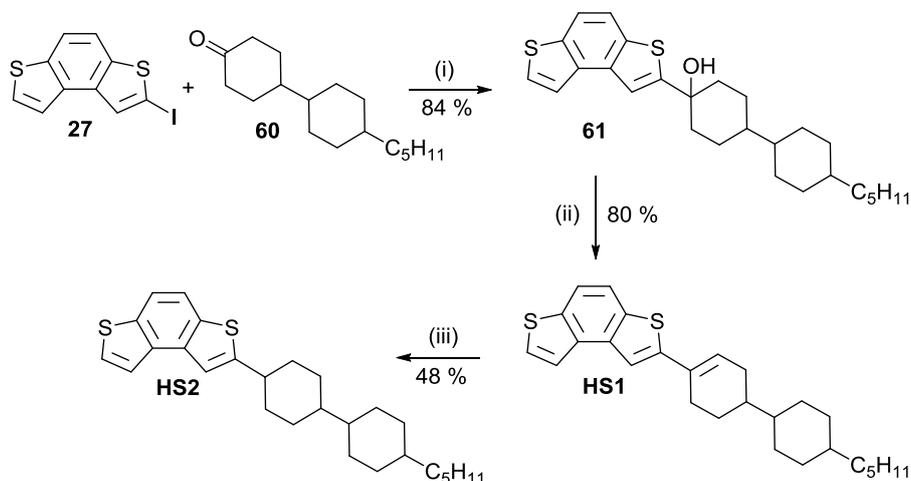
Spezies vermutet. Im nächsten Reaktionsschritt folgte eine Eliminierungsreaktion mit KHSO_4 in Chlorbenzol. Aus unbekanntenen Gründen konnte hier kein Produkt isoliert und auch im NMR konnten keine Signale eindeutig einem Produkt bzw. Nebenprodukt zugeordnet werden.



Schema 14: Versuchte Synthese des V-förmigen Moleküls **V2**: (i) *n*-Buli, TMEDA, **5**, -78°C , dann **29**, THF, -78°C \rightarrow RT, 20 h; (ii) KHSO_4 , Chlorbenzol, 18 h; (iii) Pd/C, H_2 , THF, 18 h.

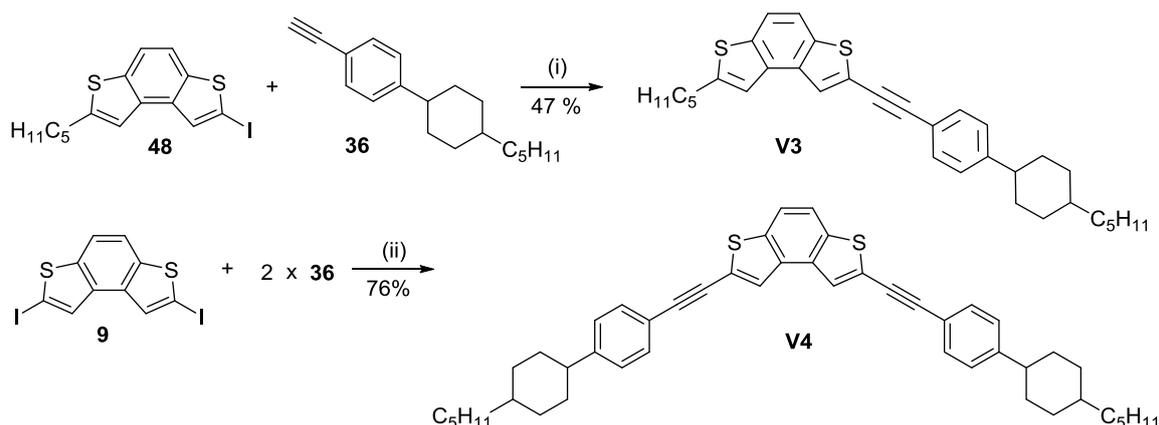
Zusätzlich zu den V-förmigen Molekülen wurden auch hockeyschlägerförmige Moleküle synthetisiert. So konnten Verbindung **HS1** und **HS2** ausgehend von der Kupplung des einfach-iodierten Benzodithiophen **12** mit 4'-Pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-on in zwei bzw. drei Stufen dargestellt werden (Schema 15). Für diesen ersten Schritt wurde im Gegensatz zur Darstellung von **V1** bzw. **V2** eine Grignard-Reaktion gewählt. Dies sollte die Basizität des Metallorganyls senken und die Ausbeute im Gegensatz zur Kupplung mit einem Lithiumorganyl erhöhen. Das Grignard-Reagenz war gemäß Literatur [103] durch eine Iod-Magnesium-Austauschreaktionen von Kern **12** mit *i*PrMgCl in THF einfach zugänglich und **61** konnte in einer hohen Ausbeute von 84 % dargestellt werden. Im nächsten Schritt wurde die Hydroxy-Gruppe in Anlehnung an Literatur [94] mit KHSO_4 in Chlorbenzol abgespalten, **HS1** wurde jedoch nur in einer relativ geringen Ausbeute von 48 % erhalten. Die Doppelbindung wurde mit Pd/C in einer H_2 -Atmosphäre hydriert und es konnte ein Diastereomeren-Gemisch (*trans* : *cis* = 45 :55) mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden. Mit Hilfe von fraktionierter Kristallisation aus Hexan konnten die beiden Diastereomere nicht erfolgreich getrennt

werden. Mittels präparativer HPLC gelang es kleine Mengen der reinen *trans*- bzw. *cis*-Form von **HS2** abzutrennen (Ausbeute 0.4 % (*trans*) bzw. 0.5 % (*cis*)).



Schema 15: Synthese der hockeyschlägerförmigen Moleküle **HS1** und **HS2**: (i) *i*PrMgCl, **27**, THF, -78 °C dann 4'-Pentyl-[1,1'- bi(cyclohexan)]-4-on, -78 °C → RT, 16 h; (ii) KHSO₄, Chlorbenzol, 18 h; (iii) Pd/C, H₂, THF, 18 h.

Des Weiteren wurden V-förmige Moleküle, bei denen Cyclohexan nicht direkt an den Kern gebunden ist, dargestellt. Der Vorteil bestand in der diastereomerenfreien Darstellung der Endprodukte, da die Vorstufe von Arm **36** bereits in der *trans*-Form käuflich erhältlich war. Die Verknüpfung von Kern- und Armeinheiten erfolgte über eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion in Anlehnung an Literatur [108]. Es wurde als Katalysator PdCl₂(PPh₃)₂/ CuI und als Base bei den meisten Reaktionen NEt₃ verwendet. So konnte Verbindung **V3** ausgehend von der Kerneinheit **48** mit Arm **36** synthetisiert und in einer guten Ausbeute von 47 % isoliert werden (*Schema 16*). Allerdings fand als Konkurrenzreaktion auch die kupfervermittelten Homokupplung des Alkins (Glaserkupplung) statt. Die Darstellung des V-förmigen Moleküls **V4** ausgehend von der Kerneinheit **12** erfolgte unter den gleichen Reaktionsbedingungen, allerdings mit der Base (*i*Pr)₂NH bei 45 °C, mit einer guten Ausbeute von 76 % (*Schema 16*).



Schema 16: Darstellung von **V3** und **V4**: (i) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, **36**, NEt, 45 °C; (ii) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, **36**, (*i*Pr) $_2$ NH, 45 °C.

Die V-förmigen Moleküle mit Benzodithiophen-Kern können im ^1H -NMR eindeutig charakterisiert werden. In Abbildung 25 ist exemplarisch das ^1H -NMR von **V4** abgebildet.

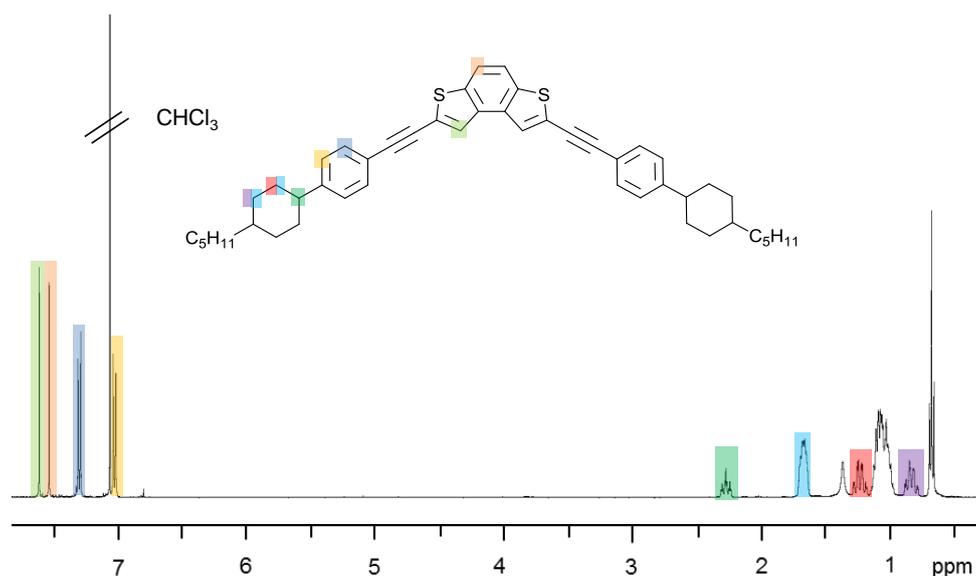
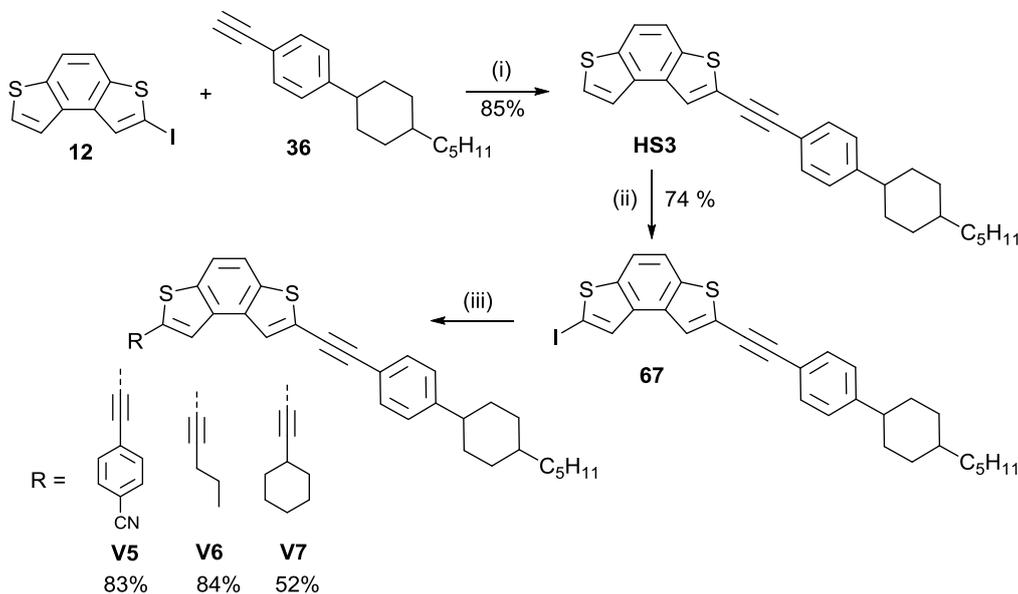


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **V4** bei 400 Mhz in CHCl_3 .

Die beiden Singulets bei 7.81 (hellgrün hinterlegt) und 7.73 ppm (orange) können dem Benzodithiophen-Kern zugewiesen werden. Die Signale der AA'BB'-Systeme bei 7.50 ppm (dunkelblau) und 7.22 ppm (gelb) entstehen durch die Kopplung der H-Atome der Phenylen-Einheit der Arme. Das Triplet bei 2.49 ppm (dunkelgrün) ist charakteristisch für das alicyclische, äquatorial stehende H-Atom, welches am gleichen C-Atom gebunden ist wie die Phenylen-Einheit. Das Multiplett bei 1.88 ppm (hellblau) entspricht den äquatorialen Protonen innerhalb des Cyclohexanringes. Die restlichen axialen Protonen erzeugen zwei

Multipletts bei 1.88 bzw. 1.45 ppm (rot bzw. lila). Auch hier ist wieder im Vergleich zu den ^1H -Spektren von **V1** zu erkennen, dass die axial- bzw. äquatorial-stehenden H-Atome unterschiedlich stark von der Cyclohexylen-Brücke abgeschirmt werden. Sie können mittels COSY-Spektrum eindeutig zugeordnet werden (siehe farbliche Markierungen).

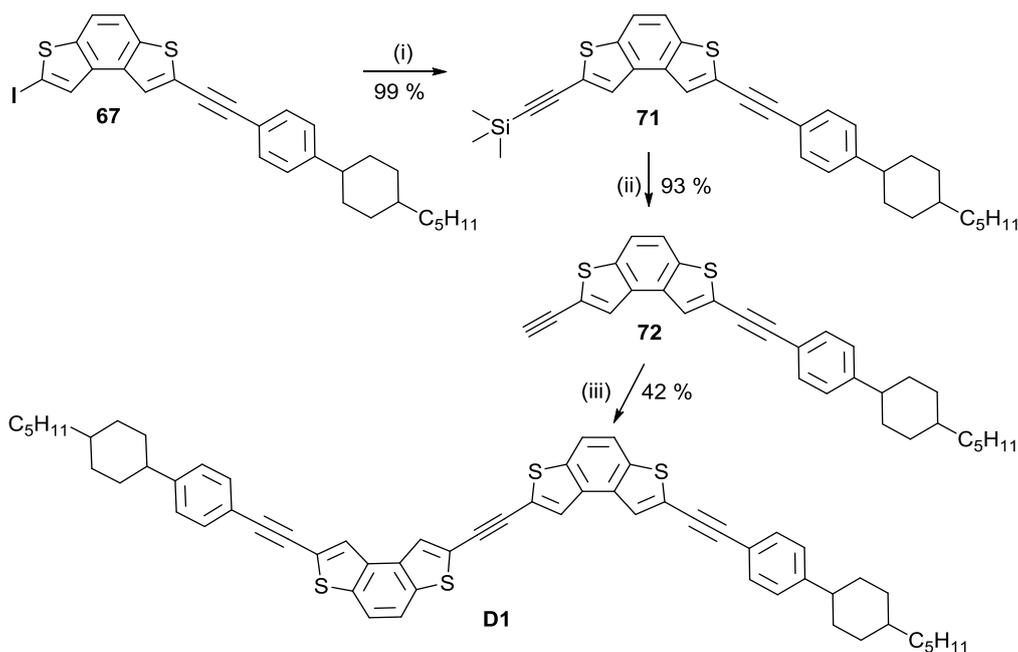
Die V-förmigen Moleküle **V5** - **V7** wurden in drei Stufen dargestellt, im ersten Schritt konnte das hockeyschlägerförmige Mesogen **HS3** erhalten werden (*Schema 17*). Zunächst wurde der einfach iodierte Kern **12** mit der gleichen Armeinheit wie bei Molekül **V3** und **V4** in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung zur Reaktion gebracht. Mit einer guten Ausbeute von 85 % wurde Mesogen **HS3** isoliert. Im nächsten Schritt wurde **HS3** ähnlich der Darstellung von Kern **9** und **12** mit *n*-BuLi und I_2 iodiert und das einfach iodierte Derivat konnte in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Zum Schluss wurde in einer weiteren Sonogashira-Hagihara-Kupplung Verbindung **67** jeweils mit Arm **39**, mit 1-Pentin und Ethynylcyclohexan umgesetzt. Die drei V-förmigen Moleküle **V5**, **V6** und **V7**, wurden mit Ausbeuten zwischen 52 % - 83 % in reiner Form erhalten.



Schema 17: Darstellung von **HS3**, **V5**, **V6** und **V7** : (i) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, NEt_3 , 45 °C; (ii) *n*-BuLi, TMEDA, I_2 , THF, -78 °C \rightarrow 0 °C; (iii) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, NEt_3 , 45 °C.

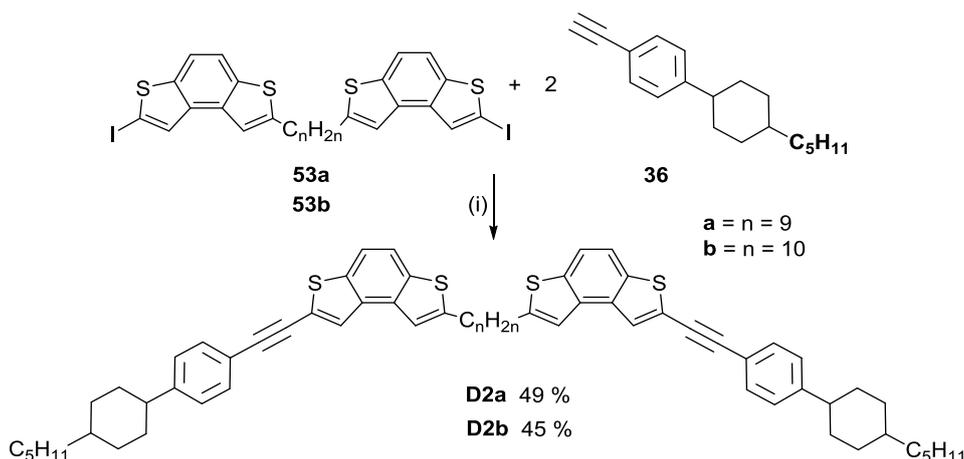
Basierend auf den Ergebnissen der materialwissenschaftlichen Untersuchungen, die keine LC-Eigenschaften für V-förmige Derivate ergaben, sollten die hockeyschlägerförmigen

Moleküle dimerisiert werden, um zu testen ob hierüber die Mesophasen stabilisiert werden können. Es wurden daher drei Moleküle **D1-3** präpariert: mit einer Ethynylen-, Nonylen- sowie Decylen-Brücke. Bei Verbindung **D1** sind die Monomere über ein Acetylen miteinander verbunden. Das Dimer konnte in einer dreistufigen Reaktion dargestellt werden (*Schema 19*). Zunächst wurde in einer Sonogashira-Kupplung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI und Piperidin Trimethylsilylacetylen (TMSA) an **67** gekuppelt, anschließend mit K_2CO_3 entschützt und im letzten Schritt wieder mit **HS3** in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten in den ersten beiden Stufen waren mit 99 % bzw. 93 % vergleichbar hoch, wie die Ausbeuten bei der Synthese der Arme **36** und **39**. In der letzten Stufe konnte nur eine geringe Ausbeute von 42 % erzielt werden. Hinzu kam, dass nach mehrmaliger Aufreinigung mittels Gelpermeationschromatographie nur ein Teil davon wiedergewonnen werden konnte.



Schema 19: Darstellung von **D1**: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , TMSA, Piperidin, 45 °C; (ii) K_2CO_3 , MeOH/THF, RT; (iii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , TMSA, Piperidin, 45 °C.

Die beiden Dimere **D2a** und **D2b** haben als Verbindungsglied eine Alkylkette der Länge C-9 bzw. C-10. Sie konnten in einer einstufigen konvergenten Synthese aus Kern **53a** bzw. **53b** mit Arm **36** dargestellt werden (*Schema 20*). Als Kupplungsreaktion wurde wieder eine Sonogashira-Hagihara verwendet, mit den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **D1**. Es konnten Ausbeuten von 49 % bzw. 45 % erzielt werden.



Schema 20: Darstellung von **D2a** und **D2b**: (i) Pd(PPh₃)₄, CuI, **36**, NEt₃, 45 °C.

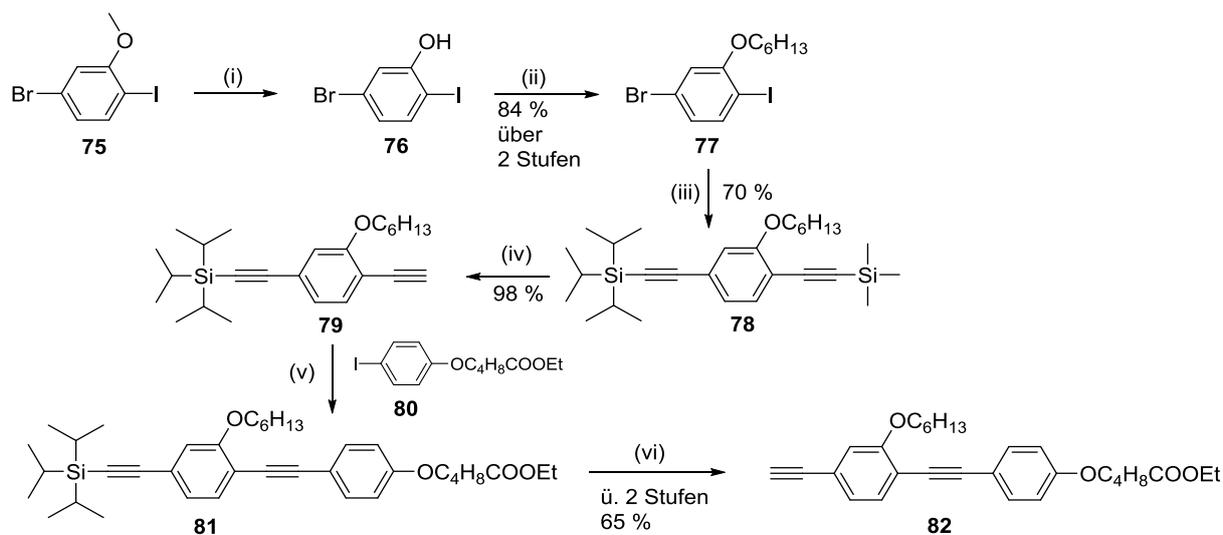
5.1.2 Synthese brettförmiger Moleküle

Die Synthese der H-förmigen Moleküle erfolgte nach einem konvergenten Syntheschema. Als Kerneinheit wurde ein Kern mit einem Anthrachinon-Grundgerüst sowie für die Arme ein Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst verwendet. Das als Zwischenstufe während der Kern-Synthese entstandene 1,4-Dibrom-5,8-dichlor-9,10-anthrachinon (**99**) diente als Ausgangsstoff für ein weiteres, kleineres H-förmiges Molekül.

Die Synthese der X-förmigen Moleküle mit einem Naphthotetrathiophen-Kern und Armen mit einem Cyclohexylphenyl-Grundgerüst konnte nach der geplanten Syntheseroute nicht durchgeführt werden. Der Grund liegt in der sehr schweren Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Kerneinheit, eine versuchte Kupplung von Arm und Kern über eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion hat nicht funktioniert. So wurde eine teilweise konvergente Synthesestrategie gewählt und auf eine Ethinylen-Brücke zwischen Kern und Arm verzichtet, da bei diesem Syntheseweg die Photocyclisierung erst nach der Kupplung zwischen Arm und Kern stattfindet und es mit der Ethin-Brücke bei diesem Reaktionsschritt zu Nebenreaktionen kommen kann. Die Synthese der Zielmoleküle wird wieder in drei Stufen unterteilt: In die Synthese der Arme, die Synthese der Kerne sowie die Kupplung von Arm und Kern.

5.1.2.1 Synthese der Arme

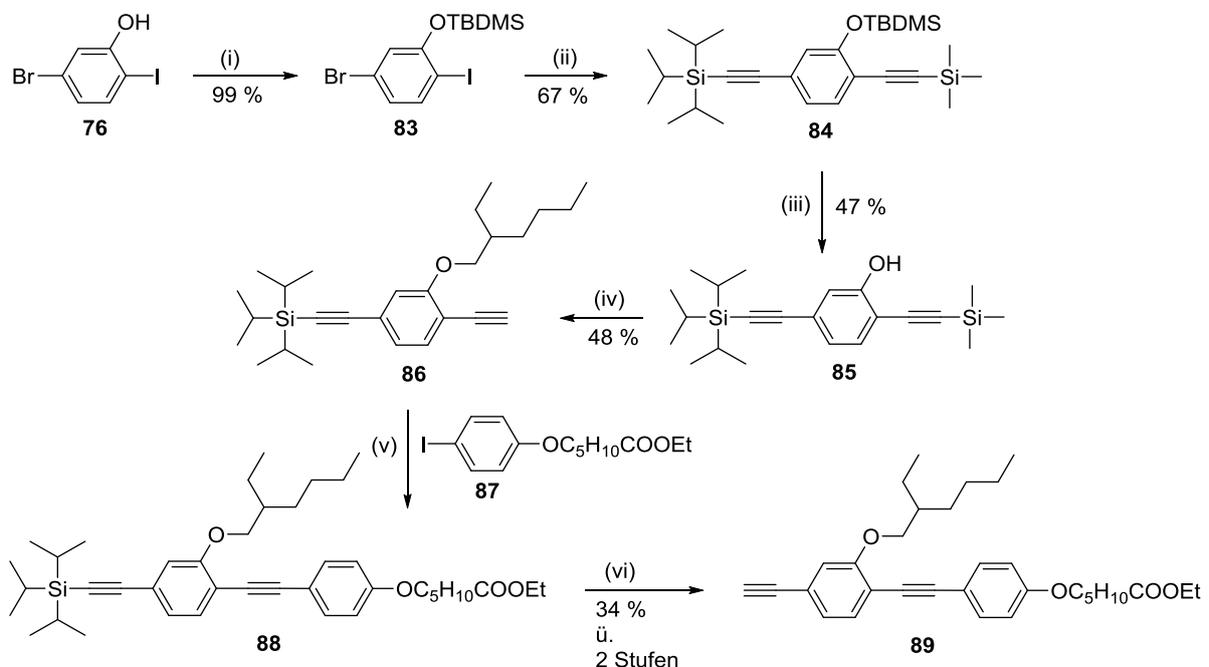
Als ein Armbaustein konnte 5-(4-{{4-Ethynyl-2-(hexyloxy)phenyl}ethynyl}phenoxy)-pentansäureethylester (**82**) in sechs Stufen in Anlehnung an Literatur [45] dargestellt werden (*Schema 21*). Im ersten Schritt wurde 5-Brom-2-iodanisol mit PBr_3 nach Literatur [109] entschützt und mit 1-Bromhexan in einer Williamson'schen Ethersynthese zu Verbindung **77** umgesetzt. Diese konnte in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) und Triisopropylsilylacetylen (TIPSA) zur Verbindung **78** umgesetzt werden. Im nächsten Schritt wurde selektiv mit K_2CO_3 die Trimethylsilylschutzgruppe entfernt und **79** mit zuvor nach Literatur [45] dargestelltem 5-(4-Iodphenoxy)pentansäureethylester (**80**) wieder in einer Sonogashira-Kupplung zu Molekül **81** umgesetzt werden. Im letzten Schritt wurde die Triisopropylschutzgruppe mit TBAF entfernt und das terminale Alkin konnte erhalten werden. Die Gesamtausbeute der Reaktion beträgt 53 %.



Schema 21: Darstellung von **82**: (i) BBr_3 , DCM, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (ii) 1-Bromhexan, K_2CO_3 , DMF, $65\text{ }^\circ\text{C}$; (iii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, TIPSA, Piperidin, $45\text{ }^\circ\text{C}$ dann TIPSA, $65\text{ }^\circ\text{C}$; (iv) K_2CO_3 , MeOH/THF, RT; (v) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, **80**, Piperidin, $45\text{ }^\circ\text{C}$; (vi) TBAF, THF, RT.

Als weiterer Arm wurde 5-(4-{{2-(2-Ethylhexyl)oxy-4-(ethynyl)phenyl}ethynyl}phenoxy)-hexansäureethylester (**89**) synthetisiert. Im Vergleich zu **82** wurde eine etwas andere Syntheseroute gewählt, um ein Zwischenprodukt dieser Route, Verbindung **84**, als Edukt für eine weitere Armsynthese (Arm **92**, *Schema 23*) verwenden zu können. Die Endstufe konnte in sechs Schritten erhalten werden (*Schema 22*). Die Synthese erfolgte in Anlehnung an

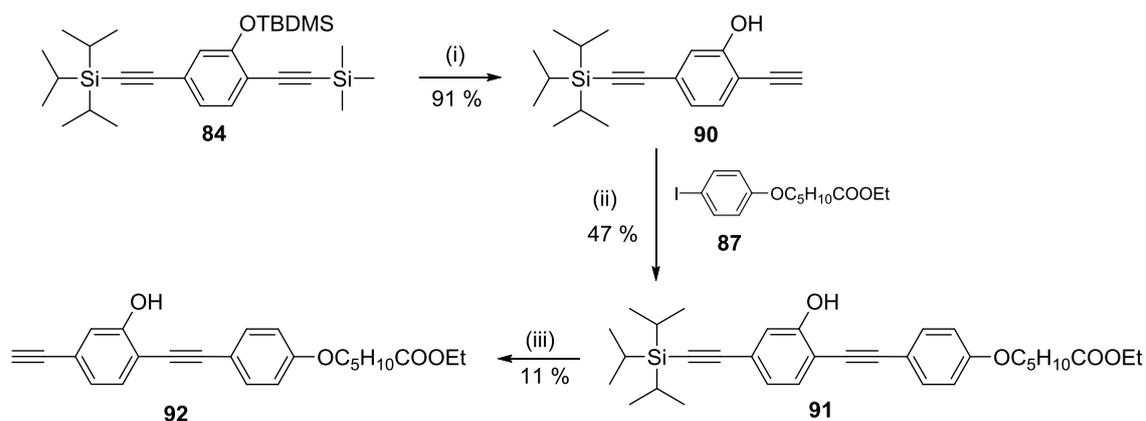
Literatur [45] und [110]. In der ersten Stufe wurde die OH-Gruppe mit TBDMS-Cl geschützt, da Verbindung **76** nur sehr schlecht in Piperidin löslich ist. Im nächsten Schritt wurde **83** wie bereits für Arm **82** beschrieben in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit TMSA und TIPSA umgesetzt. Mit 3 M HCl-Lösung in MeOH/THF wurde die TBDMS-Schutzgruppe abgespalten und anschließend mit 3-(Brommethyl)heptan zu Molekül **85** in einer Williamson'schen Ethersynthese verknüpft. Unter den basischen Bedingungen der Ethersynthese erfolgte ebenfalls die Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe. Als nächstes wurde in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion **86** mit Verbindung **87** umgesetzt und schließlich im letzten Schritt mit TBAF die TIPS-Schutzgruppe abgespalten. Die Gesamtausbeute liegt bei 5 %.



Schema 22: Darstellung von **89**: (i) TBDMS-Cl, Imidazol, DMF, RT; (ii) TIPSA, Pd(PPh₃)₄, Cul, Piperidin, 45 °C dann TMSA, 65 °C; (iii) 3 M HCl-Lösung, MeOH/THF (1/2), RT; (iv) K₂CO₃, 3-(Brommethyl)heptan, DMF, 65 °C; (v) **87**, Pd(PPh₃)₄, Cul, Piperidin, 45 °C; (vi) TBAF, THF, RT.

Es sollte ein brettförmiges Molekül mit lateralen Siloxan-Ketten dargestellt werden. Aufgrund der Basenempfindlichkeit dieser Ketten wurde zunächst ein Arm mit einer freien OH-Gruppe synthetisiert, um nach der Kupplung an den Kern die Siloxan-Kette einfügen zu können. Molekül **92** wurde ausgehend von Verbindung **84** in drei Stufen dargestellt (*Schema 23*). Zunächst wurde mit K₂CO₃ in MeOH/THF die TBDMS- und TMS-Schutzgruppe abgespalten, mit einer sehr guten Ausbeute von 91 %. Anschließend konnte in einer

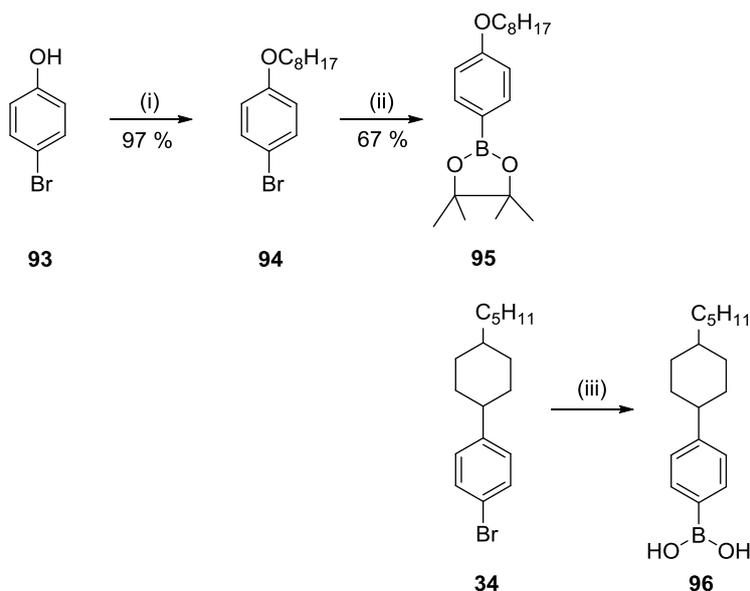
Sonogashira-Kupplung **87** an den Arm gekuppelt und die Triisopropylsilylgruppe wie bei den beiden vorherigen Armsynthesen mit TBAF abgespalten werden. Die Ausbeute über zwei Stufen betrug lediglich 5 %. Wegen der geringen Substanzmenge (44 mg) wurde auf eine weitere Verwendung des Arms verzichtet.



Schema 23: Darstellung von **92**: (i) K_2CO_3 , MeOH/THF, RT; (v) $Pd(PPh_3)_4$, CuI, **87**, Piperidin, 45 °C; (vi) TBAF, THF, RT.

Bei zwei Brettformigen Verbindungen wurde für die Armkupplung eine Suzuki–Miyaura-Reaktion verwendet. Der dafür benötigte Boronsäureester **95** bzw. die Boronsäure **96** wurden in zwei bzw. drei Stufen synthetisiert (Schema 24). Zur Darstellung von **95** wurde zunächst 4-Bromphenol in einer Williamson'schen Ethersynthese zu **94** umgesetzt und im nächsten Schritt in Anlehnung an Literatur [111] in einer Metall-Halogen-Austausch Reaktion mit *n*-BuLi lithiiert und das Lithiumorganyl mit Pinacolboran umgesetzt. Die Ausbeute über zwei Stufen betrug 65 %.

Molekül **96** konnte ausgehend von Verbindung **34**, welche auch schon als Edukt für die Darstellung des Arms **36** diente, synthetisiert werden. Anschließend wurde **34** mit *n*-BuLi lithiiert und das Lithiumorganyl mit Triethylboran zur Reaktion gebracht. Die Synthese erfolgte nach Literatur [112].



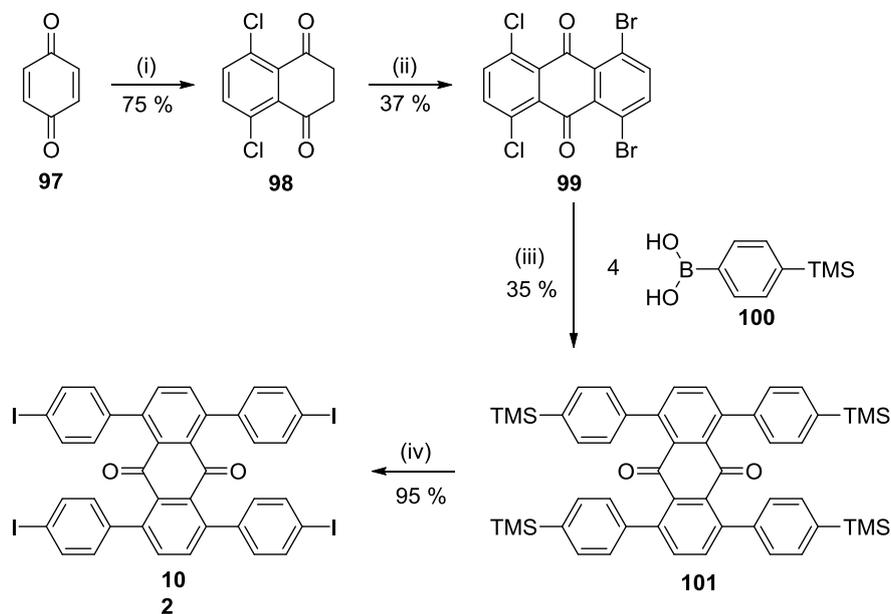
Schema 24 : Darstellung von **95** und **96**: (i) K_2CO_3 , 1-Bromooctan, DMF; (ii) *n*-BuLi, Pinacolboran, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iii) *n*-BuLi, $BOEt_3$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Die Synthese bzw. der Einsatz des Boronsäureesters sowie der Boronsäure haben Vor- und Nachteile. Der Vorteil von Boronsäureestern gegenüber Boronsäuren besteht in der einfacheren Aufreinigung, da nur die Monomere vorliegen. Der Nachteil liegt in der geringeren Reaktivität.¹¹³ In der ersten in dieser Arbeit verwendeten Suzuki-Reaktion für eine Kern-Arm-Kupplung wurde zunächst der Boronsäureester gewählt, wegen der geringen Ausbeute jedoch bei der zweiten eine Boronsäure verwendet. Der Nachteil von Boronsäuren ist allerdings, dass sie als Dimere und cyclische Trimere vorkommen und somit die Aufreinigung erschweren. Aus diesem Grund wurde bei Boronsäure **96** auf die Isolierung verzichtet und das Rohprodukt bei der Kupplung an den Kern im Überschuss eingesetzt (57%). Ein weiterer Grund für den Überschuss stellt die leichte Protodeborierung der Boronsäure als Konkurrenzreaktion während der Reaktion dar.¹¹³

5.1.2.2 Synthese der Kerne

Zur Synthese brettförmiger Mesogene wurden als Kernbausteine u.a. 1,4-Dibrom-5,8-dichlor-9,10-anthrachinon (**99**) bzw. 1,4,5,8-Tetraiod-9,10-anthrachinon (**102**) verwendet. Verbindung **99** wurde nach einer literaturbekannten Route in zwei Stufen synthetisiert (Schema 25).⁹¹ So wurde 1,4-Benzochinon mit 2,5-Dichlorthiophen in einer Diels-Alder-

Reaktion umgesetzt und das Zwischenprodukt im nächsten Schritt wieder in einer (4+2)-Cycloaddition mit 2,5-Dibromthiophen. Die Gesamtausbeute bis zu dieser Stufe entsprach mit 28 % dem Ergebnis der Literatur.

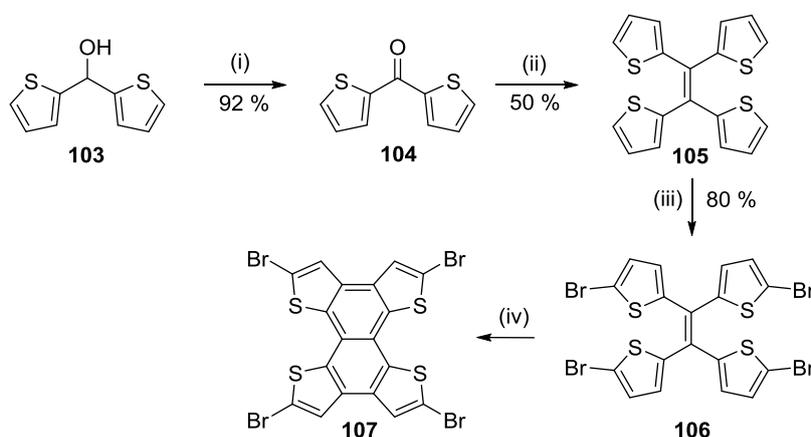


Schema 25: Darstellung von **99** und **102**: (i) 2,5-Dichlorthiophen, mCPBA, CHCl₃, 70 °C; (ii) 2,5-Dibromthiophen, mCPBA, CHCl₃, 70 °C; (iii) **100**, Pd(PPh₃)₄, DME/H₂O, 80 °C; (iv) ICl, CHCl₃, RT.

Darauf aufbauend wurde **102** in weiteren zwei Stufen synthetisiert (Schema 25). Zunächst konnte 1,4-Dibrom-5,8-dichlor-9,10-anthrachinon in einer Suzuki-Kreuzkupplung mit **100** zu Verbindung **101** umgesetzt werden. Die Borsäure wurde zuvor aus Dibrombenzol in zwei Stufen nach Literatur [114] dargestellt. Die geringe Ausbeute der Kreuzkupplung mit 35 % lässt sich damit erklären, dass auf eine vorherige säulenchromatographische Aufreinigung von **99** verzichtet wurde, da sie sich als sehr aufwendig aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in allen gängigen Lösemitteln erwies. Die Umwandlung der TMS-Schutzgruppe in Iod im letzten Schritt erfolgte mit ICl und konnte in Anlehnung an Literatur [92] mit nahezu quantitativer Ausbeute (95 %) durchgeführt werden.

Der Kern 1,1,2,2-Tetrakis(5-bromthiophen-2-yl)ethen (**106**) konnte in drei Stufen synthetisiert werden (Schema 26). Zunächst wurde **103** mit MnO₂ in Dichlormethan zu literaturbekanntem Molekül **104** oxidiert. In Literatur [115] wird für die Oxidation PCC verwendet, wegen der hohen Toxizität wurde jedoch darauf verzichtet und es konnte mit Braunstein eine ähnlich hohe Ausbeute von 92 % (Lit.-Ausbeute: 95 %) erhalten werden. In

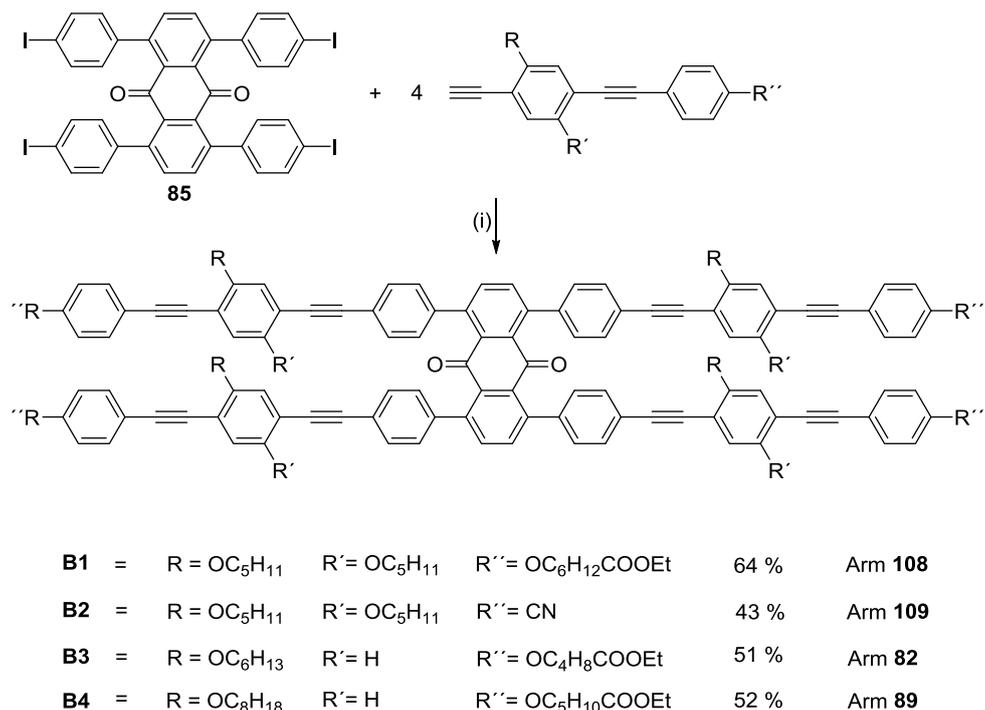
einer Mc-Murry-Kupplung wurde anschließend **105** nach Literatur [93] mit einer etwas besseren Ausbeute (50 %) als in der Literatur (40 %) dargestellt. Als letztes erfolgte die Bromierung mit NBS in Dichlormethan. Darauf aufbauend wurde der weitere Kernbaustein **107** durch eine oxidative Photocyclisierung nach Literatur [93] synthetisiert.



Schema 26: Darstellung von **106** und **107** : (i) MnO_2 , DCM, RT; (ii) Zn, TiCl_4 , Pyridin, Δ ; (iii) NBS, DCM, RT.

5.1.2.3 Kupplung von Arm und Kern

Die Kupplung von Arm und Kern erfolgte abschließend über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung (Sonogashira bzw. Suzuki). Die H-förmigen Mesogene **B1** - **B4** konnten ausgehend von Kerneinheit **102** mit den entsprechenden Armen synthetisiert werden (Schema 27). Die beiden Armbausteine 5-(4-[[2,5-Bis(pentyloxy)-4-(ethinyl)phenyl]-ethinyl]phenoxy)hexansäureethylester (**108**) sowie 1,4-Bis(pentyloxy)-2-ethinyl-5-[(4-cyanphenyl)-ethinyl]benzol (**109**) zur Darstellung der Moleküle **B1** bzw. **B2** waren bereits im Arbeitskreis vorhanden und wurden von Jens Seltmann synthetisiert.⁴⁵ Für die Verbindungen **B3** bzw. **B4** wurden die Arme **82** bzw. **89** verwendet. Die Kupplung erfolgte mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Piperidin bei RT und es konnten Ausbeuten zwischen 43 % und 64 % erzielt werden. Die Ausbeute bei der Synthese von Verbindung **B1** konnte von erstmals 46 % auf 64 % verbessert werden, indem der Armbaustein portionsweise innerhalb von 4 h zur Reaktion hinzugegeben wurde und somit die Homokupplung verringert werden konnte.



Schema 27: Darstellung von **B1** - **B4**: (i) Pd(PPh₃)₄, CuI, jeweiliger Arm, Piperidin, RT.

In Abbildung 26 ist exemplarisch für die erfolgreiche Darstellung der brettförmigen Moleküle das ¹H-Spektrum von Mesogen **B1** dargestellt. Die Zuordnung der Protonen ist farblich gekennzeichnet, die Signale des Kernbausteins als auch der Arme können klar voneinander unterschieden und eindeutig zugeordnet werden. Bei 7.53 ppm (hellgrün hinterlegt) ist das Singulett der vier Protonen des Anthrachinons sowie des AA'BB'-Systems der acht Protonen des Phenylrings, der direkt am Anthrachinon gebunden ist, überlagert. Die beiden AA'BB'-Systeme bei 7.43 ppm (orange) sowie 6.83 ppm (hellblau) lassen sich den terminalen mit Hexansäureethylester substituierten Phenylringen zuordnen, das AA'BB'-System bei 7.30 ppm (rot) den weiteren acht Wasserstoffatome des Phenylrings am Anthrachinon. Die zwei aromatischen Protonen des Bis(pentyloxy)phenylens erscheinen als zwei Singulett bei 6.96 und 6.94 ppm (gelb), die COOCH₂-Gruppen der terminalen Ketten als Quartett bei 4.13 ppm (dunkelblau). Die H,H-Kopplungskonstante des Quartetts liegt mit 7.1 Hz im Bereich typischer vicinaler ³J-Kopplungen. Das Multiplett bei 3.93 ppm (dunkelgrün) ist eine Überlagerung der beiden Triplet-Signale der OCH₂-Gruppen der lateralen Ketten und des Triplets der OCH₂-Gruppen der terminalen Ketten. Das Triplet bei 2.39 ppm (lila) kann den CH₂COOEt-Gruppen der terminalen Kette zugeordnet werden und die Signale zwischen 1.8 und 0.8 ppm entsprechen den restlichen Protonen der terminalen sowie lateralen Ketten.

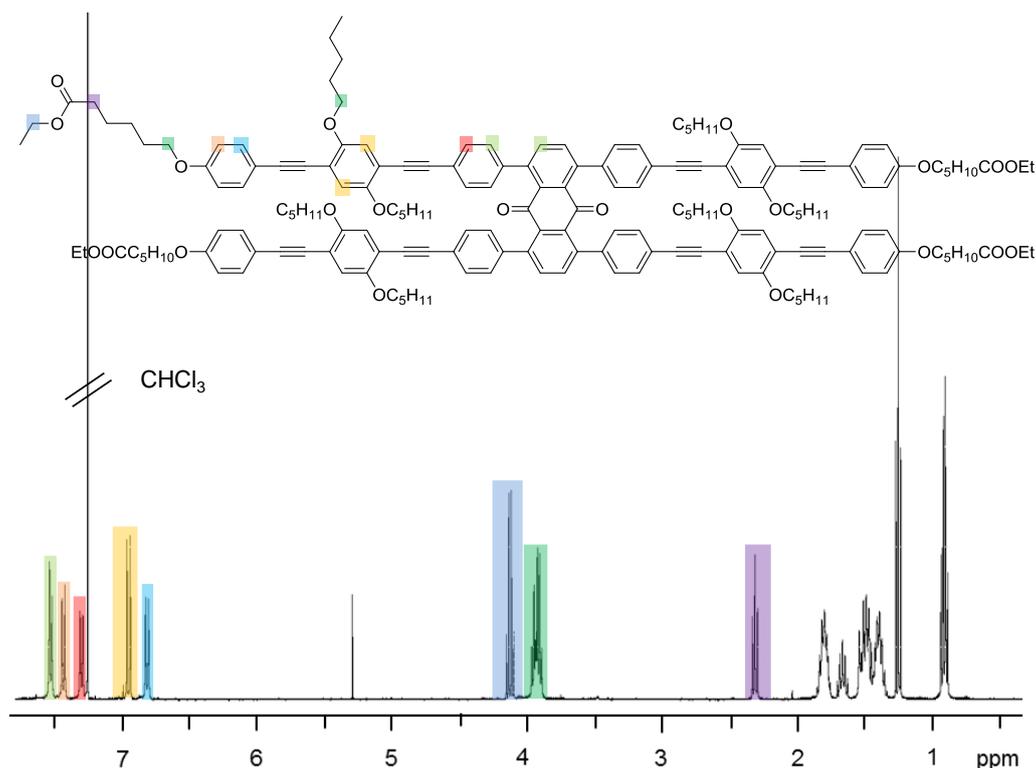
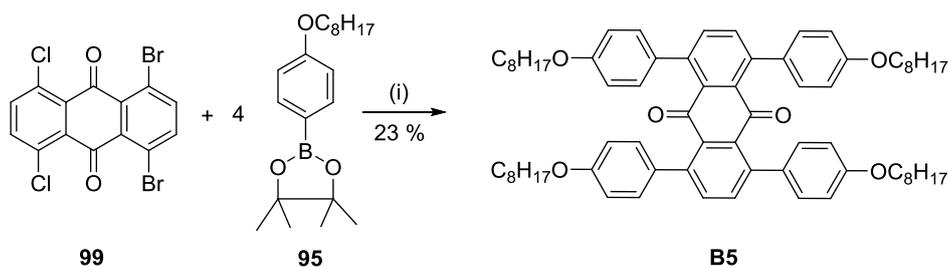


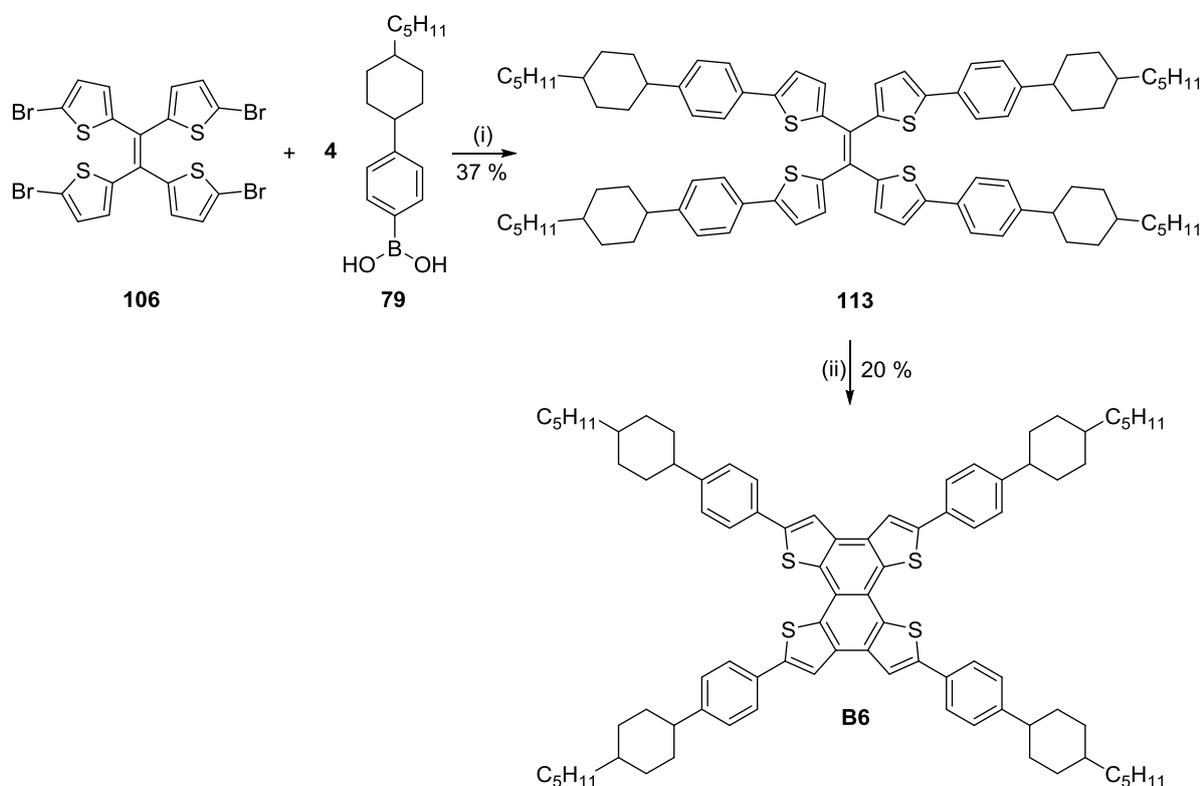
Abb. 27: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ von **B1** bei 400 Mhz in CHCl_3 .

Die zentrale Kerneinheit des Mesogens 1,4,5,8-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-9,10-anthracinon (**B5**) ist ebenfalls Anthrachinon. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Molekülen erfolgte die Kupplung über eine Suzuki-Reaktion direkt an das dichlor-dibrom-substituierte Anthrachinon mit dem Boronsäureester **95** (Schema 28) in Anlehnung an Literatur [91]. Es wurde als Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ verwendet und als Lösemittel DME. Die Ausbeute lag bei geringen 23 %, bei dem Vergleichssystem aus der Literatur mit Methoxy- anstatt Octyloxygruppen konnten 72 % erzielt werden.⁹¹ Jedoch wurde in der Literatursynthese eine Boronsäure verwendet. Der Fehler liegt vermutlich in der Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen, da diese auf den Boronsäureester hätten besser abgestimmt werden müssen.¹¹³



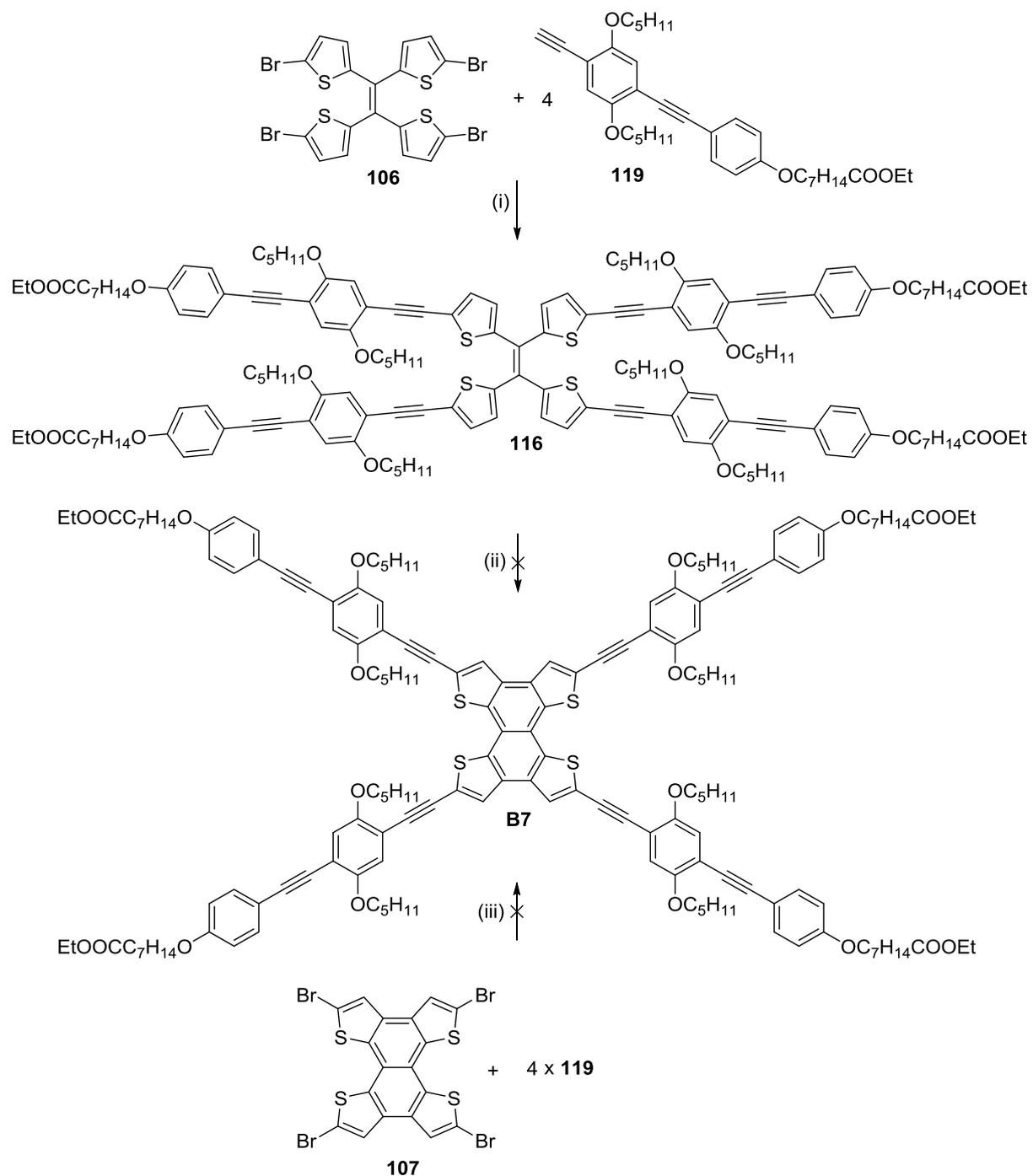
Schema 28: Darstellung von **B5**: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , DME, 80 °C.

Als eine weitere Verbindungsklasse brettförmiger Moleküle wurde die X-förmige Verbindung **B6** synthetisiert. Kern **107** wurde auf Grund seiner sehr schlechten Löslichkeit zur Synthese von **B6** nicht verwendet und die Darstellung erfolgte ausgehend von Kernbaustein **106** und Armbaustein **96** in zwei Stufen (*Schema 29*). Im ersten Schritt wurde der Kern mit der Boronsäure **96** in einer Suzuki-Kupplung zur Reaktion gebracht. Im Vergleich zu Verbindung **B5** wurde in Anlehnung an Literatur [116], welche über Suzuki-Kupplungen an Brom-Thiophene berichtet, als Lösemittel ein Toluol/H₂O-Gemisch und als Phasentransferkatalysator Adogen 464 verwendet. Es konnte eine Ausbeute von 37 % erzielt werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Cyclisierung über eine Photoreaktion, ähnlich der Darstellung des Benzodithiophen-Kerns in Toluol mit Propylenoxid und Iod. Das Absorptionsmaximum der Substanz liegt bei 345 nm, daher wurde die Cyclisierung an einem Rayonet-Reactor ($\lambda = 350$ nm) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Till Opatz an der Universität Mainz durchgeführt. Da nur eine Bestrahlungszeit von 2 h zur Verfügung stand, wurde das Edukt nicht vollständig umgesetzt und es konnte nur eine Ausbeute von 20 % erhalten werden.



Schema 29: Darstellung von **B6**: (i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluol/H₂O, Adogen 464, 80 °C ; (ii) hv, I₂, Propylenoxid, Toluol, RT.

Ein weiteres X-förmiges Molekül mit einem Naphthotetrathiophen-Kern sollte synthetisiert werden. Verbindung **B7** sollte ausgehend von Kern **106** und dem Arm 5-(4-{[2,5-Bis(pentyloxy)-4-(ethinyl)phenyl]-ethinyl}-phenoxy)heptansäureethylester (**119**), welcher von Jens Seltmann synthetisiert wurde,⁴⁵ in zwei Stufen dargestellt werden (*Schema 30*). Im ersten Schritt wurde der Arm über eine Sonogashira-Reaktion an die Kerneinheit gekuppelt. Es konnte eine Ausbeute von 34 % erhalten werden. Die Photocyclisierung im nächsten Schritt wurde aufgrund eines Absorptionsmaximums bei 380 nm mit einer 150 W Quecksilberhochdrucklampe durchgeführt. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Deshalb wurde versucht in einer alternativen Syntheseroute mit dem sehr schlecht löslichen Kern **107** über eine Sonogashira-Kupplung Molekül **B7** darzustellen. Über einen Zeitraum von zwei Wochen wurde in Piperidin bei 65 °C in kleinen Portionen der Arm hinzugefügt, in der Vermutung, dass zumindest ein kleiner Teil des Kerns in Lösung ist, jedoch konnte mittels DC-Kontrolle nur das Homokupplungsprodukt bestimmt werden.



Schema 30: versuchte Darstellung von **B7**: (i) Pd(PPh₃)₄, CuI, Piperidin, 65 °C; (ii) hv, I₂, Propylenoxid, RT; (iii) hv, I₂, Propylenoxid, RT; (iv) Pd(PPh₃)₄, CuI, Piperidin, 65 °C.

5.2 Thermotrope Eigenschaften

Ein Teil der synthetisierten Moleküle sind flüssigkristallin. Die thermotropen Eigenschaften dieser Mesogene wurden größtenteils mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie (POM), Wärmekalorimetrie (DSC) sowie Röntgendiffraktometrie bestimmt.

5.2.1 V- bzw. hockeyschlägerförmige Moleküle und Dimere

Von den dargestellten V-bzw. hockeyschlägerförmigen Molekülen und Dimeren bilden nur die hockeyschlägerförmigen eine flüssigkristalline Phase aus. Die anderen kristallinen Derivate von **HS3** werden dennoch mit in die Diskussion übernommen, da sie für das Verständnis, warum nur die hockeyschlägerförmigen eine Mesophase ausbilden, eine wichtige Rolle spielen. In Abbildung 28 sind die synthetisierten Endverbindungen dargestellt und in Tabelle 1 die entsprechenden DSC-Werte.

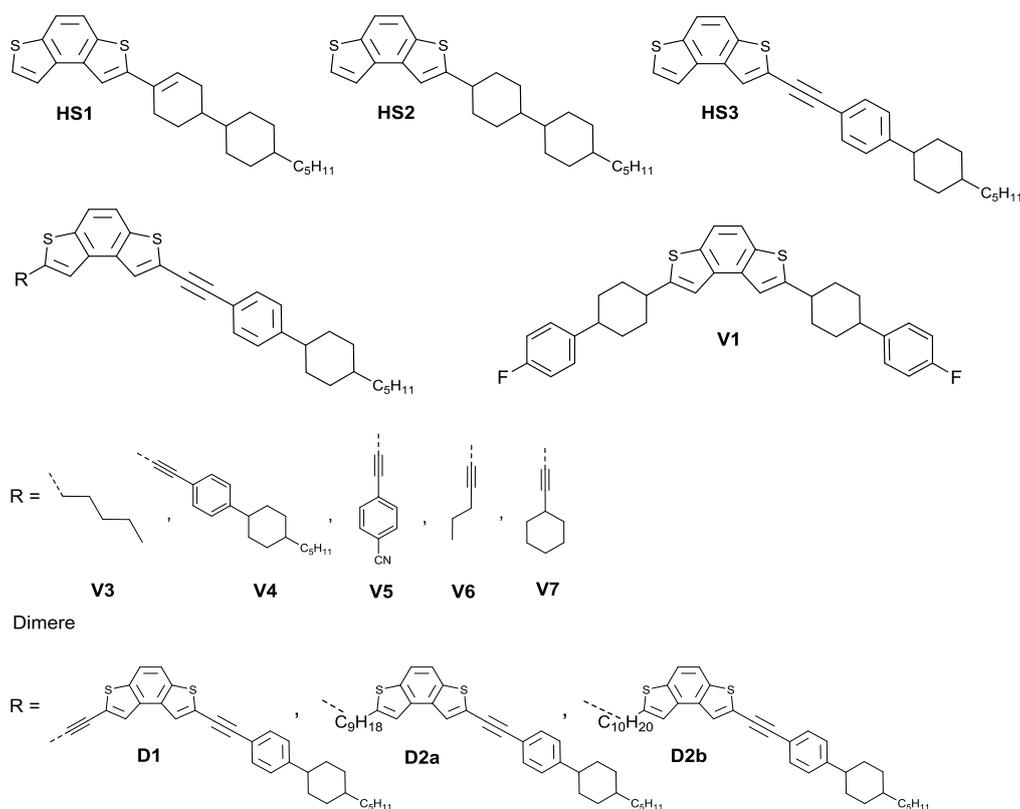


Abb. 28: Struktur der dargestellten hockeyschläger-bzw.-V-förmigen Moleküle und Dimere.

Tabelle 1: DSC- und POM-Daten der hockeyschlägerförmigen Moleküle **HS1-HS3**, V-förmigen Moleküle **V3-V7** sowie der Dimere **D1, D2a** und **D2b**.

Molekül	Heizrate 10 K/min Onset [°C] / ΔH (kJ/mol) ^[a]	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
HS1	Cr 134 (17.5) N 164 (0.25) I	43.0, 0.58
HS2	Cr 122 (16.1) N 172 (0.23) I	40.7, 0.52
HS3	Cr 144 (22.9) N 174 (0.40) I	54.9, 0.89
V3	Cr 161 (21.8) I (POM 165)	50.2
V4	Cr 227 (25.6) I (POM 240)	51.2
V5	Cr 220 (36.2) I (POM 227)	73.4
V6	Cr 136 (14.9) I (POM 154)	36.5
V7	Cr 157 (23.9) I (POM 169)	55.6
D1	POM 302	-
D2a	Cr 137 (18.2) I (POM 168)	44.4
D2b	Cr 161 (11.9) I (POM 179)	27.4

[a] POM-Daten sind nicht korrigiert und geben die Temperatur in °C an, ab der das Material vollständig isotrop ist.

Alle drei hockeyschlägerförmigen Moleküle bilden eine nematische flüssigkristalline Phase aus. **HS1** besitzt eine relativ breite Mesophase von 30 °C im Bereich von 134 - 164 °C. Durch die Hydrierung der Doppelbindung, die zu **HS2** führt, steigt der Mesophasenbereich um 20 °C auf 50°C, der Schmelzpunkt sinkt um 12 °C und der Klärpunkt steigt um 8 °C auf 172 °C. Als Grund für die größere Mesophase kann die höhere Flexibilität des Cyclohexanringes angenommen werden. Dies führt ebenfalls dazu, dass Verbindung **HS3** wieder einen kleineren Mesophasen-Bereich als **HS2** besitzt, da die Cyclohexylen- durch eine Phenyleneinheit ersetzt wurde. Der Temperaturbereich ist genauso groß wie bei **HS1**, jedoch liegt der Schmelzpunkt um 10 °C niedriger. Vergleicht man das Mesophasenverhalten der drei Mesogene mit konventionellen Flüssigkristallen mit ähnlichem Grundgerüst und unterschiedlicher Kopfgruppe wie einer CN-, einer Fluorphenyl- und einer Difluorphenyl-Gruppe kann folgendes festgestellt werden (Abb. 29):¹¹⁷⁻¹²⁰ Zum einen zeigen die Verbindungen mit zwei Cyclohexyl-Einheiten die größte nematische Phase, der Schmelz- und Klärpunkt steigt mit der Größe des Grundgerüsts sowie der Kopfgruppe, die Schmelztemperatur ist am größten für die Verbindungen mit einem Benzodithiophen-Kern und gekrümmte Kopfgruppen führen zu einem verringerten Klärpunkt. Dies wird auch durch den Vergleich der Moleküle mit ein- und zweifach fluorsubstituierter Kopfgruppe deutlich.

Durch das zweite Fluoratom kommt es zu einer Abweichung in der Linearität und damit zu Packungsproblemen. Auch aus diesem Grund sind die Schmelztemperaturen von **HS1-HS3** relativ hoch im Vergleich zu denen der anderen Nematogene.

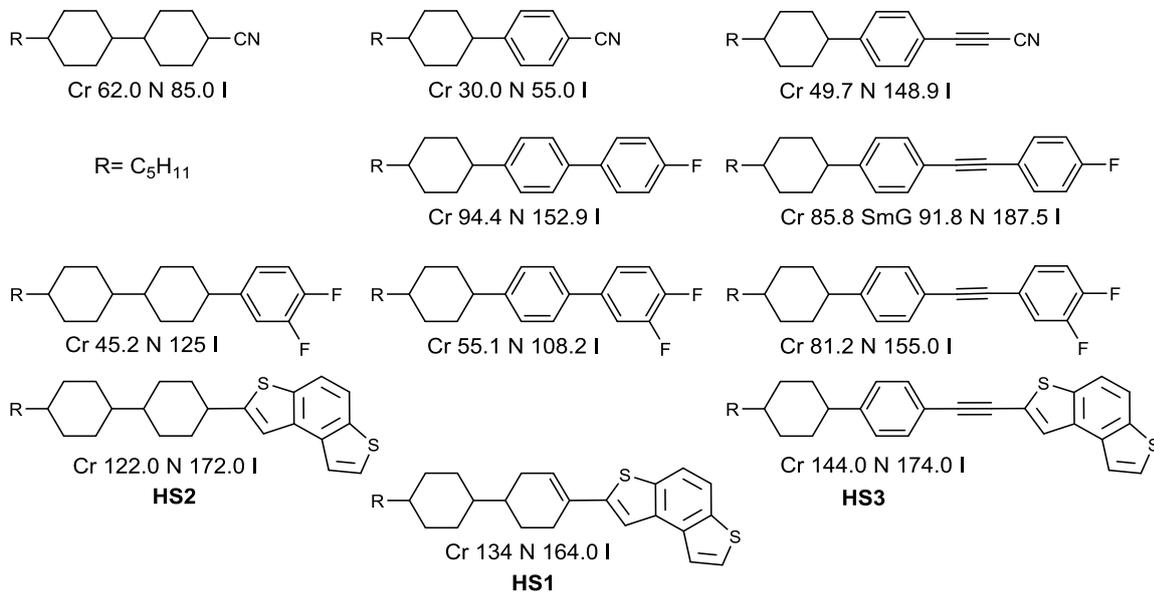


Abb. 29: Vergleich von **HS1 - HS3** mit konventionellen Flüssigkristallen ähnlicher Struktur.

Die geringen Übergangsenthalpien am Klärpunkt zwischen 0.25 – 0.40 kJ/mol liegen im Bereich nematischer Flüssigkristalle. Auch die Übergangsentropien an diesem Punkt mit Werten von 0.52 – 0.89 $Jmol^{-1}K^{-1}$ sind relativ klein und vor allem die von Verbindung **HS3** mit 0.52 $Jmol^{-1}K^{-1}$ entspricht nur einem Übergang schwacher erster Ordnung. Dadurch liegt ein Übergang zweiter Ordnung, welcher für biaxial nematische Phasen vorhergesagt wird,^{9,30} mit diesem Moleküldesign im Bereich des Möglichen.

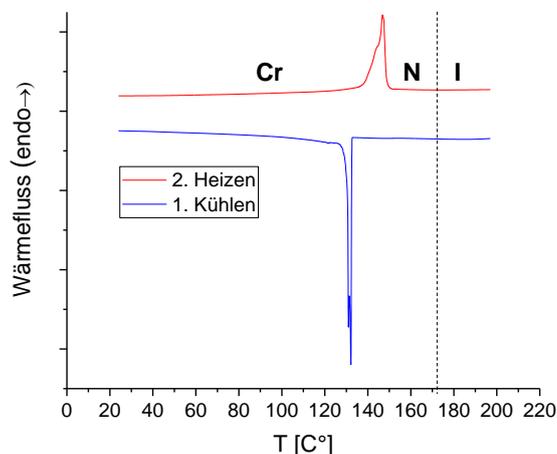


Abb. 30: DSC-Kurve von **HS3**, rot: 2.Heizen, blau: 1. Kühlen.

Alle drei Mesogene zeigen beim Unterkühlen eine starke Kristallisationstendenz, wie die Abbildung 30 der DSC-Kurve von **HS3** exemplarisch verdeutlichen soll. Die POM-Untersuchungen zeigen nochmal anhand von Schlierentexturen den nematischen Charakter der Mesophasen (Abb.31). Von **HS1** und **HS2** konnte zusätzlich eine homöotrope Orientierung erhalten werden. Konoskopieuntersuchungen mit Hilfe eines λ -Plättchens ergaben eine optisch positive uniaxiale, nematische Mesophase.

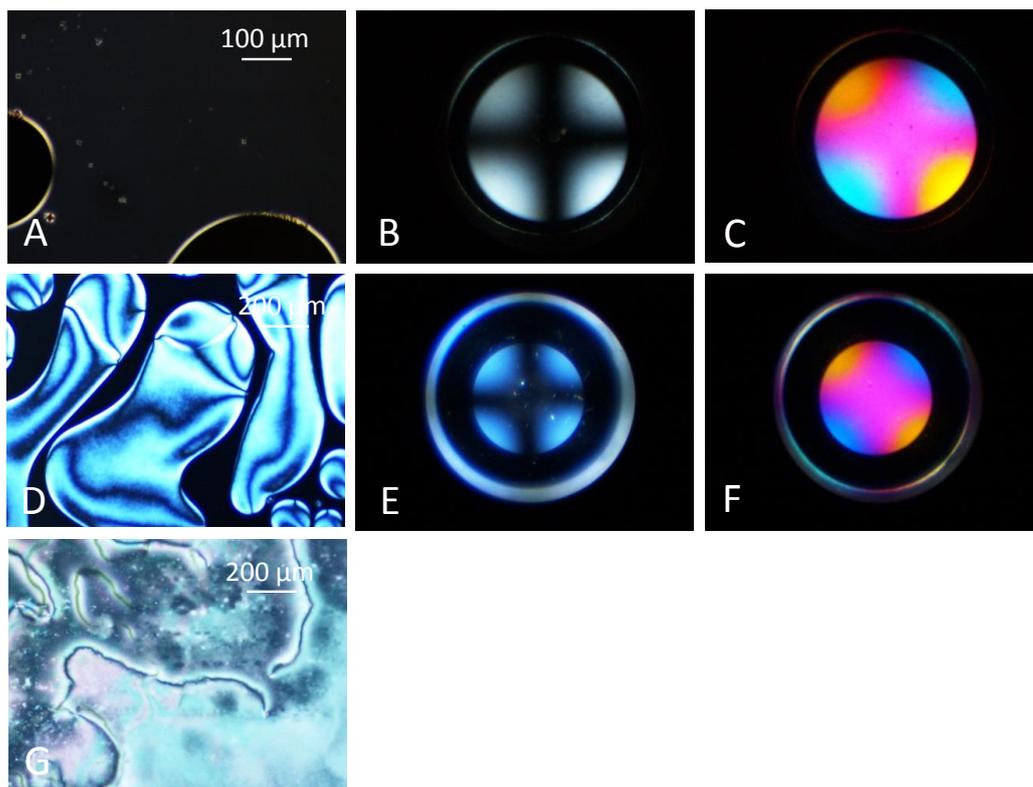


Abb. 31: POM-Bilder von **HS1**, **HS2** und **HS3**. (A) Spontane homöotrope Orientierung von **HS1** bei 140 °C, (B) Konoskopiebild von **HS1** bei 140 °C, (C) mit λ -Plättchen, (D) Schlierentextur von **HS2** bei 172 °C, (E) Konoskopiebild von **HS2** bei 164 °C, (F) mit λ -Plättchen, (G) Schlierentextur von **HS3** bei 145 °C.

Wird nun ein zweiter Arm an das hockeyschlägerförmige Molekül **HS3** angefügt um V-förmige Mesogene zu erhalten, führt dies zum kompletten Verlust der Flüssigkristallinität. So steigt der Schmelzpunkt bei dem symmetrischen Molekül **V2** signifikant an. Mit 227 °C ist er auch der höchste der synthetisierten V-förmigen Moleküle. Der Schmelzpunkt verringert sich bei den anderen Molekülen aufgrund der Asymmetrie und der Abnahme der Armgröße. Der Schmelzpunkt von Molekül **V5**, welches als zweiten Arm 4-Ethynylbenzonitril besitzt, ist mit 220 °C ebenfalls relativ hoch. Durch die Cyano-Gruppe entsteht ein starkes Dipolmoment entlang des Arms. Neben den $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Einheiten wird der

Kristall durch dipolare Wechselwirkungen der Cyanogruppen stabilisiert.¹⁰⁸ Mit der Verwendung von Ethinylcyclohexan und die Pentylgruppe als Arm bei **V7** bzw. **V3** sinkt der Schmelzpunkt noch weiter auf 157 °C bzw. 161 °C. Mit einem Pentinyl-Rest bei **V6** ist der Schmelzpunkt am niedrigsten (136 °C) und selbst diese kleine Änderung der Hockeyschlägerstruktur führte zum völligen Verlust der nematischen Phase. Auch das Molekül **72** mit dem kleinen Ethinyl-Rest, das als Zwischenstufe von **D1** isoliert wurde, zeigt lediglich eine kristalline Phase (Smp. 127 °C).

Des Weiteren wurde versucht die flüssigkristalline Phase mit Hilfe von Dimeren des hockeyschlägerförmigen Moleküls **HS3** zu stabilisieren. Die Verknüpfung zweier Mesogene über einen Abstandshalter (Spacer) führt in der Regel zu einer Stabilisierung der Mesophase. Erst kürzlich wurde in diesem Wissenschaftsfeld eine neue nematische Phase, die Twist-Bend-Phase, entdeckt, deren Entstehen von der Anzahl der Methylengruppen im Abstandshalter abhängt.^{121,122} In dieser Arbeit beschränkt sich die Art der Spacer, wegen des hohen Synthesaufwands, auf eine Ethinylgruppe, einen ungeraden (ungerade Anzahl von Methylengruppen) Nonylen- und einen geraden Decylen-Spacer. Dimer **D1** mit einer starren Acetylen-Brücke zeigt den höchsten Schmelzpunkt (302 °C), jedoch keine nematische Mesophase. Das gleiche gilt für die Dimere **D2a** und **D2b** mit einer flexiblen Nonylen- bzw. Decylen-Kette als Brücke, welche einen geringeren Schmelzpunkt mit 137 bzw. 161 °C aufweisen. Der Unterschied im Schmelzverhalten ist auf den odd-even-Effekt zurückzuführen.

Um die Molekülstruktur (Tetraederwinkel oder „Magischer Winkel“) zu bestätigen und Hinweise zu erhalten, weshalb die synthetisierten Moleküle keine flüssigkristalline Phase ausbilden, wurden Einkristalle der jeweiligen Verbindungen gezüchtet. Dies gelang erfolgreich nur für das hockeyschlägerförmige Mesogen **HS1** und das V-förmige Molekül **V6** aus Chloroform. Das Resultat der Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigt Abbildung 32 A und 32 B. Die Kristallstrukturen beider Moleküle sind relativ ähnlich.

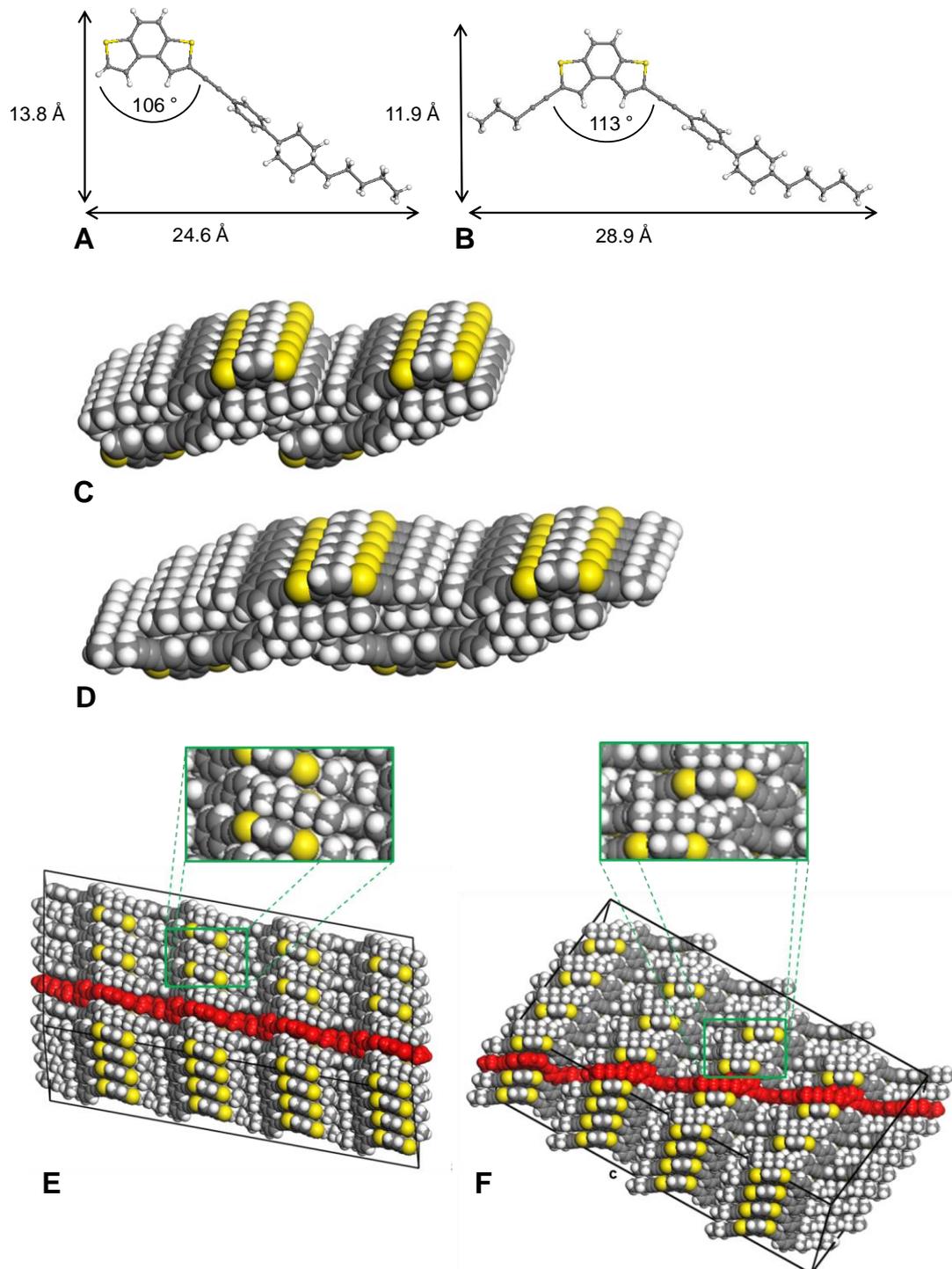


Abb. 32: Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von **HS1** und **V6**. Einkristallstruktur (A) von **HS1** und (B) von **V6**, Ausschnitt aus einer Ebene des Kristallgitters mit kolumnenartiger Anordnung der Kerneinheiten (C) von **HS1** und (D) von **V6** und größerer Ausschnitt des Kristallgitters mit farbiger Hervorhebung (rot) einer weiteren wellenförmigen Ebene sowie der Vergrößerung des Kristallgitters um die Nanosegregation zu verdeutlichen (E) von **HS1** und (D) von **V6**.

HS1 besitzt mit seiner formtreuen Struktur eine Länge von $L = 24.6 \text{ \AA}$ sowie eine Breite von $B = 13.8 \text{ \AA}$, die Länge von **V6** ist $L = 28.9 \text{ \AA}$ und die Breite $B = 11.9 \text{ \AA}$. Der Öffnungswinkel, der

bei **HS1** bei 106° und bei **V6** bei 113° liegt, befindet sich in der Nähe des Tetraederwinkels. Die Abweichungen von 109.5° nach oben und unten zeigen, dass Packungserfordernisse im Kristall zu Änderungen dieses Winkels führen können, obwohl DFT-Rechnungen einen Öffnungswinkel von 108.9° im Vakuum lieferten.⁴⁵ Dies zeigt, dass diese Moleküle tatsächlich einen tetraedrischen Winkel verwirklichen können, der als optimal für eine biaxial nematische Phase vorausgesagt wurde.^{9,30} Der Platz innerhalb des Kristallgitters wird von beiden Molekülen optimal gefüllt (Abb. 32C, D, E, F).

Die jeweils zwei verschiedenen Ansichten der Kristallgitter geben Einblick in unterschiedliche Aspekte der Strukturen. So wird bei der Abbildung einer Kristallebene (Abb. 32C, D) deutlich, dass sowohl bei **HS1** als auch bei **V6** eine antiparallele Anordnung der Kerneinheiten vorherrscht. Die Kerne sind stark getiltet und kolumnenartig geschichtet. Zwischen zwei Kolumnen liegt antiparallel dazu eine weitere. So können die Dipolmomente optimal miteinander wechselwirken und heben sich gegenseitig auf. In dem größeren Ausschnitt des Kristallgitters in Abbildung 32E und 32F ist ersichtlich, dass bei beiden Molekülen die lange Achse der Kerneinheiten von den aliphatischen Einheiten umgeben. Dies macht es zusätzlich schwer zu verstehen warum sich keine nematische Phase bei **V6** bildet, da diese Anordnung, der Anordnung im nematischen Flüssigkristall schon relativ nahe kommt. Die Mesogene bilden wellenförmige Flächen (in Abb. 32E, F hervorgehoben mit roter Farbe) und der Abstand der Kolumnen zu benachbarten Aromaten oder Benzodithiophenen ist relativ groß. Die Gemeinsamkeiten beider Moleküle in Bezug auf ihre Kristallstruktur und die ähnlichen Schmelzpunkte erlauben es nun ein Modell für den Phasenübergang zu erstellen. Es gilt zu verstehen, worin der Unterschied beim Übergang von der kristallinen in die nematische Phase von **HS1** (144°C) und dem Schmelzen von **V6** (136°C) liegt. So wurde ein Modell ausgehend von einer der wellenförmigen Ebenen, welche entlang der Längsachse der Moleküle liegt, aus dem Kristallgitter von Abbildung 32E und 32F erstellt und versucht den Schmelzprozess schematisch darzustellen (Abb. 33). An dem Punkt, an dem **HS1** anfängt zu schmelzen, verringert sich die Dichte der Moleküle. Translations- sowie Rotationsbewegungen entlang der Längsachse werden möglich (blauer Pfeil). Die anisotrope Translation der Moleküle bei gleichzeitiger dichter Packung ermöglicht die Bildung einer stabilen nematischen Phase (Abb. 33A). Beim Übergang von **V6** in die isotrope Phase ist es möglich ein ähnliches Modell aufzustellen (Abb. 33B). Am Schmelzpunkt wird die Dichte geringer und Bewegungen der Moleküle finden statt. Bei der Translation entlang der langen

Molekülachse wird, bedingt durch die V-Form, zusätzlicher freier Raum (rot gestrichelte Fläche) zwischen den Molekülen gebildet, der nicht leicht durch andere Moleküle in einer flüssigen Phase gefüllt werden kann und sich dadurch ungünstig auf die Packungsenergie in einer nematischen Mesophase auswirkt. Offenbar wählt dieses Material daher einen Übergang in die isotrope Phase, da dabei die Entropie maximiert wird. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung durch Arbeiten von Samulski et al., welche durch den Einbau von 2,5-substituierten Heterocyclen in das PPPP-Grundgerüst von Quinquephenyl zeigen konnten, dass formstabile Mesogene ohne Ketten nur dann eine nematische Mesophase bilden, wenn sie linear oder fast linear sind.¹²³

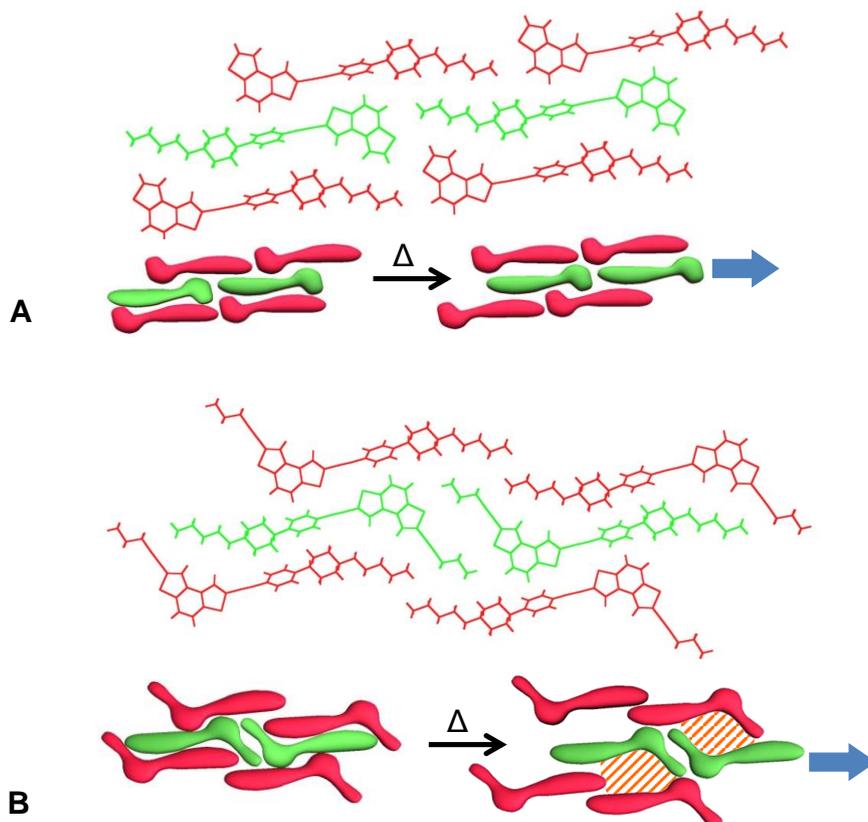


Abb. 33: Modelle des Schmelzvorgangs in (A) die nematische Phase von **HS1** und (B) in die isotrope Phase von **V6**. Die Kristallstruktur ist ein Ausschnitt aus der wellenförmigen Ebene entlang der Längsachse der Moleküle (siehe Abb. 32E, F). Die blauen Pfeile geben die Bewegungsrichtung der Moleküle und die rotgestrichelte Fläche den sich bildenden Freiraum bei **V6** an.

Anders verhält es sich jedoch bei V-förmigen Molekülen mit zusätzlichen lateralen Ketten. So sind in der Literatur formtreue V-förmige Mesogene mit einem Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst und lateralen Alkyloxyketten bekannt, die monotrope bzw. enantiotrope

nematische Mesophasen bilden (Abb. 34).^{43,44,46} Die Bindungswinkel liegen zwischen 90°-136° und sind damit vergleichbar mit den in dieser Arbeit synthetisierten Molekülen. Der Unterschied liegt in den lateralen Ketten, welche in der Lage sind die Zwischenräume, die beim Schmelzvorgang entstehen, zu füllen. Dadurch verbessert sich die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und eine flüssigkristalline Phase entsteht.

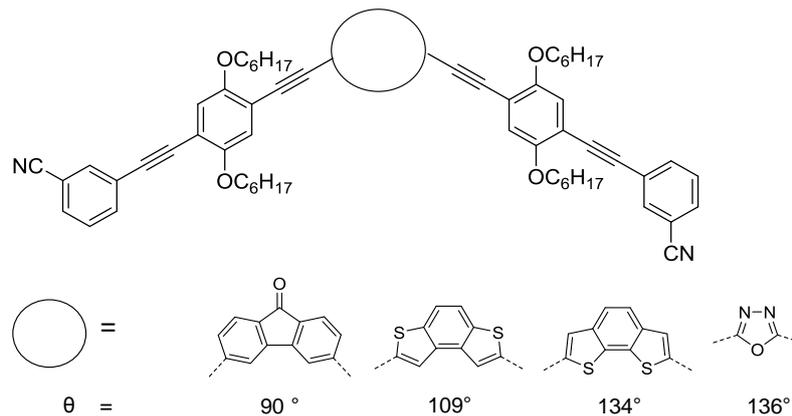
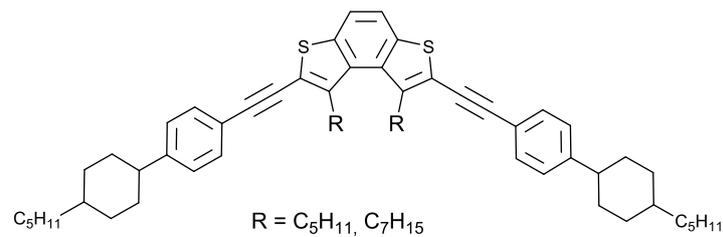


Abb. 34: Literaturbekannte formstabile Mesogene mit lateralen Alkoxyketten, die eine monotrope bzw. enantiotrope Mesophase bilden.

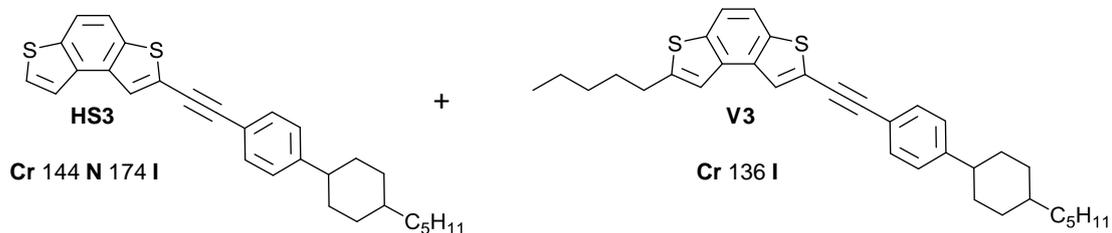
Es gibt eine Veröffentlichung von Watanabe et al. über formstabile Oxadiazole ohne laterale Ketten, die aber dennoch eine relativ schmale nematische Phase bilden.¹²⁴ In diesem Fall kommt vermutlich das starke Dipolmoment von 4.1 D zum Tragen. Der Benzodithiophen-Kern besitzt im Vergleich dazu nur ein kleines Dipolmoment mit 1.1 D, welches anscheinend zu gering ist um mit Hilfe von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die nematische Phase zu stabilisieren.

Ein Ansatz um die aufgestellte Hypothese für den Grund des Ausbleibens einer Mesophase zu untermauern, ist die Darstellung V-förmiger Moleküle, bei denen der Zwischenraum gefüllt ist. So konnte vor kurzem in unserem Arbeitskreis Derivate des symmetrischen Moleküls **V4** dargestellt werden (Abb. 35). Interessanterweise sind beide Moleküle nur kristallin und bilden keine Mesophase aus. Vermutlich müssen verzweigte Ketten gewählt werden um den Raum besser zu füllen.

Abb. 35: Molekülstruktur der Derivate von **V4**.

5.2.1.1 Mischungen

Auf Grundlage vorheriger Arbeiten über Mischungen aus V-förmigen mit calamitischen Mesogenen,⁴⁵ für die die Absenkung der Schmelztemperaturen und Bildung einer biaxialen nematischen Phase prognostiziert wurde, sollte im Rahmen dieser Arbeit das Phasendiagramm der binären Mischung des hockeyschlägerförmigen Mesogens **HS3** und des V-förmigen Moleküls **V3** untersucht werden (Abb. 36). **V3** ist kein Flüssigkristall, besitzt jedoch eine biaxiale Molekülstruktur, um die N_b Phase zu induzieren.



Mischung	Mischungsverhältnis von HS3 : V3 in Gew. %	Nematische Mesophase
1	50 : 50	-
2	75 : 25	-
3	86 : 14	131 °C – 146 °C

Abb. 36: Struktur der gemischten Moleküle **HS3** und **V3** und Angabe der Mischungsverhältnisse der einzelnen Mischungen und der Ergebnisse.

Es zeigt sich jedoch, dass trotz der strukturellen Ähnlichkeit, die beiden Verbindungen nur begrenzt miteinander mischbar sind. Schon bei 25 % Masseanteil von Molekül **V3** ist die Entmischung der Materialien zu erkennen und es bildet sich keine Mesophase mehr. Bei Mischung 3 mit 14 % Massenanteil **V3** ist der Mesophasenbereich um 16 °C reduziert. Es

bildet sich aber lediglich eine positiv uniaxiale nematische Mesophase zwischen 131 und 146 °C (Abb. 37). Dies belegen die konoskopische Aufnahmen der homöotropen Bereiche (Abb. 37 B, C). Die Verbindung **V3** kann offenbar keine biaxial nematische Phase induzieren.

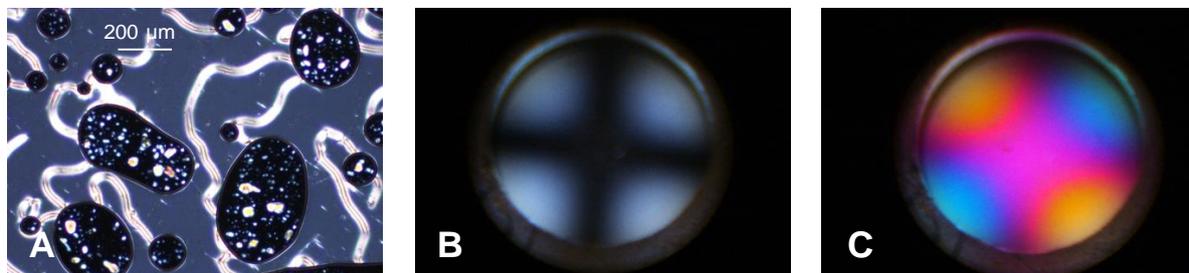


Abb. 37: POM-Bilder von Mischung 3, (A) teilweise homöotrope Orientierung beim Abkühlen bei 136 °C, (B) Konoskopiebild (C) mit λ -Plättchen.

5.2.1.2 UV-Vis-Messungen

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendung in LC-Displays ist die Farblosigkeit der eingesetzten Flüssigkristalle. Die dargestellten V- bzw. hockeyschlägerförmigen Moleküle in dieser Arbeit erfüllen diese Eigenschaft bzw. ein Teil davon ist schwach gelblich. Exemplarisch wird in Abbildung 38 das UV-Vis-Spektrum der drei hockeyschlägerförmigen Moleküle **HS1-HS3** und der symmetrischen V-förmigen Verbindung **V4** abgebildet. Die Absorptionsmaxima liegen bei 394 nm (**V4**), 367 nm (**HS3**), 360 nm (**HS1**) sowie 323 nm (**HS2**). Wie zu erwarten, nimmt die Absorption im sichtbaren Bereich mit geringer werdender Konjugation im Grundgerüst der Moleküle ab.

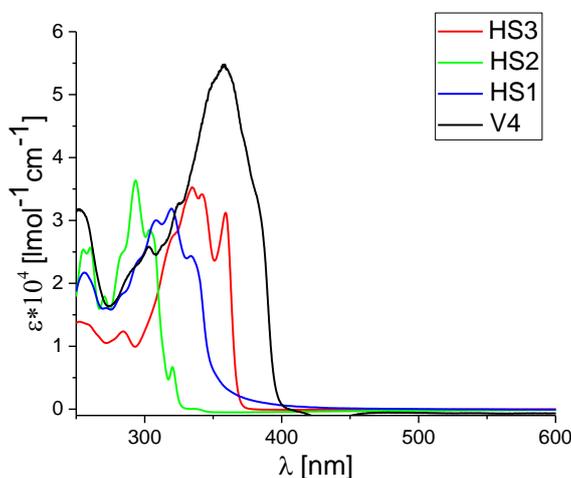


Abb. 38: UV-Vis-Spektrum von **HS1-HS3** und **V4** in CHCl_3 .

5.2.2 Brettförmige Moleküle

Während die brettförmigen Moleküle mit Anthrachinon-Kern **B1** - **B5** flüssigkristalline Phasen ausbilden, die im Folgenden näher diskutiert werden, zeigt das Naphthotetrathiophen-Derivat lediglich eine kristalline Phase und zersetzt sich bei 305 °C. Zunächst werden die strukturell ähnlichen miteinander verglichen. Abbildung 38 präsentiert das allgemeine Substitutionsmuster der Moleküle **B1** – **B4**. Der Anthrachinon-Kern bleibt bei allen vier Verbindungen identisch, lediglich die Armstruktur wurde variiert, was eine Diskussion des Mesophasenverhaltens in Abhängigkeit der Armsubstitution ermöglicht. Tabelle 2 listet die Ergebnisse der DSC-Messung vergleichend auf.

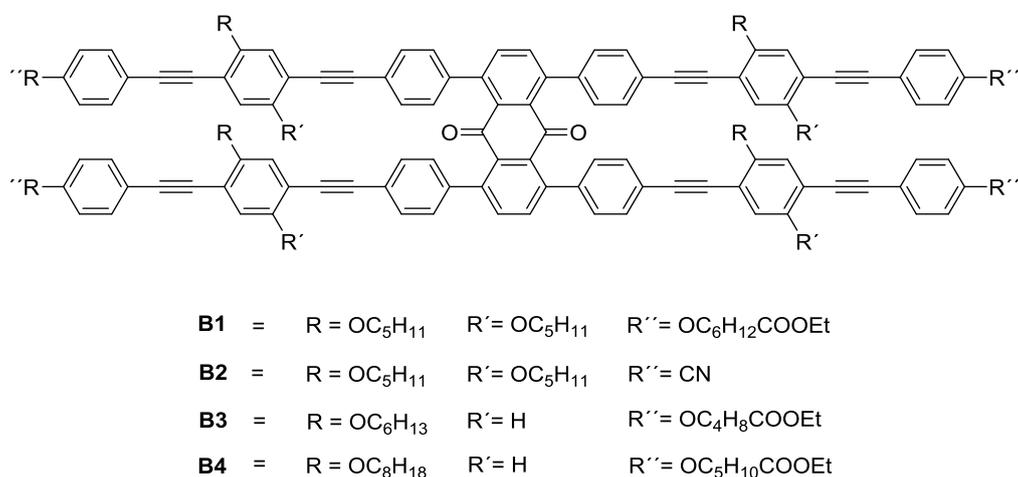


Abb. 38: Allgemeines Substitutionsmuster von **B1** – **B4**.

Tabelle 2.: DSC-Daten von **B1-B4**.

Molekül	Heizrate 10 K/min Onset [°C]/ ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/K·mol]
B1	Cr 98.3 (65.1) N 208.1 (1.9) I	175.3, 3.94
B2	Cr 217.1 (24.8) N 248.5 (1.0) I	54.8, 1.95
B3	Cr 179.1 (51.1) SmA 203 ^[a] N (315 Zers.) I	113.0
B4	Cr 161.8 (17.2) N (315 Zers.) I	142.3

[a] Wert bestimmt mittels POM-Untersuchungen.

Alle vier Moleküle weisen eine enantiotrope Mesophase auf. Verbindung **B1** mit zwei lateralen Alkyl-Ketten und einer terminalen Esterkette pro Arm besitzt den niedrigsten

Schmelz- und Klärpunkt. Wird die terminale Kette wie bei **B2** durch eine Cyano-Gruppe ersetzt, steigt der Schmelzpunkt um über 100 °C auf 217 °C und die Klärtemperatur auf 249 °C. Das zusätzliche Dipolmoment der CN-Substituenten und das Fehlen der langen, flexiblen terminalen Alkyl-Ketten stabilisieren die Kristallstruktur und die nematische Mesophase. Allerdings ist das Temperaturintervall der Mesophase deutlich verringert. Die hohen Schmelzenthalpien und -entropien beider Verbindungen sprechen für eine nematische Phase, wie auch die geringen Übergangsenthalpien ΔH_{NI} am Klärpunkt zwischen 1.0 und 1.9 KJ/mol (ΔH_{NI} für typische nematische Phase ≤ 5 KJ/mol).⁴⁵

Molekül **B3** besitzt lediglich eine laterale Kette und eine terminale Kette mit Esterfunktion pro Armgerüst. Der Schmelzpunkt ist um mehr als 90 °C höher im Vergleich zu **B1** allerdings steigt ebenfalls die Klärtemperatur auf über 315 °C an. Diese Erhöhung der Übergangstemperaturen ist vermutlich auf die geringere sterische Wechselwirkung und damit auf die mögliche flachere Molekülkonformationen zurückzuführen. Dies stabilisiert offenbar die Packung im Kristall und den Flüssigkristallphasen. Verbindung **B3** bildet nach dem Aufschmelzen eine 23 °C breite SmA-Phase aus. Diese Mesophase zeigt allerdings einen Übergang zweiter Ordnung von der SmA zur N Phase. Dieser Übergang ist in der DSC nicht durch ein thermisches Signal sichtbar. Dies ist ein typisches Verhalten wenn das Verhältnis der Übergangstemperatur von der nematischen in die smektische Phase (T_{NS}) zur nematischen in die isotrope (T_{NI}) kleiner als 0.87 ist (hier < 0.64) und wurde von McMillan¹²⁵ vorhergesagt. Um die Kristallisation weiter zu behindern wurden bei Verbindung **B4** die linearen lateralen Ketten durch ein racemisches Gemisch von 2-Ethylhexylkette ersetzt. Dadurch erniedrigt sich der Schmelzpunkt im Vergleich zu **B3** um fast 20 °C. Durch die verzweigten Ketten mit *R* und *S* konfigurierten Stereozentren wird die Kristallisation kinetisch behindert und die Segregation in Lamellen verhindert. Daher zeigt **B4** lediglich eine nematische Mesophase. Die Klärtemperaturen der Mesogene **B3** und **B4** konnten nicht bestimmt werden, da sich ab 315 °C beide Verbindungen zersetzen.

Das DSC-Thermogramm von Mesogen **B1** zeigt die Ausbildung einer unterkühlten Schmelze im Kühlprozess (Abb. 39). Beim Aufheizen tritt bei 58 °C eine kalte Kristallisation ein.

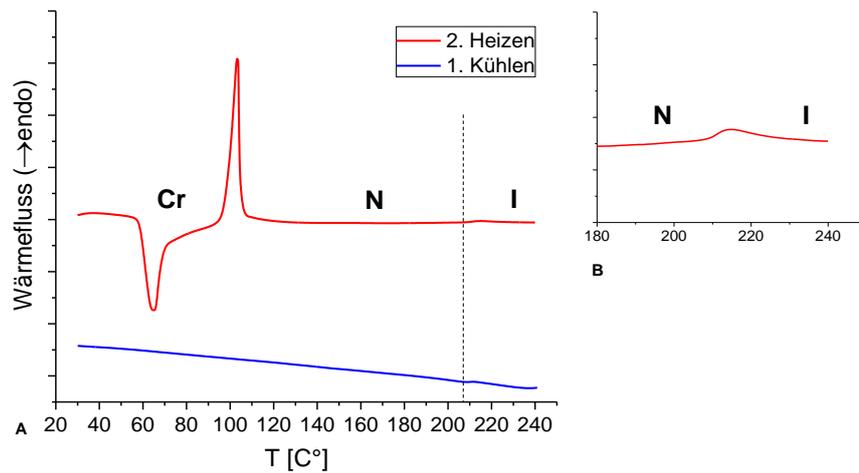


Abb. 39: (A) DSC-Messung von **B1**, rot: 2.Heizen, blau: 1. Kühlen.(B) Ausschnitt aus 2.Heizen.

Der nematische Charakter der Phase wird bestätigt durch die niedrige Viskosität, die Schlierentextur und die überwiegend halbzahligen Defekte bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen. (Abb. 40).¹²⁶ Die unterkühlte Schmelze bei 25 °C in Abbildung 40B kristallisiert nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur. Die kinetisch verlangsamte Kristallisation ist auf das Substitutionsmuster mit lateralen Alkyloxyketten zurückzuführen, das aus sterischen Gründen eine flache Mesogenkonformation nicht ermöglicht.^{44,127}

Die Untersuchung des möglichen biaxialen Verhaltens sowie der optische Charakter der Probe mittels Konoskopie konnten nicht durchgeführt werden, da eine homöotrope Orientierung der Mesophase nicht gelang. So wurde versucht durch Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen, unterschiedlicher Heiz- und Kühlraten, der Verwendung mit Trichlorooctylsilan beschichteter Objektträger, als auch durch das Einfüllen in eine LC-Zelle mit anschließendem Anlegen eines elektrischen Feldes eine homöotrope Orientierung zu erreichen. Möglicherweise verhindern die zahlreichen lateralen Alkylketten, die genau wie die terminalen Ketten mit der Oberfläche der Glasplatte in Wechselwirkung treten können, eine solche Orientierung.

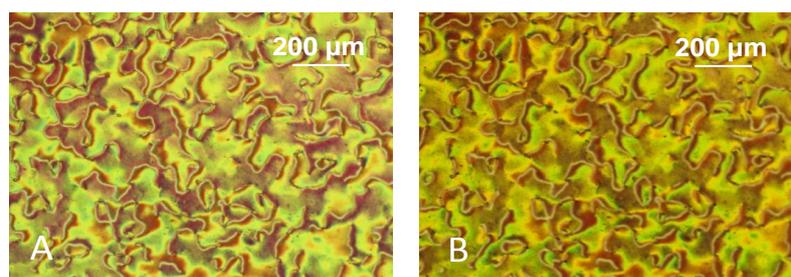


Abb. 40: POM-Untersuchung von **B1**: (A) Schlierentextur bei 127 °C und (B) bei 25 °C.

Das Mesogen wurde im magnetischen Feld mit einer Stärke von $B \approx 1\text{T}$ ausgerichtet und mittels Röntgenstreuung untersucht. Es wurden Messungen bei unterschiedlichen Distanzen zum Detektor (13 cm, 67 cm), unterschiedlichen Temperaturen (190 °C, 25 °C) sowie senkrecht als auch parallel zum Magnetfeld \vec{B} durchgeführt (Abb. 41). \vec{B} induziert ein magnetisches Moment in der diamagnetischen Probe, welches dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Um die Wechselwirkung zu minimieren, orientieren sich die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zum Magnetfeld. Verläuft der Röntgenstrahl senkrecht zum Magnetfeld, kann bei einer Distanz von 13 cm zum Detektor ein Diffraktogramm bei 190 °C mit sechs Paaren von Signalen erhalten werden und bei 25 °C mit sieben. Der Äquator in allen Diffraktogrammen in dieser Arbeit wird so definiert, dass er das Signal mit dem kleinsten 2θ -Wert beinhaltet. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Messung zusammengefasst.

Tabelle 3: Messdaten der Röntgenstreuung von **B1** bei 190 °C und 25 °C, d sind die Netzebenenabstände und der Quotient ξ/d beschreibt die Anzahl der korrelierten Moleküle in der Mesophase.

T (°C)	d(i) [Å] (ξ/d)	d(ii) [Å] (ξ/d)	d(iii) [Å]	d(iv) [Å]	d(v) [Å]	d(vi) [Å] (ξ/d)	d(vii) [Å]
188 °C	49.8 (1.8)	15.0 (1.4)	11.1	9.5	7.1	5.1	4.5 (4.4)
25 °C	51.0 (2.6)	15.2 (1.0)	11.8	9.0	7.5	5.8	4.2 (5.3)

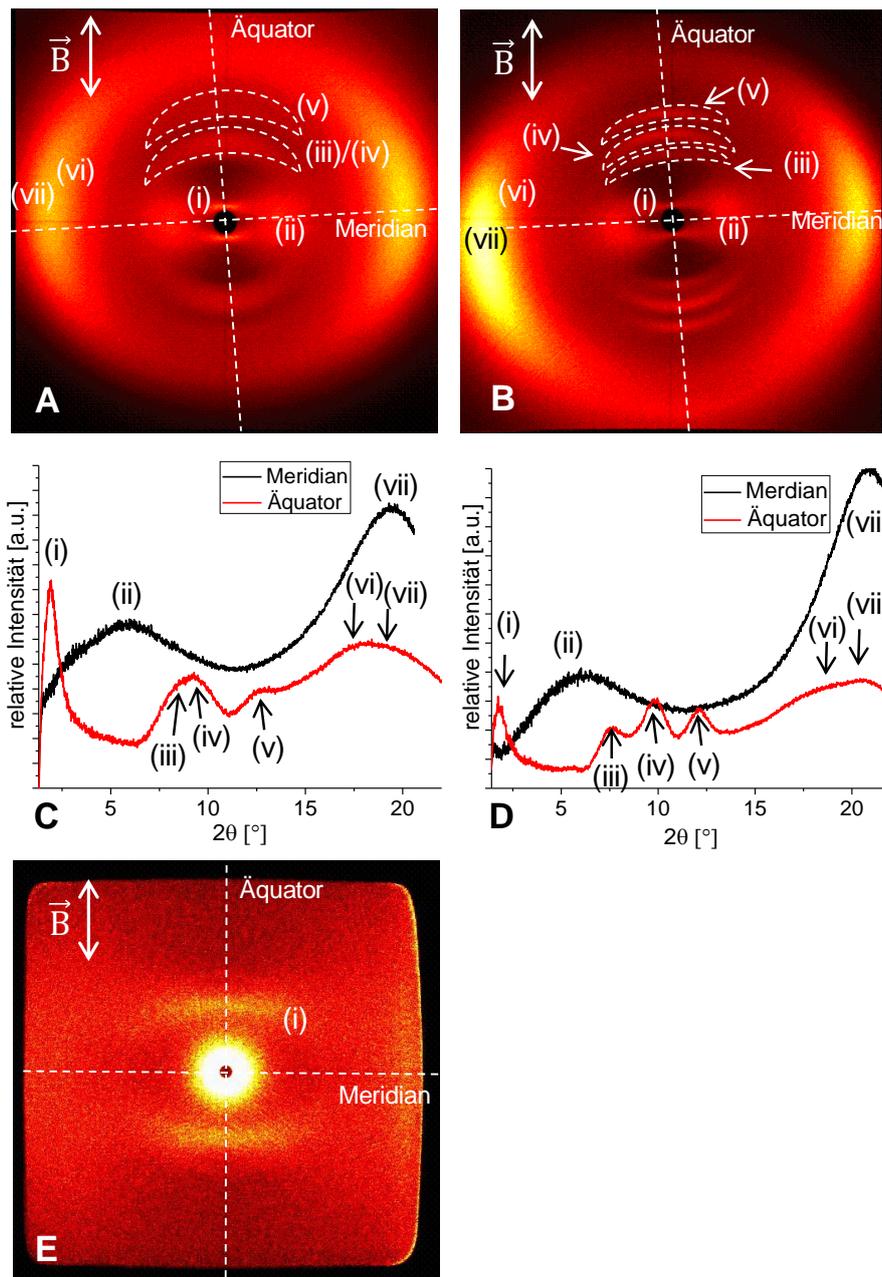


Abb. 41: WAXS-Experiment von B1: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor, 190 °C und senkrecht zu \vec{B} , (B) bei 25 °C, (C) Integration der Intensität bei 190 °C entlang des Meridians und des Äquators, (D) bei 25 °C, (E) Diffraktogramm bei 67 cm Abstand und bei 190 °C.

Zur Interpretation der Röntgenmessungen wurde zunächst in Zusammenarbeit mit Dr. Thomas Adler aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sottriffer die Geometrie des Moleküls mit Hilfe der semiempirischen PM6-D3H4-Methode¹²⁸ optimiert (Abb. 43A). Der Anthrachinon-Kern ist wegen der sterischen Abstoßung zwischen den zwei Carbonyl-Sauerstoffatomen und den vier Benzolringen am Anthrachinon gebogen, es bildet sich eine Dachstruktur aus. Diese gebogene Struktur steht in Einklang mit der Molekülstruktur von 1,4,5,8-Tetrakis(1-

butyloxy)-9,10-anthrachinon von Norvez et al. im Einkristall.¹²⁹ Bei der Geometrieoptimierung gelang es nur ein Molekül mit lateralen Butyloxy-Ketten statt Pentyloxy-Ketten sowie mit terminalen Hexansäureethylester-Ketten zu berechnen. Das C₂-symmetrische Molekül hat eine verdrillte Struktur und eine Gesamtlänge von 64.6 Å (die fehlenden Kohlenstoffatome wurden hinzugerechnet) sowie eine Breite des Kerns von 10.8 Å (ohne Berücksichtigung der verdrillten lateralen Ketten). Jedoch wurde die Optimierung in der Gasphase durchgeführt und es kann angenommen werden, dass dies nicht der realen Struktur in der nematischen Phase entspricht. Dort müssen auch die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Eine Geometrieoptimierung mittels Kraftfeld des Moleküls **B2** ausgehend von einer symmetrischen H-Form in der SmA-Phase mit Hilfe des Programms Materials Studio legt dennoch den Schluss nahe, dass auch in der flüssigkristallinen Phase eine verdrillte Struktur möglich sein kann.

Das Streumuster mit seinen diffusen Signalen im Kleinwinkelbereich bei 190 °C ist charakteristisch für eine nematische Phase (Abb. 41A).¹³⁰ Im Kleinwinkelbereich liegt auf dem Äquator Signal (i), welches einer Distanz von 49.8 Å entspricht. Eine Messung bei 67 cm bestätigt, dass es sich nur um ein Signal handelt. Der χ -scan über (i) zeigt, dass es aus vier Maxima besteht und die Moleküle einen Neigungswinkel zueinander von 46° in der nematischen Phase bei 188 °C aufweisen (Abb. 42A). Dieser Winkel entsteht durch Cluster- bzw. Domänen-Bildung. Die Frage ist jedoch, ob von echten cybotaktischen SmC-Clustern gesprochen werden kann. Dabei handelt es sich um mikroskopische Aggregationen von smektischen Phasen wie SmA, SmC, etc. in der nematischen.^{27,131,132} Dagegen spricht, dass die Intensität der Reflexe im Kleinwinkelbereich (I_s) im Verhältnis zu denen im Weitwinkel (I_w) kleiner ist, bei cybotaktischen Clustern müsste I_s sehr viel größer als I_w sein ($I_s \gg I_w$) (Abb. 42C).^{133,134} So wird bei Tschierske ein Faktor von neun angegeben.¹³⁵ Hinzu kommt, dass sich die Anzahl der korrelierten Moleküle beim Abkühlen kaum ändert (Tab. 3). Zusätzlich ist sie entlang der Längsachse (longitudinale Richtung) bzw. senkrecht dazu (transversale Richtung) mit zwei bzw. drei Molekülen relativ klein, was ebenfalls dagegenspricht.¹³⁰ Jedoch nimmt der Tilt der Moleküle mit sinkender Temperatur zu, was ein Kriterium für cybotaktische Cluster wäre.¹³⁰ Die Änderung ist aber relativ klein (4° von 188 °C auf 25 °C) und die Gegenargumente überwiegen, somit handelt es sich vermutlich um normale nematische Domänen. Durch die Struktur des Moleküls wird, wie im Modell ersichtlich, eine versetzte

Anordnung bzw. Korrelation bevorzugt. Durch das Magnetfeld richten sich die Moleküle aus und es entstehen automatisch Domänen mit den beobachteten Reflexen und mit einem Tilt der Moleküle. Es gilt zu beachten, wie Samulski kürzlich in einer Veröffentlichung hervorgehoben hat,¹³⁶ dass die Definition von Cybotaxis ursprünglich für die Korrelation von Molekülen im Nahordnungsbereich in Flüssigkeiten verwendet wurde. Danach bilden alle Nematogene cybotactische Cluster. Samulski schlägt deshalb den Begriff der Meta-Cybotaxis für smektische Cluster in der N-Phase vor. Diese Definition wird allerdings von vielen anderen Autoren,^{135,137,138} wie auch in dieser Arbeit, nicht verwendet.

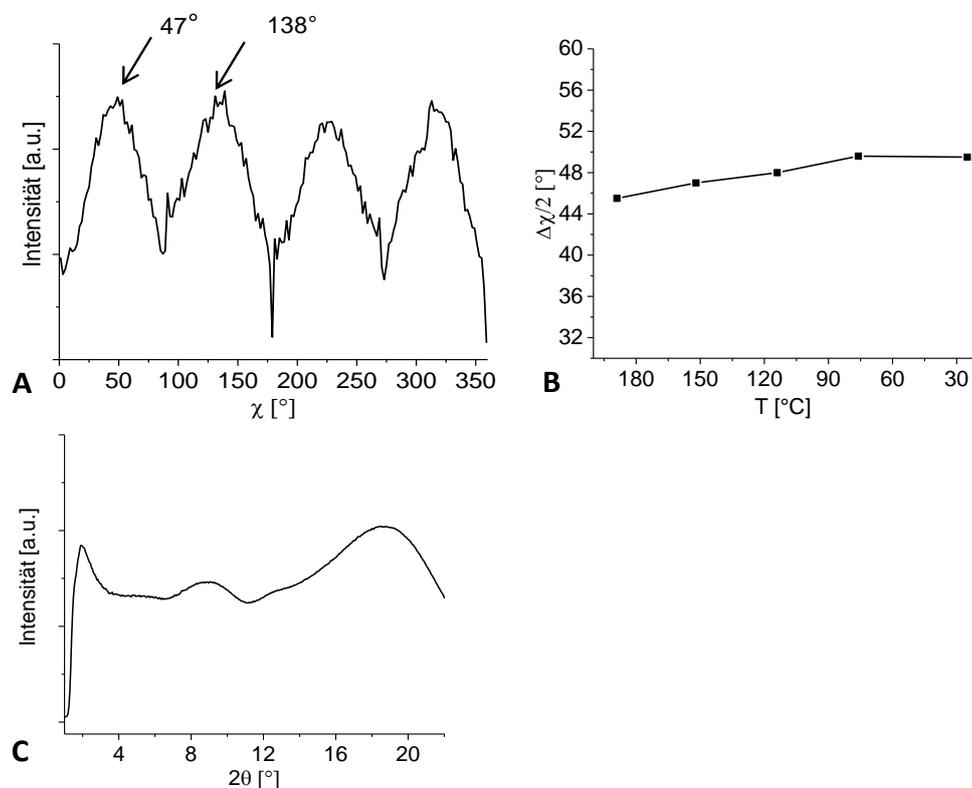


Abb.42: (A) χ -scan über Reflex (i) von $2\theta = 1.3 - 3.6^\circ$ des Diffraktogrammes von **B1** bei 188 °C, (B) Tilt der Moleküle innerhalb der Domäne von 188-25 °C. (C) Integration über die Signale im Klein- und Weitwinkelbereich bei 188 °C.

In Abbildung 43 ist ein mögliches Modell der Anordnung der Moleküle dargestellt. Signal (i) kann der Breite der Schichtebenen in den Domänen zugeordnet werden. Signal (ii) liegt orthogonal zu (i), entspricht einem Abstand von 15.0 Å und somit der Distanz zwischen zwei Mesogenen in transversaler Richtung. Auf dem Äquator bei größeren Winkeln erscheinen die Signale (iii) und (iv), welche einem Abstand von 11.1 bzw. 9.5 Å gleichen. Vermutlich sind die Moleküle gegeneinander um 11.1 Å verschoben, was auch durch mögliche Donor-

Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenarmen Anthrachinon-Kern und der elektronenreichen 2,5-Dialkoxyphenylen-Einheit der Arme erklärt werden kann. Signal (iv) könnte durch den Abstand zweier entgegengesetzter 2,5-Dialkoxyphenylen-Einheiten entstehen. Signal (v) mit 7.1 Å und (vi) mit 5.1 Å konnten bisher keinen offensichtlichen inter- oder intramolekularen Abständen entlang der langen Achse des Moleküls zugeordnet werden. Im Weitwinkelbereich auf dem Meridian, orthogonal zu dem magnetischen Feld, ist Signal (vii) zu erkennen. Mit einer Distanz von 4.6 Å ist es zu groß für π - π -Abstände, welche normalerweise im Bereich von 3.7 Å liegen. Jedoch kann es dem gemittelten Distanz zwischen den lateralen Alkoxyketten sowie der Distanz zwischen den Aromaten zugeordnet werden.¹³⁹

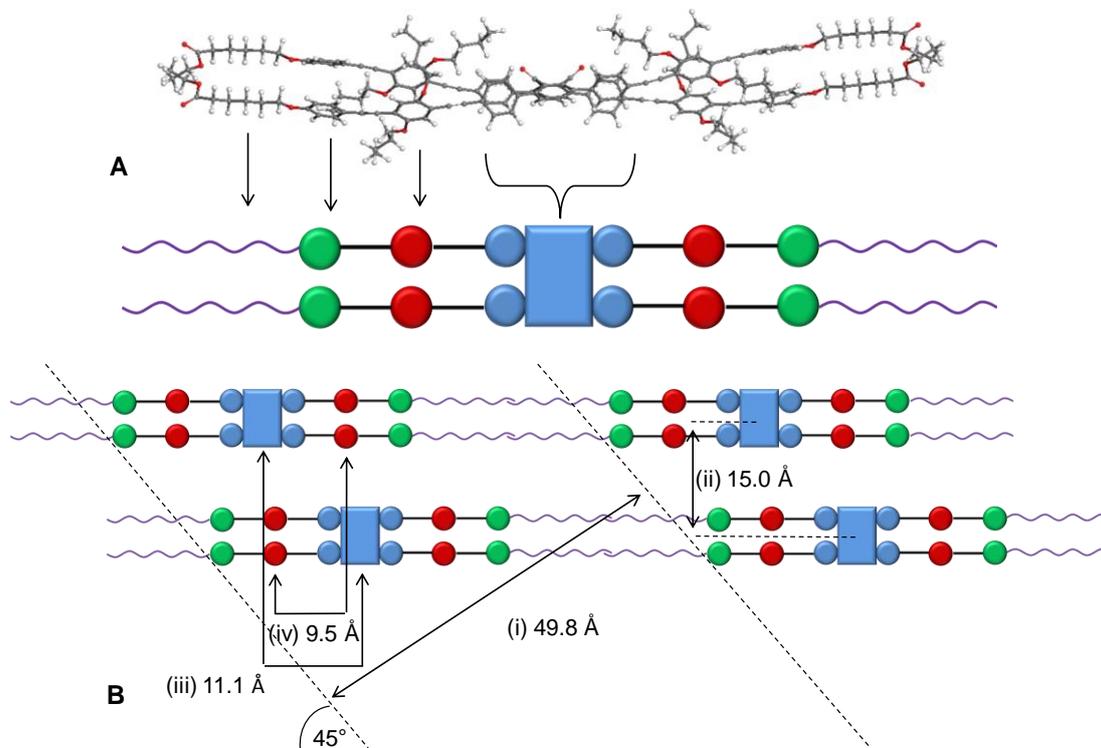


Abb.43: (A) Optimierte Geometrie von **B1** mit Hilfe der semiempirischen PM6-D3H4-Methode. Zu beachten gilt allerdings, dass das Modell nur laterale Butyloxy-Ketten und terminale Hexansäureethylesterketten besitzt. (B) Schematische Darstellung der nematischen Phase bei 188 °C bzw. der nematischen Domäne anhand der ermittelten intermolekularen Abstände aus der Röntgenstreuungsmessung.

Es ist eine Abweichung von 5 ° zwischen dem gemessenen Tilt (45 °) und dem Tilt im Modell (41 °) vorhanden. Die Abweichung erscheint relativ groß, jedoch wird der Tilt im Modell durch die beiden Distanzen (ii) und (iii) bestimmt. Mittels Fehlerfortpflanzung kann ein Fehler von $\pm 6^\circ$ berechnet werden. Prinzipiell ist in diesem Modell und in den beiden

folgenden der nematischen Phase von **B3** und **B4** der Neigungswinkel systematisch kleiner, als der gemessene.

Die Röntgenstreuungsmessung bei parallelem Magnetfeld bestätigt die Ausrichtung der Moleküle entlang des Feldes (Abb. 44B). Vermutlich handelt es sich um zwei Domänen (Abb. 44C,D). Die Signale im Kleinwinkelbereich auf dem Meridian verschwinden fast vollständig, da die Längsachse der Moleküle parallel zur Richtung des Röntgenstrahls liegt und somit die Bragg-Bedingung nicht erfüllt ist. Die Signale auf dem Äquator, welche der Breite zugeordnet werden können, bleiben erhalten (Abb. 44F). Normalerweise sollte dieses Signal auf dem Meridian erscheinen, allerdings muss man bedenken, dass die Domänen auch unterschiedliche 2θ -Winkel haben müssen (Abb. 44D, E).

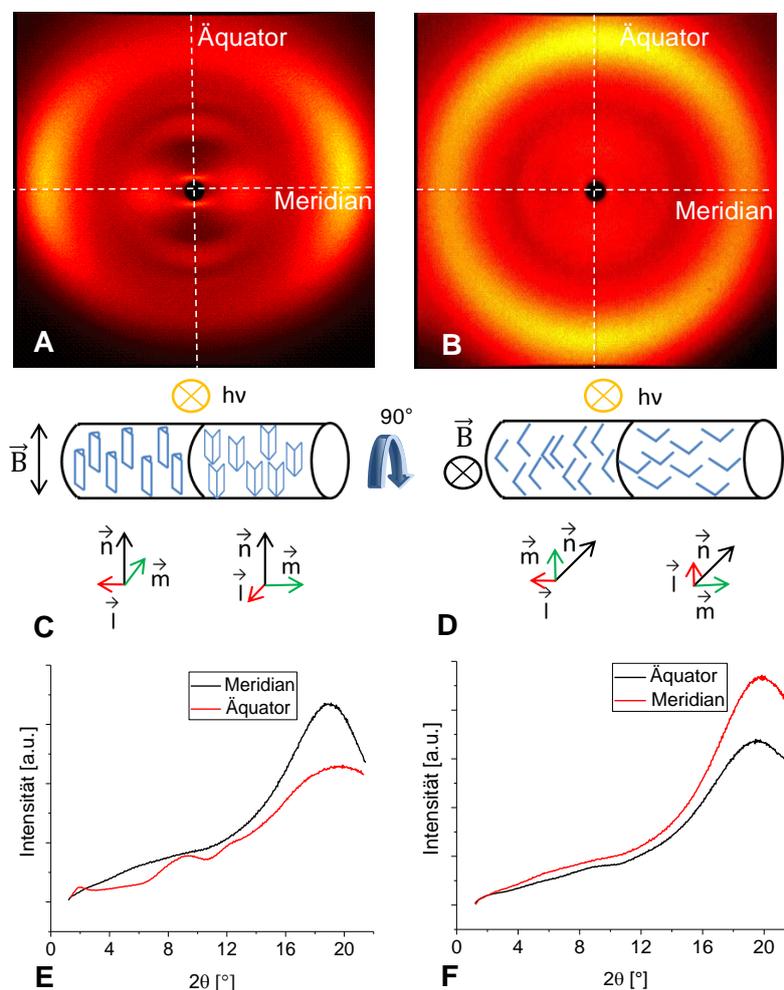


Abb. 44: WAXS-Experiment von **B1**: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor, 190 °C und senkrecht zu \vec{B} , (B) parallel zu \vec{B} , (C) Integration (Sum) der Intensitäten der beiden Diffraktogramme entlang des Äquators, (D) Schema zur Orientierung der Probe während der Messung und die Anordnung der Moleküle bei senkrechtem Magnetfeld und (E) parallelem Magnetfeld.

Das Diffraktogramm der Röntgenstreuungsmessung bei 25 °C zeigt (Abb. 41B), dass die Signale intensiver und weniger diffus werden. Signal (i) verschwindet fast vollständig, die Domänengröße bleibt jedoch gleich. Signal (iii) erscheint bei einem kleineren Winkel und (iv) bei einem größeren, was bedeutet, dass die Moleküle etwas stärker gegeneinander verschoben sind (um zusätzliche 0.5 – 0.7 Å).

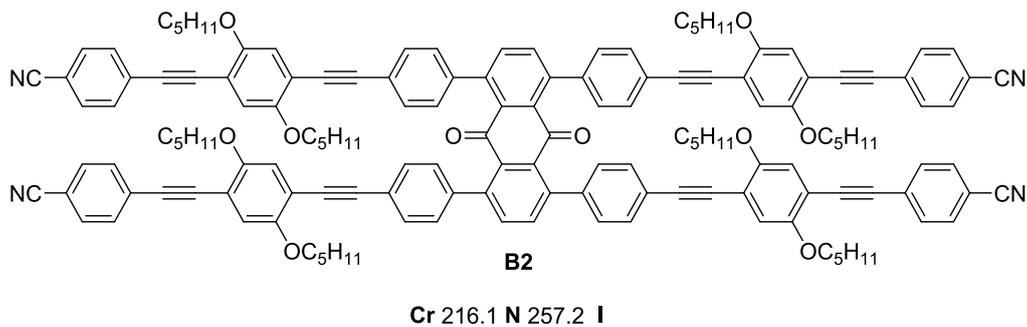


Abb. 45: Molekülstruktur von Mesogen **B2**.

In der DSC-Kurve von Molekül **B2** ist zu erkennen, dass die Substanz erst bei 86 °C beim Abkühlen kristallisiert (Abb. 46A). Der relativ große Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze lässt sich wieder durch die lateralen Alkoxyketten begründen, die eine frühere Kristallisation verhindern. Auch die geringe Kristallisationsenthalpie (3.85 kJ/mol) im Vergleich zur Schmelzenthalpie (24.8 kJ/mol) sowie die kalte Kristallisation bei 97.3 °C deuten auf eine unvollständige Kristallisation hin. Der Klärpunkt ist nur schwer zu erkennen und im Vergleich zu den drei anderen Mesogenen hat die Verbindung die kleinste Übergangsenthalpie (24.8 kJ/mol).

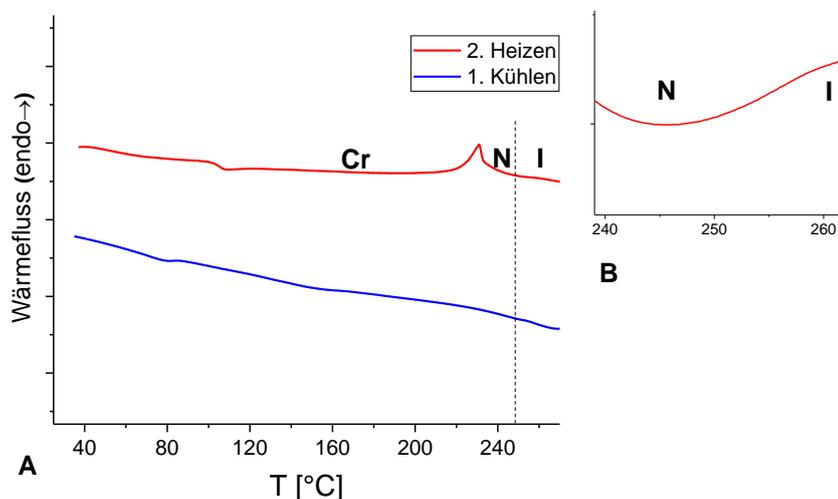


Abb.46: DSC-Messung von **B2**, rot: 2.Heizen, blau: 1. Kühlen.

Die POM-Bilder mit einer Schlierentextur von Molekül **B2** bestätigen die Ergebnisse der DSC-Messung, dass es sich bei der flüssigkristallinen Phase um eine nematische handelt (Abb.47). Eine homöotrope Orientierung konnte nicht erhalten und eine mögliche N_b-Phase des Mesogens konnte nicht untersucht werden. Auch konnte die nematische Phase nicht mittels Röntgenstreuung näher charakterisiert werden, da sich die Substanz nicht im magnetischen Feld orientieren ließ und die Probenmenge zu gering für eine Extrusion war.

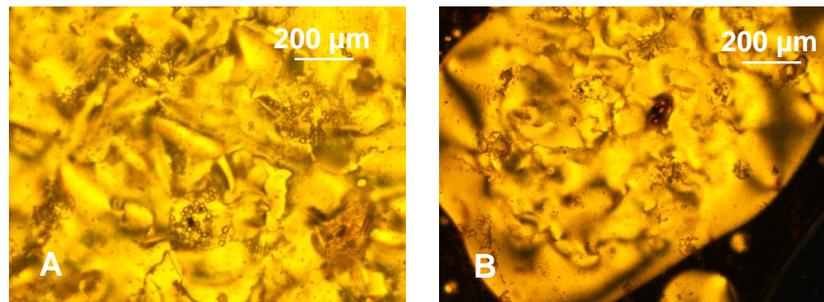


Abb.47: POM-Untersuchung von **B2** bei 226 °C und unterschiedliche Bildausschnitte mit Schlierentextur.

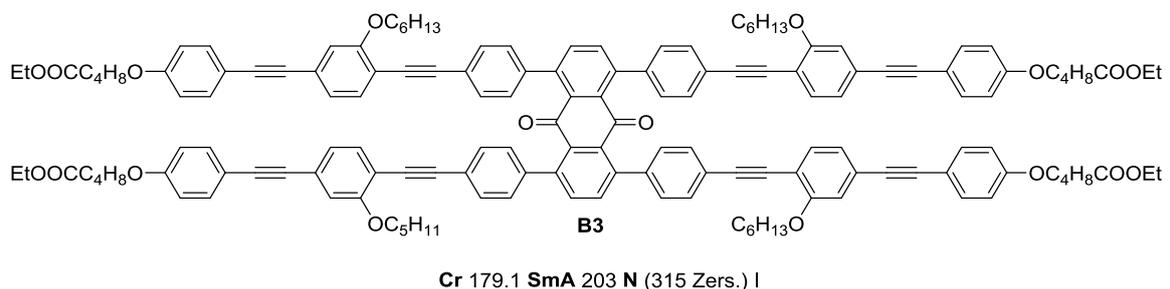


Abb. 48: Molekülstruktur von Mesogen **B3**.

Verbindung **B3** (Abb. 48) besitzt zwei Mesophasen, eine smektisch A und eine nematische. Die beiden Phasen können allerdings nur im POM und durch Röntgenbeugungsuntersuchungen, wie weiter unten beschrieben, genauer bestimmt werden. In der DSC-Kurve ist der Übergang von der SmA in die N-Phase nicht zu erkennen, da es sich um einen Übergang zweiter Ordnung handelt (Abb.49). Dies ist ein typisches Verhalten wenn $T_{NS}/T_{NI} < 0.87$ (hier < 0.64) und wurde von McMillan¹²⁵ vorhergesagt.

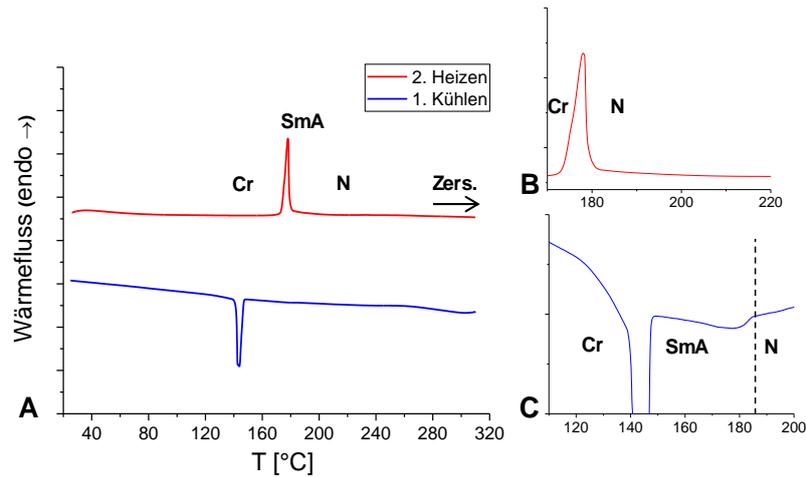


Abb. 49: DSC-Messung von **B3**: (A) rot: 2. Heizen, blau: 1. Kühlen; (B) DSC-Peak der Schmelzenthalpie der SmA- und N-Phase; (C) Ausschnitt aus DSC-Messung: Übergang beim 1. Kühlen von N- in die SmA-Phase.

Wie bereits oben beschrieben, lassen sich die beiden Mesophasen gut mittels POM-Untersuchungen charakterisieren (Abb. 50). Die SmA-Phase ist eindeutig anhand der Fächerstruktur und den Brownschen Bewegungen und die nematische Phase durch ihre Marmorstruktur zu erkennen. Leider gelang es auch hier nicht die Probe homöotrop zu orientieren, um ein mögliches biaxiales Verhalten zu untersuchen, da sich die Substanz zersetzt (315 °C) bevor sie in die isotrope Phase übergeht.

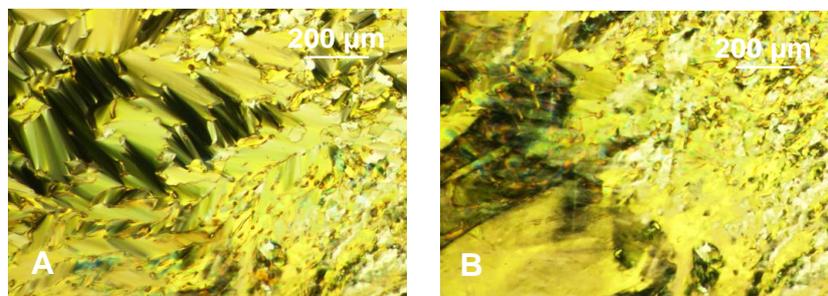


Abb. 50: POM-Untersuchung von **B3**, (A) Fächerstruktur der SmA-Phase bei 202°C und (B) Marmorstruktur der N-Phase bei 203 °C.

Die SmA-Phase und die nematische Phase konnten mittels Röntgenstrukturanalyse im Magnetfeld (Stärke: ≈ 1 T) bestätigt werden. In Tabelle 4 sind die gemessenen Abstände der SmA-Phase zusammengefasst. Das Diffraktogramm der lamellaren Phase zeigt drei Reflex-Paare (Abb. 51A). Der 001-Peak, der in einer lamellaren Phase den Abstand zwischen den Schichtebenen angibt, entspricht einer Distanz von 35.3 Å. Der Abstand ist um 22.8 Å kleiner als die Moleküllänge mit 58.1 Å. Diese Diskrepanz kann nur mit einer verfingerter SmA-

Phase erklärt werden. In der Literatur sind Mesogene bekannt, die in der smektischen Phase durch das Ineinandergreifen ihrer endständigen Alkylketten eine SmA-Phase bilden.^{140,141} Dies ermöglicht eine bessere Wechselwirkung von Aromaten und Alkylketten benachbarter Moleküle.

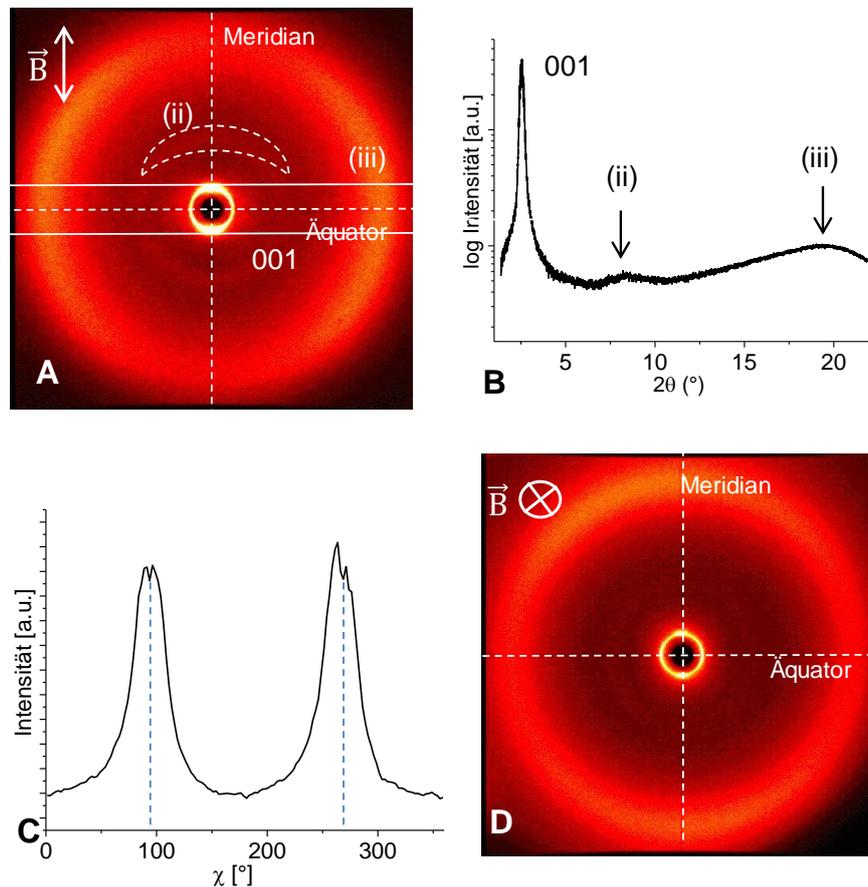


Abb. 51: Röntgenstreuungsmessung von **B3** bei 189 °C in der SmA-Phase: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor und senkrecht zu \vec{B} , (B) Integration der Intensität entlang des Meridians, (C) χ -scan des 001-Reflexes bei 189 °C zwischen $2\theta = 1.1 - 3.4^\circ$, die Einkerbungen entlang der blau-gestrichelten Linien sind durch die Beamstopaufhängung entstanden. (D) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand und parallel zu \vec{B} .

Tabelle 4: Messdaten der Röntgenbeugung von **B3** in der SmA-Phase, d sind die Netzebenenabstände und der Quotient ξ/d beschreibt die Anzahl der korrelierten Moleküle.

SmA T (°C)	hkl 001 d(i) [Å] (ξ/d)	d(ii) [Å]	d(iii) [Å] (ξ/d)
189	35.3 (5.6)	10.5	4.4 (5.0)

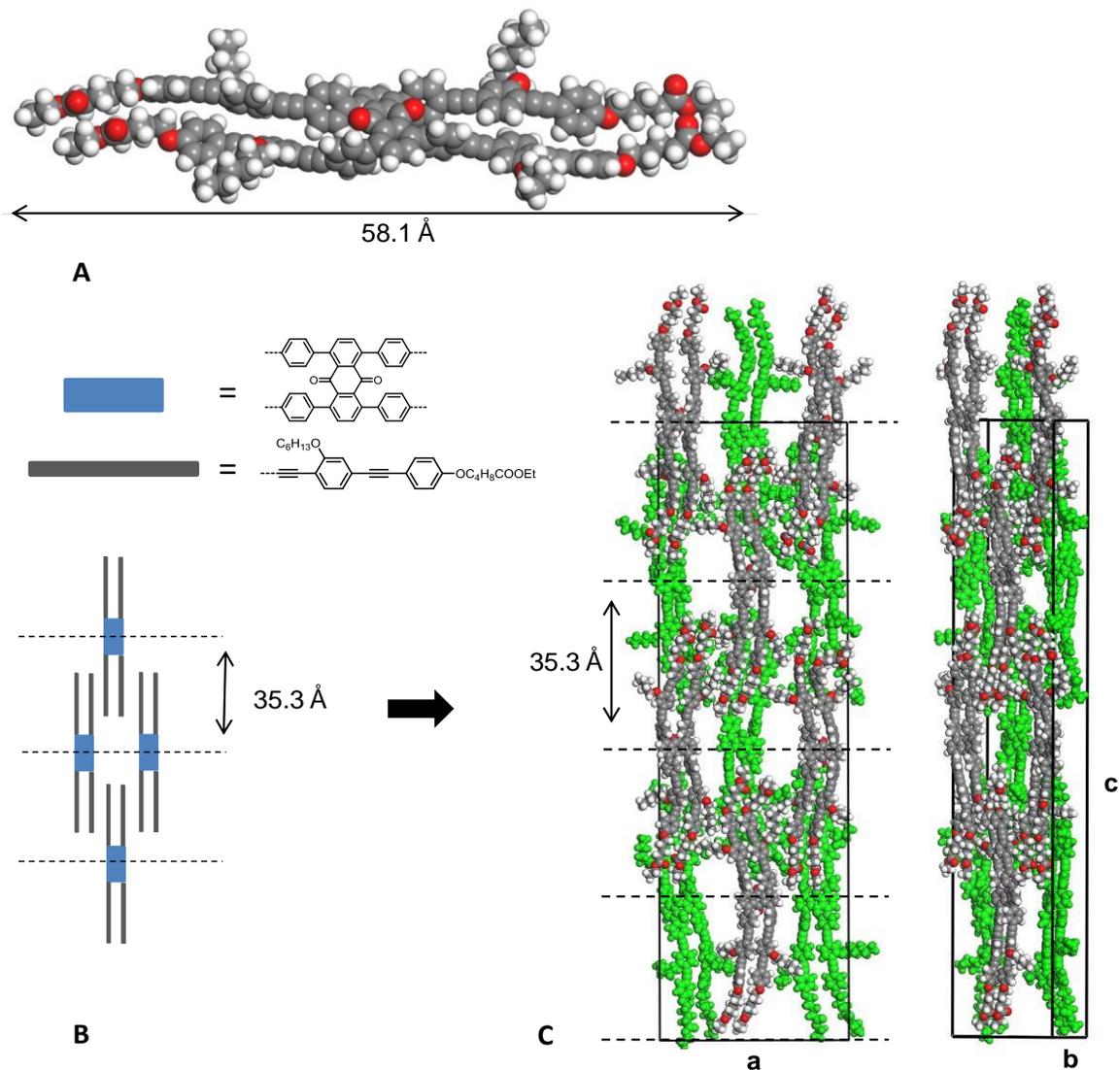


Abb. 52: (A) mit Hilfe von Materials Studio 2017 geometrieoptimierte Struktur von **B3**, einzelnes Molekül aus (B) schematische Darstellung der SmA-Phase, (C) geometrieoptimierter Supercelle mit zwei Ebenen (grün und elementfarben) der SmA-Phase und vier Schichten mit den Zellparametern $a = 42 \text{ \AA}$, $b = 9 \text{ \AA}$, $c = 4d = 140 \text{ \AA}$. Es wurde das Modul Forcite Plus mit dem Kraftfeld COMPASS verwendet.

Auf Basis der vorliegenden Daten wurde ein Modell der smektischen Phase mit Hilfe von Materials Studio erstellt. Eine geometrieoptimierte Supercelle mit zwölf symmetrisch dachförmigen Molekülen, zwei Ebenen und vier Schichten zeigt Abb. 52C. Zunächst wird deutlich, dass die symmetrischen H-förmigen Mesogene ihre Konformation ändern und verzerrte bzw. verdrillte Strukturen ähnlich der berechneten von **B1** ausbilden (Abb. 52A). Außerdem kann man erkennen, dass die Aromaten der Armbausteine von den lateralen bzw. terminalen Alkylketten der benachbarten Moleküle umgeben sind und so der Raum an dieser Stelle gefüllt werden kann. Der freie Raum zwischen den Kernen auf Höhe der Schichtebenen wird vermutlich durch die Rotationsbewegungen der Moleküle gefüllt, da es

sich noch um eine SmA-Phase handelt, wäre die Viskosität dafür gering genug. Der sehr schwache, diffuse Reflex (ii), der einem Abstand von 10.5 Å entspricht und ebenfalls auf dem Meridian liegt, kommt vermutlich durch den Abstand der lateralen Ketten innerhalb einer Schicht zustande. Reflex (iii) mit einer Distanz von 4.4 Å entspricht wieder dem gemittelten Abstand zwischen den lateralen Alkoxyketten sowie der Distanz zwischen den Aromaten. Die Anzahl der korrelierten Moleküle entlang der Längsachse mit sechs Molekülen liegt im typischen Bereich einer SmA-Phase. Der χ -scan über Reflex (i) lässt keine Neigung der Moleküle erkennen, was ebenfalls eine SmC-Phase ausschließt (Abb. 51C). Bei der Messung parallel zum Magnetfeld ist der 001-Peak viel weniger intensiv, dennoch sollte er idealerweise verschwunden sein, da die Messung orthogonal zu den Schichten erfolgt (Abb. 51D). Dass er trotzdem vorhanden ist deutet auf Unordnung in der smektischen Schicht oder Ondulation der Schichten hin.

In Abbildung 53 ist das Diffraktogramm der Phase bei 208 °C dargestellt. Die diffusen Streusignale im Kleinwinkelbereich bestätigen den nematischen Charakter. Es sind vier verschiedene diffuse Maxima zu erkennen, die in Tabelle 5 den entsprechenden Abständen zugeordnet wurden.

Tabelle 4: Messdaten der Röntgenstreuung von **B3** in der SmA -Phase, d sind die Netzebenenabstände und der Quotient ξ/d beschreibt die Anzahl der korrelierten Moleküle.

N	T (°C)	d(iv) [Å] (ξ/d)	d(v) [Å]	d(vi) [Å] (ξ/d)	d(vii) [Å] (ξ/d)
	208	42.2 (2.1)	10.5 (4.1)	6.9 (2.9)	4.8 (3.9)

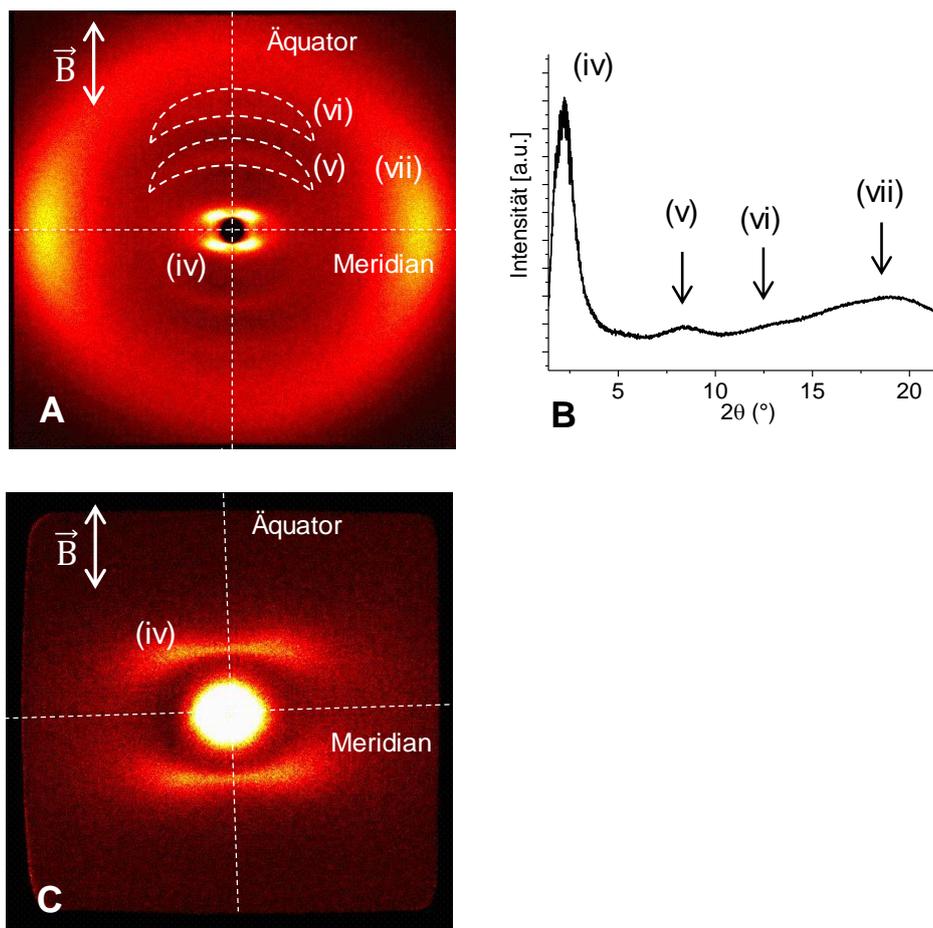


Abb. 53: Röntgenstreuungsmessung von **B3** bei 208 °C in der N-Phase: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor und senkrecht zu \vec{B} , (B) Integration der Intensität entlang des Äquators, (C) Diffraktogramm bei 67 cm Abstand und 208 °C und senkrecht zu \vec{B}

Signalgruppe (iv) besteht aus einer Gruppe von vier Maxima. Die Aufspaltung in ein Set von vier Signalen deutet auf SmC-artige Cluster hin. Der χ -scan offenbart einen Tilt der Moleküle innerhalb des Clusters von 50° über den gesamten Temperaturbereich der Phase (Abb 54A). Jedoch ist für cybotaktische SmC-Cluster der Unterschied der Intensitäten der Streumaxima (iv) im Kleinwinkelbereich im Vergleich zu (vii) im Weitwinkelbereich nur gering (Faktor 2, Abb. 54B), laut de Vries müsste er sehr groß sein ($I_s \gg I_w$).^{133,134} Bei Tschierske handelt es sich bei einem ähnlichen Intensitätsverhältnis ebenfalls nicht um cybotaktische Cluster.¹³⁵ Auch die Größe des Clusters liegt nur bei zwei Molekülschichten in longitudinalen Richtung und vier in transversaler. Zusätzlich bleibt die Korrelation der Moleküle und damit die Clustergröße über den gemessenen Temperaturbereich von 203°C - 228 °C nahezu konstant, nur in transversaler Richtung ist ein leichter Anstieg zu beobachten, welcher jedoch vernachlässigbar gering ist (Abb. 54C). Der Neigungswinkel der Moleküle innerhalb der

Cluster bleibt ebenfalls konstant (Abb. 54D). Diese drei Faktoren sprechen gegen cybotaktische Cluster.¹³⁰ Es handelt sich vermutlich um normale nematische Cluster bzw. Domänen, die ähnlich wie bei **B1** durch die Ausrichtung im magnetischen Feld entstehen.

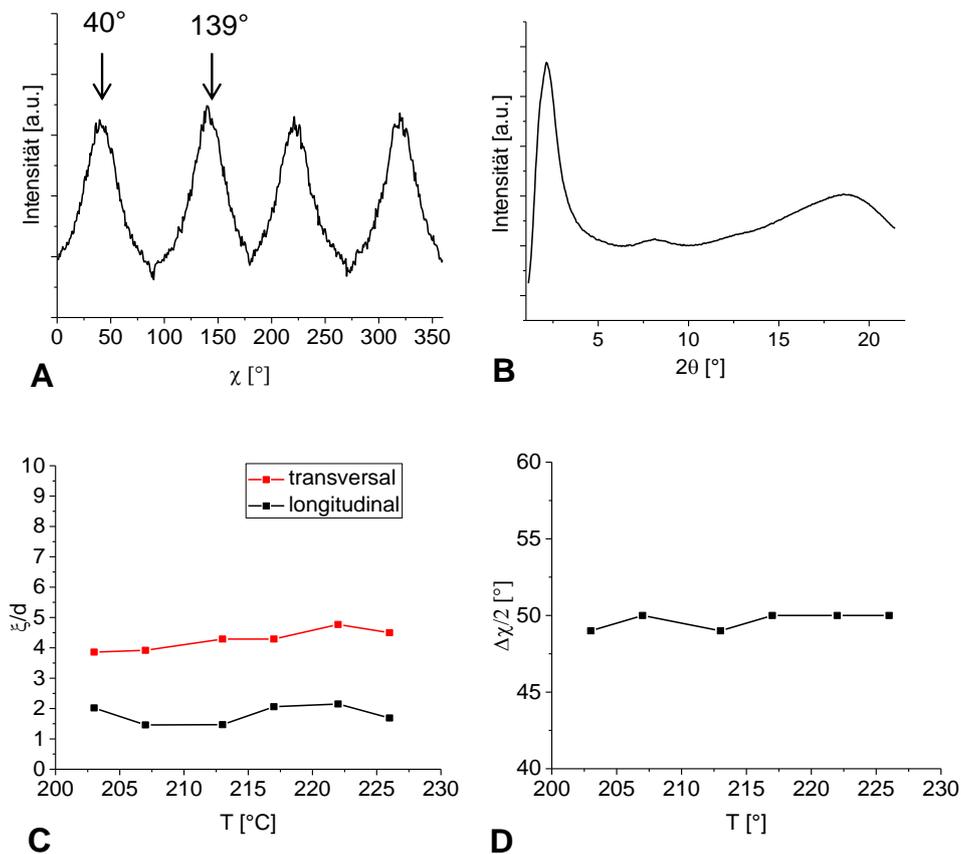


Abb. 54: (A) χ -scan von Signal (iv) zwischen $2\theta = 1.3 - 3.1^\circ$, (B) Integration über die Signale im Klein- und Weitwinkelbereich bei 208°C in der nematischen Phase, (C) Korrelation der Moleküle in transversaler und longitudinaler Richtung von 203°C - 228°C , berechnet aus der Korrelationslänge ξ (D) Tilt der Moleküle innerhalb des nematischen Clusters von 203°C - 228°C .

In Abbildung 55 ist ein mögliches Modell der Anordnung der Moleküle dargestellt. Signal (iv) entspricht einem Abstand von 42.2 \AA . Dies ist vermutlich die Distanz zwischen den Schichtebenen. Ebenfalls auf dem Äquator liegt Signal (v), mit einer entsprechenden Distanz von 10.5 \AA . Die Moleküle sind um diesen Wert gegeneinander verschoben, wodurch es zur Ausbildung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen kommen kann. Für Signal (vi) mit einer Distanz von 6.9 \AA kann keine periodische Struktur innerhalb des Modells gefunden werden. Signal (vii) mit 4.8 \AA ist wieder auf den gemittelten Abstand zwischen den lateralen Alkoxyketten sowie dem Abstand zwischen den Aromaten zurückzuführen. Der Abstand zwischen den Molekülen in transversaler Richtung ist kleiner als im Vergleich zu **B1**, da nur

eine laterale Kette pro Arm vorhanden ist. Vermutlich liegt er bei 10 \AA , dem Mindestabstand. Der Tilt ist bei diesem Abstand mit 47° dem gemessenen (50°) am nächsten.

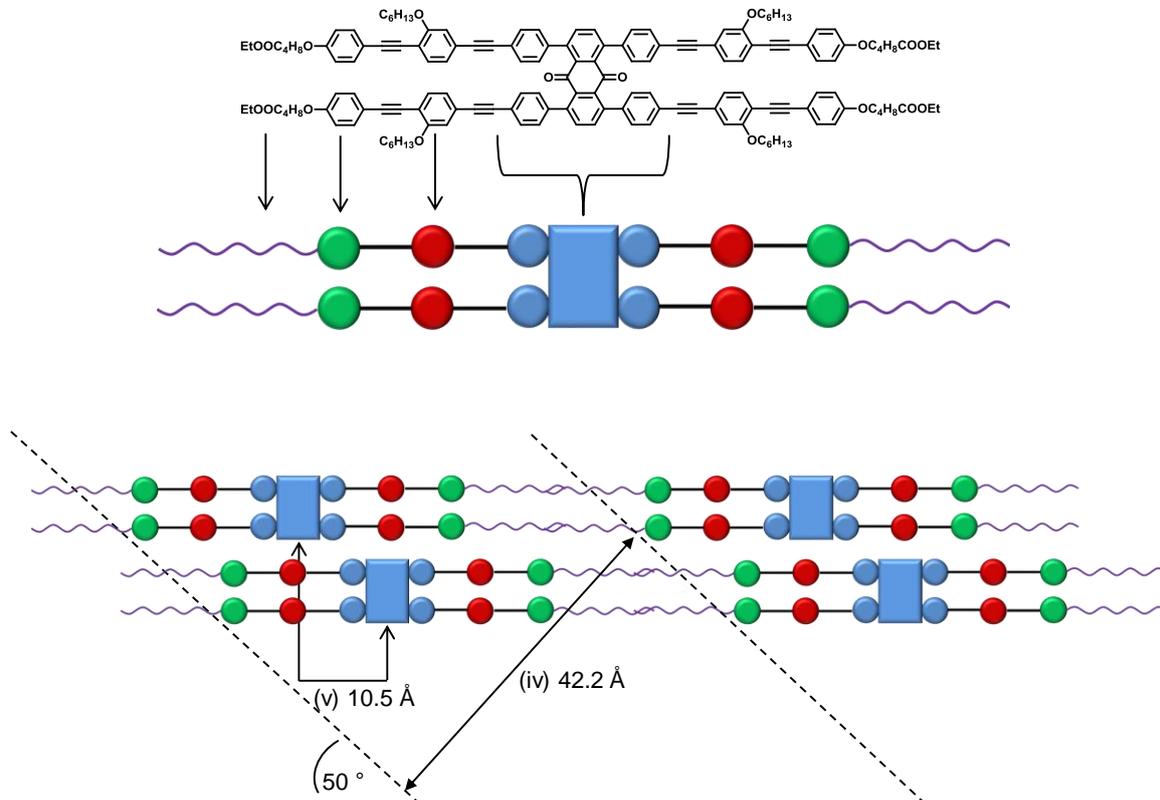


Abb. 55: Modell der N-Phase von **B3** auf Grundlage der Röntgenstreuungsmessungen.

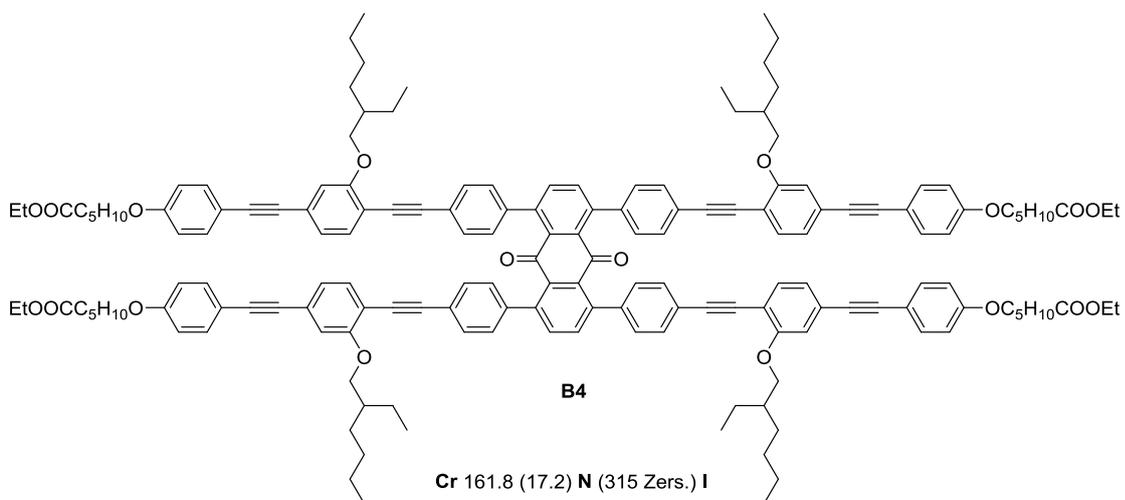


Abb. 56: Molekülstruktur von **B4**.

In Abbildung 57 ist die DSC-Kurve von Verbindung **B4** (Abb. 56) dargestellt. Das Mesogen kristallisiert bei 73.5 °C, wogegen der Schmelzpunkt bei 161.8 °C liegt. Es bildet sich über einen großen Temperaturbereich eine unterkühlte Schmelze aus. Die geringere Kristallisationsenthalpie von 7.93 kJ/mol im Vergleich zur Schmelzenthalpie (17.2 kJ/mol) deutet auf eine unvollständige Kristallisation hin. Beim Heizen entsteht sehr langsam zunächst eine andere Kristallphase (Cr_1), die bei 119 °C schmilzt und gleich wieder rekristallisiert (negativer Ausschlag) zu Cr_2 , die wiederum bei 156 °C schmilzt und in die N-Phase übergeht.

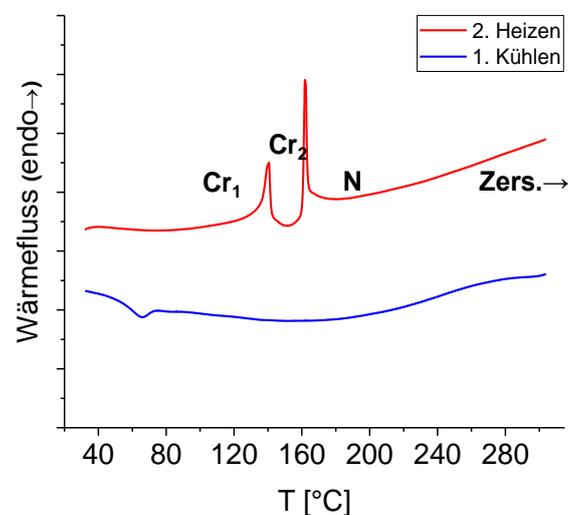


Abb. 57: DSC-Kurve von **B4**: rot: 2.Heizen, blau: 1. Kühlen;

Im Vergleich zu **B3** bildet sich weder eine enantiotrope noch eine monotrope lamellare Phase aus, was durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen belegt wurde. Die Marmortextur und die geringe Viskosität sind charakteristisch für die nematische Phase (Abb. 58). Da die Substanz sich zersetzt bevor sie in die isotrope Phase übergeht, konnte die Probe nicht homöotrop orientiert werden.

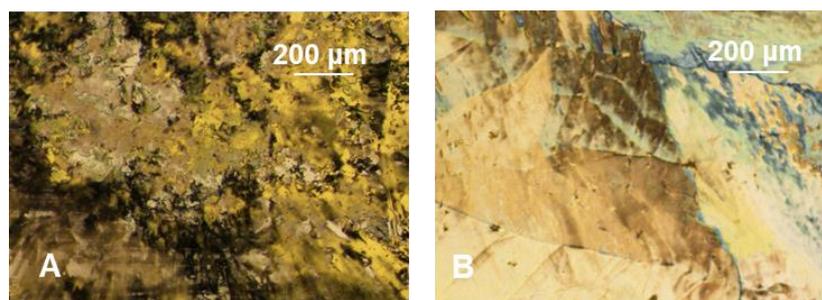


Abb. 58: POM-Untersuchung von **B4**: Marmortextur (A) bei 218 °C und (B) bei 210 °C.

Die Ergebnisse der Röntgenstreuungsmessung sind in Abbildung 59 und Tabelle 6 dargestellt. Es sind vier Maxima bei verschiedenen Winkeln zu erkennen. Die Mesophase ist aufgrund des diffusen Signals (i) im Kleinwinkelbereich vermutlich nematisch (Abb. 59A).

Tabelle 6: Messdaten der Röntgenstreuung von **B4**, d sind die Netzebenenabstände und ξ/d beschreibt die Anzahl der korrelierten Moleküle.

T (°C)	d(i) [Å] (ξ/d)	d(ii) [Å]	d(iii) [Å]	d(iv) [Å] (ξ/d)
208	47.7 (1.8)	10.4	6.8	4.5 (4.4)

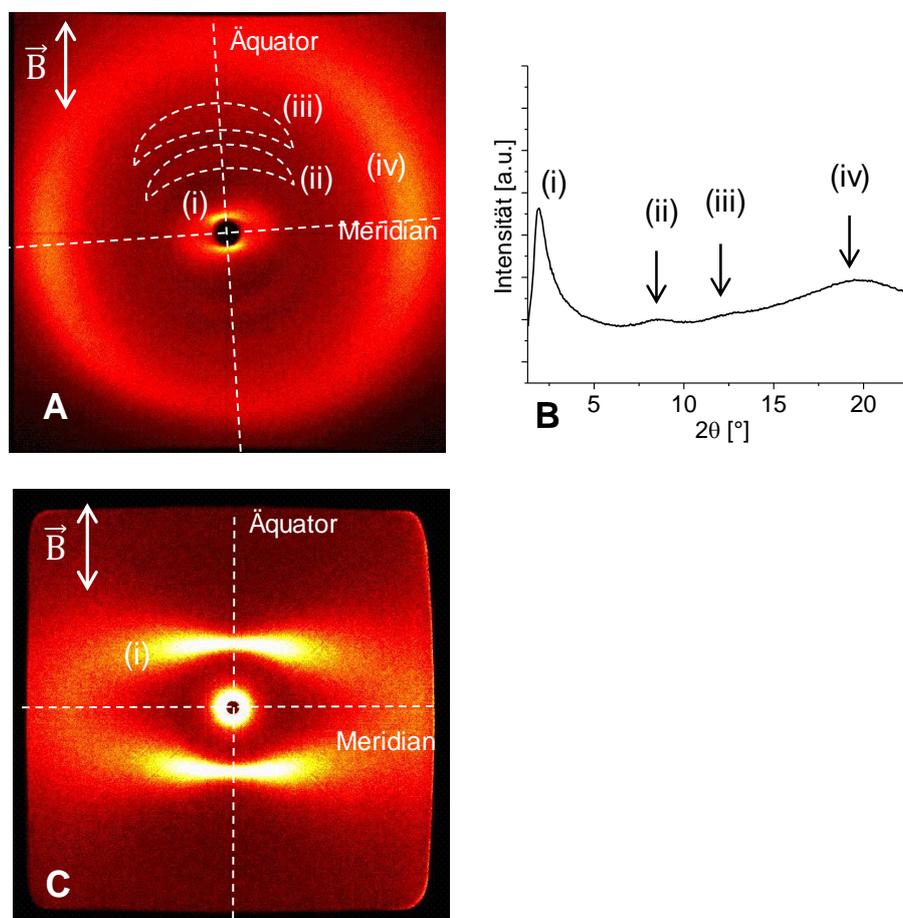


Abb. 59: Röntgenstreuungsmessung von **B4** bei 208 °C in der N-Phase: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor und senkrecht zu \vec{B} , (B) Integration der Intensität entlang des Äquators, (C) χ -scan von Reflex ($2\theta = 1.5 - 3.0^\circ$) (i), (D) Diffraktogramm bei 67 cm Abstand und 208 °C und senkrecht zu \vec{B} , (E) Korrelation der Moleküle in transversaler und longitudinaler Richtung von 189°C-217°C, (F) Tilt der Moleküle innerhalb der nematischen Domäne von 189°C-217°C.

Das Diffraktogramm bei 67 cm Abstand zum Detektor zeigt zudem, dass (i) nur aus einem Signal besteht (Abb. 59C). Die vier Maxima in diesem Signal lassen auch hier auf SmC-artige

Cluster schließen. Dennoch handelt es sich, wie bei **B1** und **B3**, nicht um cybotaktische Cluster sondern normale nematische Domänen, da die Intensität im Vergleich zu Reflex (iv) auf dem Meridian nicht wesentlich größer ist (Faktor 1.3) (Abb. 60B). Die Korrelation der Moleküle ist relativ klein und bleibt konstant im untersuchten Temperaturbereich von 189°C - 215°C (Abb. 60C). Zusätzlich ändert sich der Tilt innerhalb der gemessenen Temperaturen ebenfalls nicht (Abb.: 60D). Die Domänen sind mit ungefähr zwei Molekülschichten in longitudinaler Richtung und vier in transversaler ähnlich groß ist wie bei **B3**.

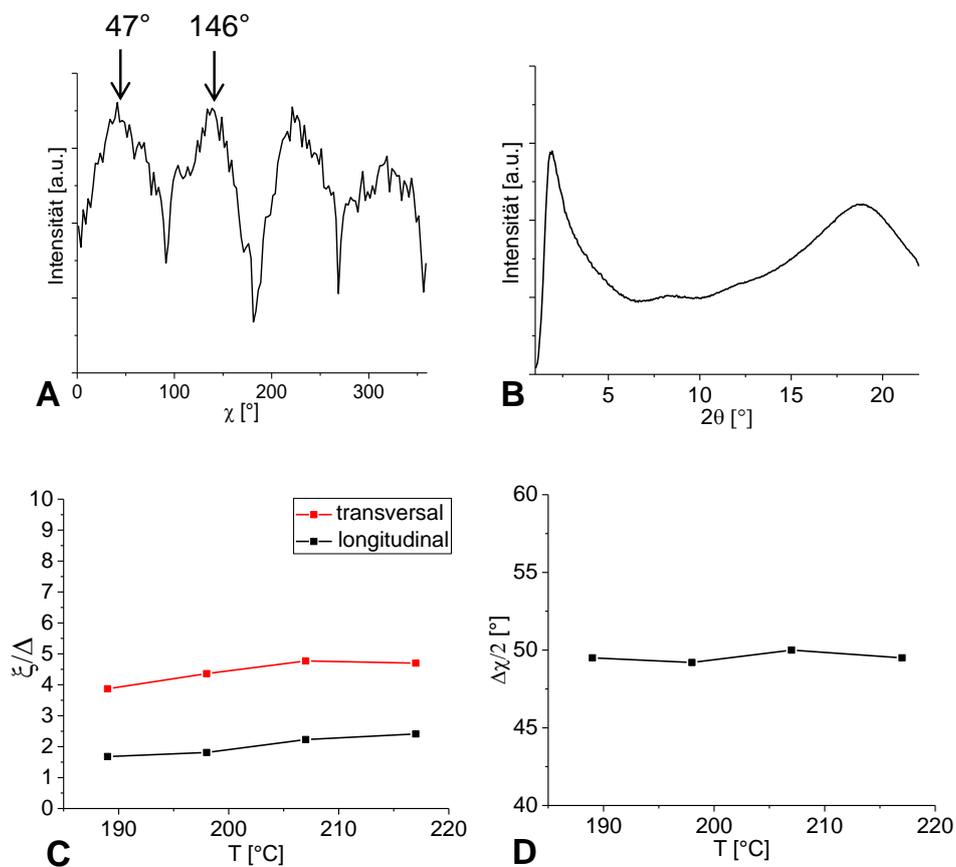


Abb. 60: (A) χ -scan von Signal (iv) zwischen $2\theta = 1.2 - 3.1^\circ$, (B) Integration über die Signale im Klein- und Weitwinkelbereich bei 208 °C (C) Korrelation der Moleküle in transversaler und longitudinaler Richtung von 189 °C-217 °C, (D) Tilt der Moleküle innerhalb der nematischen Domäne von 189 °C-217 °C.

Mit Hilfe der ermittelten Abstände wurde ein Modell erstellt (Abb. 61). So entspricht Signalgruppe (i) mit 47.7 Å dem Abstand zwischen zwei Schichtebenen. Signal (ii) mit 10.4 Å kann dem Abstand zu den Nachbarmolekülen zugeordnet werden, die um diesen Wert in longitudinaler Richtung zueinander verschoben sind. Dieses Signal ist ebenfalls im Diffraktogramm von Mesogen **B3** mit dem nahezu identischen Abstand (10.5 Å) und bei **B1**

mit 0.7 \AA Unterschied (11.1 \AA) wiederzufinden. Bei dieser Distanz kann, wie bereits bei der Diskussion zu **B1** erwähnt, eine günstige Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Anthrachinon-Kern und der elektronenreichen einfach bzw. zweifach substituierten Phyleneinheit stattfinden. Der Unterschied zu **B1** ist vermutlich auf sterische Gründe, wegen der unterschiedlichen Anzahl an lateralen Ketten, zurückzuführen. Signal (iii) entspricht einer Distanz von 6.8 \AA und kann ähnlich wie bei **B3** keiner periodischen Struktur zugeordnet werden. Signalgruppe (iv) gleicht mit der Distanz von 4.5 \AA dem gemittelten Abstand zwischen den lateralen Alkoxyketten und der Distanz zwischen den Aromaten. Der Abstand zwischen den Molekülen in transversaler Richtung ist vermutlich etwas größer als bei **B3** (11.1 \AA), da bei gleichem Abstand die Lücke zwischen den terminalen Ketten benachbarter Moleküle in longitudinaler Richtung zu groß wäre. Das Modell hat einen Tilt von 43° und weist somit eine Abweichung von 8° zu dem gemessenen (51°) auf.

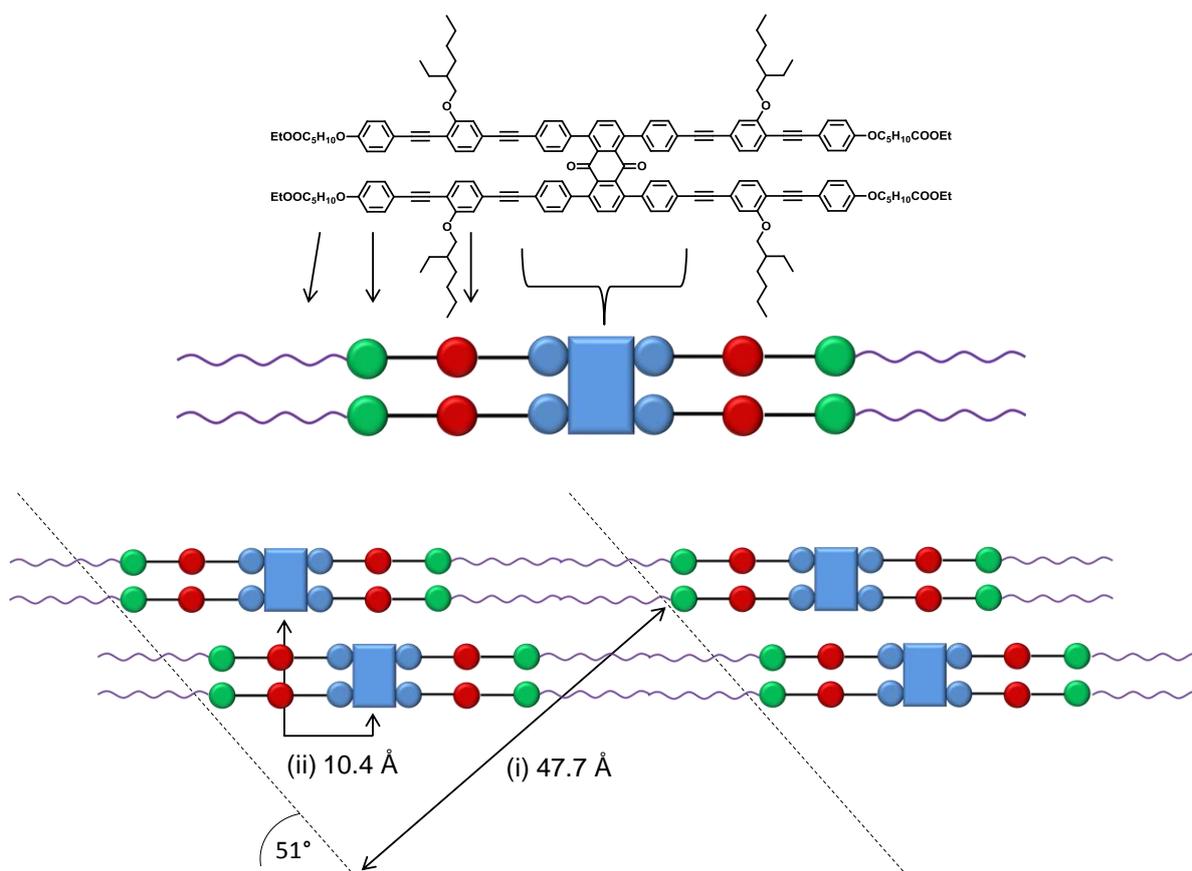


Abb. 61: Modell der nematischen Phase von **B4** auf Grundlage der Röntgenbeugungsmessungen.

Die Röntgenstreuungsmessung bei parallelem Magnetfeld bestätigt die Ausrichtung der Moleküle entlang des Feldes (Abb. 62B). Die Signale im Kleinwinkelbereich auf dem Meridian

verschwinden vollständig, da die lange Molekülachse parallel zur Richtung des Röntgenstrahls liegt und somit die Bragg-Bedingung nicht erfüllt ist. Die Signale auf dem Halo sind ebenfalls verschwunden, was durch einen χ -scan bestätigt werden kann (Abb. 62C). Es liegt keinerlei Vorzugsorientierung vor, die einzelnen biaxialen Domänen bzw. Aggregate sind isotrop verteilt.

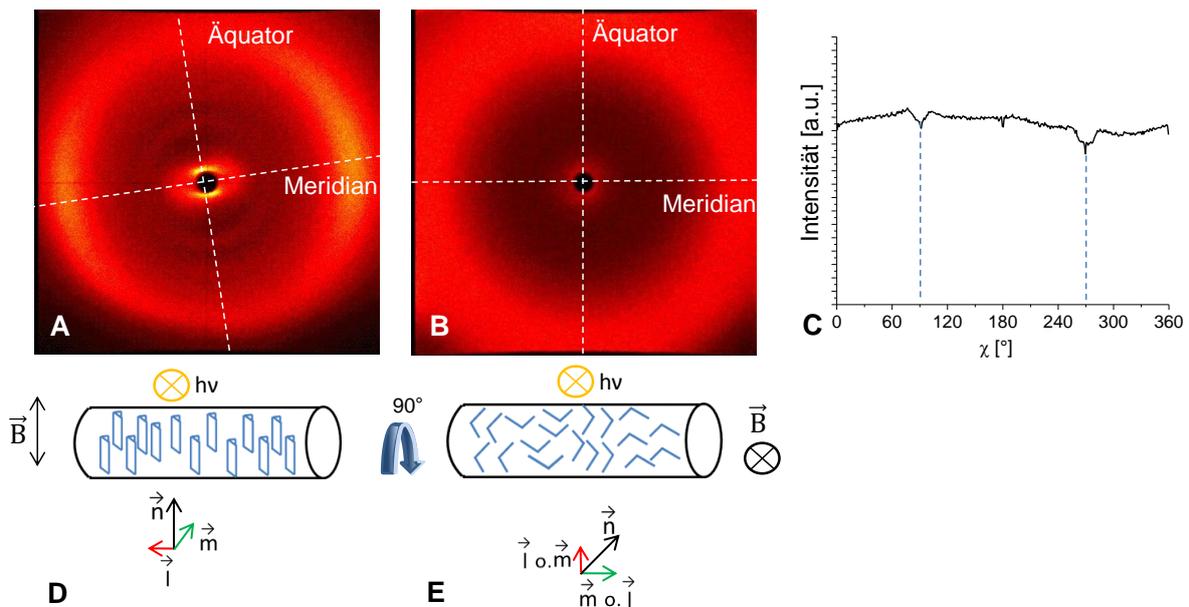


Abb. 62: Röntgenstreuungsmessung von **B4**: (A) Diffraktogramm bei 13 cm Abstand zum Detektor, 190 °C und senkrecht zu \vec{B} , (B) parallel zu \vec{B} , (C) χ -scan des Diffraktogramms von B entlang des Halos ($2\theta = 18 - 22^\circ$), die Einkerbungen entlang der blau-gestrichelten Linien sind durch die Beamstopaufhängung entstanden (D) Schema zur Orientierung der Probe während der Messung und die Anordnung der Moleküle bei senkrechtem Magnetfeld und (E) parallelem Magnetfeld.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die H-förmigen Moleküle eine breite nematische Mesophase mit biaxialen nematischen Domänen bilden, die eine SmC-artige Struktur aufweisen. Jedoch handelt es sich aufgrund der geringen Clustergröße nicht um cybotaktische SmC-Cluster. Vergleichen kann man die brettförmigen Moleküle mit dem literaturbekannten Molekül \mathbf{G}^{28} (Abb. 63). Dessen Derivate bilden ebenfalls nematische Cluster bzw. Domänen mit einer SmC-artigen Struktur, eine N_b -Phase konnte bisher noch nicht bestätigt werden. Verglichen mit den Systemen in dieser Arbeit liegen die Schmelzpunkte der beiden Derivate \mathbf{G} ($n = 8, 10$) mit 162.1 °C bzw. 149.9 im Bereich der Schmelzpunkte von **B3** und **B4** jedoch ist das Mesophasenintervall mit $\Delta T \leq 41$ deutlich

kleiner (**Cr** 162.1 **N** 197.9 **I** bei $n = 8$, **Cr** 149.9 **N** 190.9 **I** bei $n = 10$) verglichen mit **B3** und **B4** ($\Delta T \leq 150$ °C).

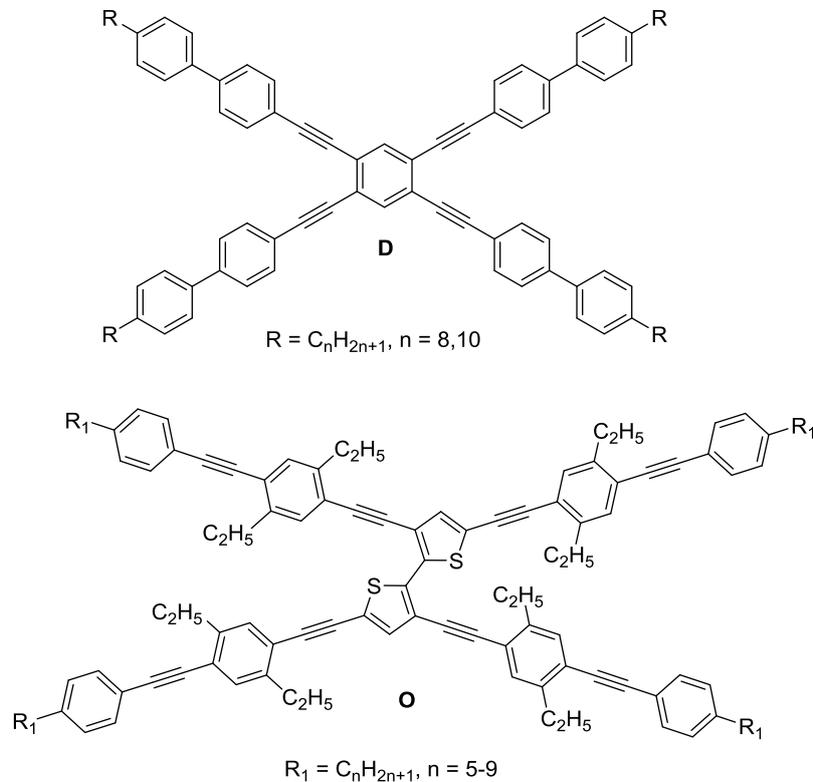


Abb. 63: Molekülstruktur der brettförmigen Moleküle **D** und **O**.

Des Weiteren konnten Yatabe et al. ein ähnliches System H-förmiger Mesogene zu denen hier vorgestellten synthetisieren (Abb. 63, Struktur **O**).¹⁴² Die Armstruktur ist sehr ähnlich, sie besteht ebenfalls aus einem Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst, als terminale Ketten werden allerdings nur Alkyloxy-Ketten verwendet und die lateralen Ketten sind kürzer (Ethinyl-Ketten). Bei dem Kern handelt es sich um einen flexiblen Dithiophen-Kern. Die Schmelzpunkte liegen im Bereich von **B1**, es bilden sich auch nematische Phasen aus, der Mesophasen-Bereich ist aber deutlich kleiner (6 – 50 °C). Ob auch hier nematische Cluster bzw. eine N_b -Phase entsteht, wurde nicht geklärt.

Zusätzlich wurden die thermotropen Eigenschaften von Mesogen **B5** untersucht (Abb. 64). Es hat den gleichen Kern wie die zuvor beschriebenen H-förmigen Moleküle aber nur Octyloxyketten als Arme. Dadurch ergibt sich ein anderes Mesophasenverhalten. Die DSC-, POM- sowie Röntgenbeugungsmessungen lassen auf eine SmA-Phase schließen. Außerdem hat die Untersuchung der Substanz mit Hilfe von FSFs (eng. Abkürzung: Free standing

smectic films) Hinweise auf biaxiales Verhalten gezeigt. Dabei handelt es sich um seifenähnliche Filme smektischer Mesogene, die nur mehrere Molekülschichten dünn sein können aber mit einer lateralen Ausbreitung in Millimeter Größe. SmA- und SmC-Phasen können aufgrund des Fehlens einer Positionsfernordnung innerhalb der Schichten als zweidimensionale isotrope (SmA) bzw. anisotrope Flüssigkeiten (SmC) betrachtet werden.¹⁴³

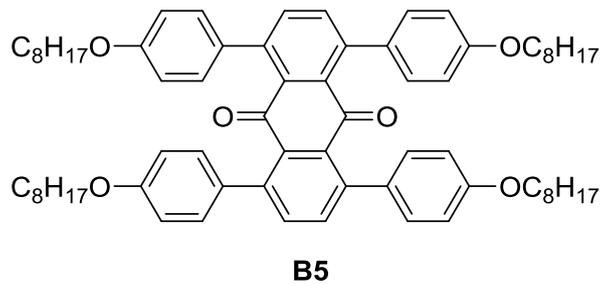


Abb. 64 : Molekülstruktur von **B5**.

Die DSC-Kurve ist in Abbildung 65 und die entsprechenden Messwerte in Tabelle 7 dargestellt. Die Enthalpie beim Übergang in die isotrope Phase ist mit 5.3 kJ/mol charakteristisch für lamellare Phasen. Die Hysterese beim Schmelz- und Kristallisationsvorgang beträgt lediglich 13 °C. Die annähernd identischen Übergangsenthalpien (beim Heizen 49.5 kJ/mol, beim Kühlen 48.7 kJ/mol) und scharf definierten Onsets zeigen eine schnelle und vollständige Phasenumwandlung an.

Tabelle 7: DSC-Daten von **B5**

Molekül	Heizrate 10 K/min; Onset [°C]/ ΔH (kJ/mol)
B5	Cr 187.3 (49.5) SmA_B 208 ^[a] SmA 225.8 (5.3) I

[a] Wert bestimmt mittels FSF-Untersuchung.

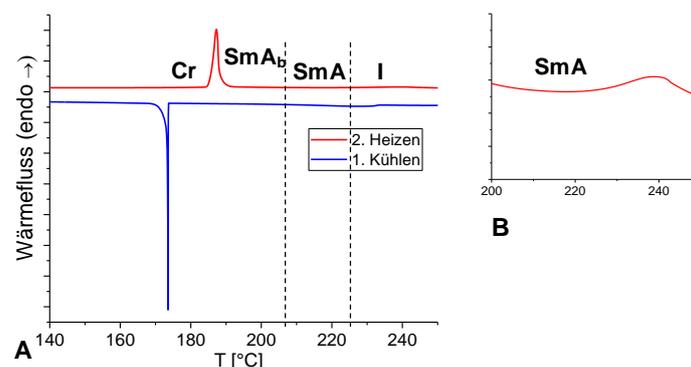


Abb. 65: (A) DSC-Messung von **B5**, rot: 2.Heizen, blau: 1. Kühlen. (B) Ausschnitt aus 2.Heizen.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigen beim Übergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase das langsame Ausbilden der für SmA bzw. SmC-Phasen typische fokal-konischen Strukturen bzw. Fächerstruktur auf (Abb. 66A). Auch innerhalb der Mesophase bleibt die Fächerstruktur erhalten (Abb. 66B).

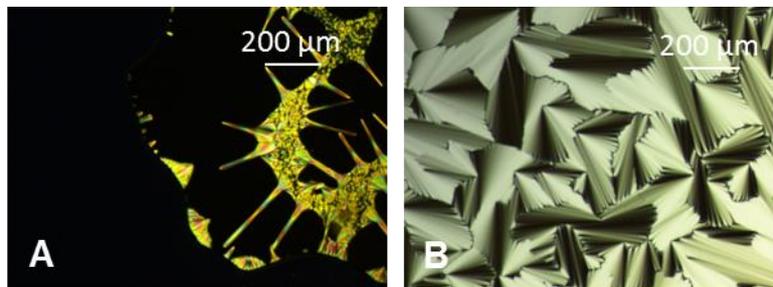


Abb. 66: POM-Bilder von **B5**: (A) Bei 228 °C, (B) bei 218 °C.

Mit Hilfe von FSFs, die in Zusammenarbeit mit Dr. Alexey Eremin entstanden sind, konnte eine weitere Phase ab 208 °C beobachtet werden, die kein thermisches Signal im DSC Experiment zeigt. Die Dicke der Filme liegt zwischen 250 und 300 nm. Oberhalb von 208 °C kann eine uniaxiale SmA Phase beobachtet werden. Aufgrund der Rotation der im Mittel senkrecht zur Schicht stehenden Moleküle und die fehlende Positionsferrordnung sind die Mesogene sehr mobil und bilden eine optisch isotrope Mesophase. Unterhalb von 208 °C beobachtet man dagegen eine doppelbrechende Phase mit Schlierentextur mit ganzzahligen Defekten und starken Direktorfluktuationen (Abb. 67A). Es kann sich sowohl um eine SmC-Phase, welche durch die gleiche Tilt-Orientierung über mehrere aufeinanderfolgender Schichten der Moleküle ein leicht biaxiales Verhalten besitzt, als auch eine biaxiale SmA-Phase handeln. Bei 208 °C findet ein Phasenübergang in die uniaxiale smektisch A-Phase statt und die Textur verschwindet (Abb. 67B,C). Der Übergang in die uniaxiale Phase erfolgt als Übergang zweiter Ordnung, d.h. die doppelbrechende Phase verschwindet kontinuierlich mit steigender Temperatur. Bei 188 °C, nahe dem Übergang zur kristallinen Phase, erreicht die Doppelbrechung dagegen ein Maximum, welches durch ein separates Experiment bestätigt wurde (Abb. 68).

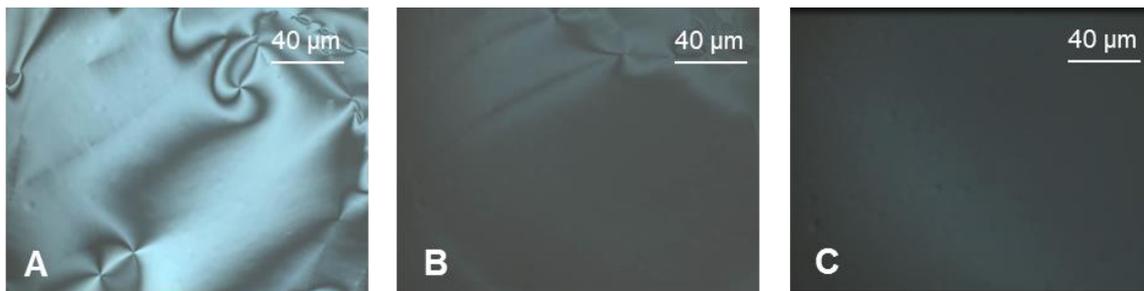


Abb.67: POM-Aufnahmen von FSFs von **B5**: (A) in der biaxialen Phase bei 200 °C (B) beim Übergang von der biaxialen SmA_b - in die uniaxiale SmA -Phase bei 208 °C und (C) in der SmA -Phase bei ca. 209 °C.

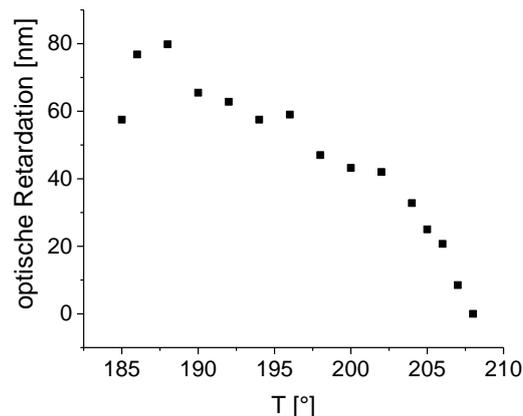


Abb. 68: Messung der optischen Retardation (Doppelbrechung) von **B5** beim Heizen.

Die Frage um welche biaxiale Phase es sich handelt, konnte mit dieser Methode jedoch nicht geklärt werden. Daher wurden umfassende Studien mittels der Röntgenstreuung durchgeführt. Hierfür wurde die Probe im magnetischen Feld \vec{B} bei einer Feldstärke von 1 T orientiert. Anschließend wurden die Streuexperimente sowohl senkrecht als auch parallel zum Magnetfeld durchgeführt (Abb. 69 und Tab. 8).

Tabelle 8: Messdaten der Röntgenbeugung von **B5** in der SmA_b - und SmA -Phase, d sind die Netzebenenabstände und der Quotient ξ/d beschreibt die Anzahl der korrelierten Moleküle.

T [°C]	hkl 001 d[Å] (ξ/d)	hkl 002 d[Å] (ξ/d)	d(iii) [Å] (ξ/d)
198	32.1 (14.6)	16.0	4.7 (5.5)
218°	32.3 (14.8)	15.8	4.7 (5.6)

Die zwei Diffraktogramme bei 198°C und 218°C zeigen beide die gleichen Reflexe (Abb. 69A,B). Durch den speziellen Probenhalter, der es ermöglicht, dass die Substanz im Magnetfeld orientiert werden kann, wird jedoch die untere Hälfte des Diffraktogrammes abgeschwächt. Der vorhandene 001-Peak entspricht bei beiden Temperaturen einer Distanz

von 32 Å, die auch der Länge des Moleküls gleicht und gibt den Abstand der Schichtebenen wieder. Des Weiteren ist der 002-Peak zu erkennen, jedoch nur sehr schwach, er entspricht einem Abstand von 16 Å und damit der Hälfte des 001-Peaks der zwei Messungen. Reflex (iii) liegt auf dem Halo mit einem Abstand von 4.7 Å bei beiden Diffraktogrammen und kann damit der mittleren Distanz der Alkyletten sowie der Aromaten zugeordnet werden. Durch die Integration der Intensität entlang des Äquators fällt auf, dass der 001-Peak zwar schwächer, aber dennoch vorhanden ist, was auf eine nicht vollständige Orientierung der Mesogene entlang des Magnetfeldes hindeutet (69C,D). Der χ -scan dieses Reflexes zeigt nur ein Maximum, welches relativ genau auf dem Meridian liegt, an. Die Kurven der χ -scans verändern sich in dem Temperaturbereich zwischen 188 bis 218 °C nur geringfügig (Abb. 69E). Es kann bei beiden Mesosphasen von einer SmA-Phase ausgegangen werden, da kein Tilt der Moleküle erkennbar ist. Daraus kann ebenfalls geschlossen werden, dass es sich bei der unteren, durch FSFs bestätigten biaxialen Phase, um eine SmA_b-Phase handeln muss und keine SmC-Phase. Bei 198 °C sind 15 Moleküle in transversaler Richtung und 6 in longitudinaler korreliert, was typisch für eine lamellare Phase ist.¹³⁵ Interessanterweise bleibt die Korrelation mit steigender Temperatur in beide Richtungen gleich (Abb. 69F). Zu erwarten wäre jedoch eine Abnahme der korrelierten Moleküle, zumindest der intralamellaren (transversale Richtung), da diese in der biaxialen SmA-Phase höher sein müsste als in der uniaxialen. Hinzu kommt, dass im Diffraktogramm der SmA_b-Phase neben dem abgeschwächten 001-Peak und Reflex (iii) kein weiterer Peak auf dem Äquator vorhanden ist, der der Breite der Moleküle zugeordnet werden kann. Theoretisch sollte dieser Peak vorhanden sein, da in dieser Phase keine Rotation um die Längsachse der Moleküle stattfindet. Hierfür kann ebenfalls keine Erklärung gefunden werden.

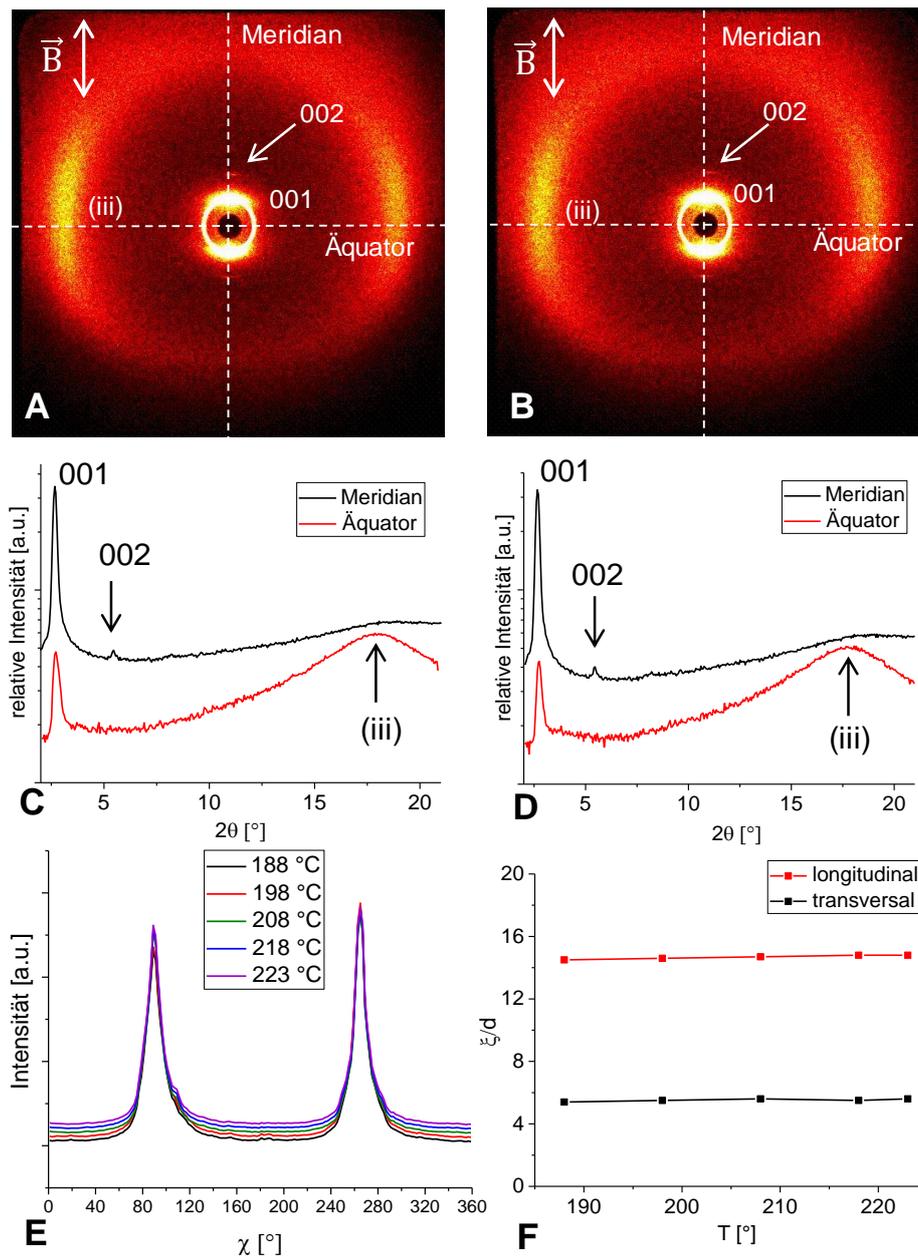


Abb. 69: Röntgenbeugungsmessung von **B5**, (A) bei 198°C in der SmA_b -Phase und (B) bei 218 °C in der SmA -Phase, (C) Integration der Intensität (logarithmische Auftragung und zur besseren Übersicht sind die Diagramme gegeneinander verschoben) entlang des Meridians und Äquators bei 198 °C und (D) bei 218 °C, (E) χ -scan des 001-Reflexes von 198 °C - 223 °C, die einzelnen Kurven wurden der Übersichtlichkeit halber gegeneinander verschoben, (F) Korrelation der Moleküle in transversaler sowie longitudinaler Richtung von 198 °C – 223 °C.

Es wurde ein Modell der SmA_b -Phase mit 32 Molekülen und einer Dichte von 1 g/cm^3 mit Hilfe von Materials Studio erstellt und die Geometrie mittels Kraftfeld optimiert (Abb. 70). Eine anti-parallele Anordnung innerhalb der Schichten wurde gewählt, was durch die dachförmige Struktur und dem daraus resultierenden Dipolmoment für die Moleküle günstig sein könnte. Zunächst wird deutlich, dass die Moleküle wieder eine verdrehte, dachförmige

Struktur anstreben (Abb. 70A). Der Raum ist durch die antiparallele bzw. parallele Anordnung optimal gefüllt, die Schichten passen bei einem Abstand von 32 Å gut aufeinander (Abb. 70B), was auch der Länge des Moleküls entspricht. In die Ebene hinein sind die Moleküle parallel angeordnet. Normalerweise sollten durch die höhere biaxiale Ordnung zwischen diesen Molekülen im Diffraktogramm, π - π -Abstände sichtbar sein. Durch die Dachstruktur sind diese Abstände zwischen den Molekülen jedoch größer und liegen im Bereich von Reflex (iii). Diese Art der Packung würde zu einer polaren anti-ferroelektrischen Ordnung führen, ähnlich der von Eremin et al. beschriebenen ersten biaxialen SmA-Phase mit antiferroelektrischem Schaltverhalten (SmAP_A),⁸⁰ was durch zukünftige SHG-Messungen bestätigt werden könnte.

So wird anhand der FSFs gezeigt, dass bei dem brettförmigen Mesogen **B5** eine biaxiale Ordnung in einem bestimmten Temperaturbereich der smektischen Mesophase vorherrscht und mittels Röntgenbeugungsmessungen konnte auf eine SmA_b-Phase geschlossen werden. Bis auf das in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Molekül **H**, welches jedoch nur in einer Mischung mit TNF diese Mesophase bildet, sind in der Literatur keine weiteren brettförmigen Moleküle bekannt, die einen Übergang in diese Phase zeigen. So gibt es zahlreiche V-förmige Mesogene, die polare (SmAP_A, SmAP_F)⁵⁹ als auch unpolare Varianten (SmA_b)^{60,61} davon bilden, aber auch stäbchenförmige Moleküle sind bekannt.¹⁴⁴

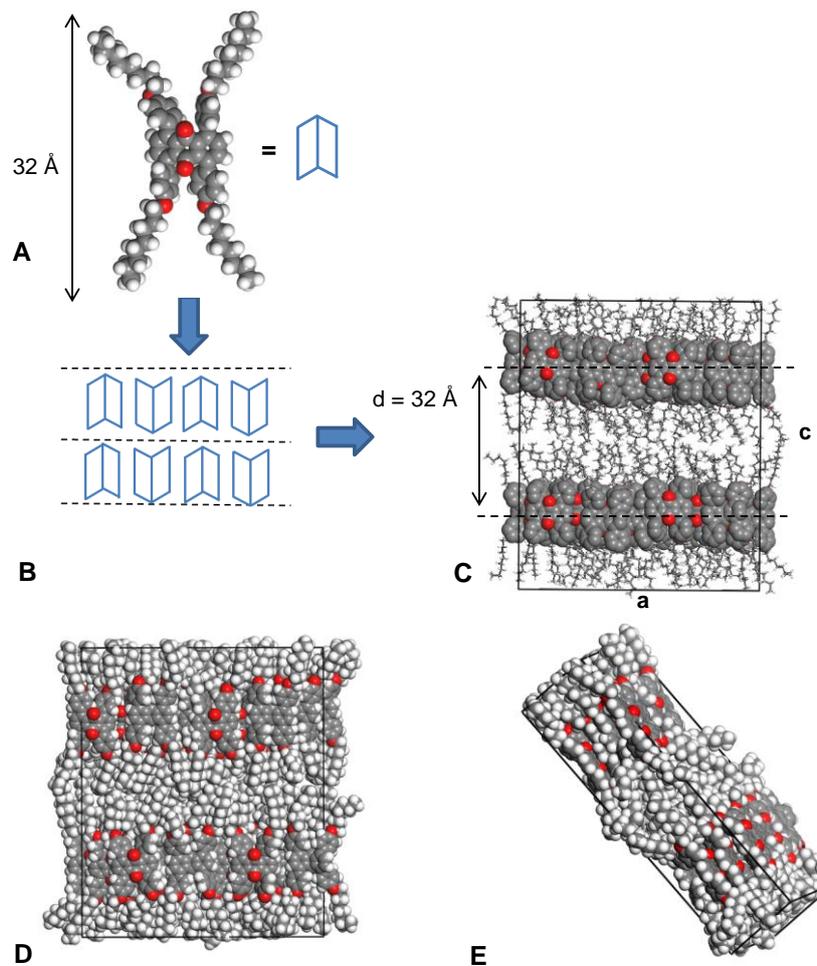


Abb. 70: mit Hilfe von Materials Studio 2017 geometrieoptimierte Struktur der SmA_b-Phase von **B5**. (A) einzelnes Molekül und (B) schematische Darstellung der SmA_b-Phase.(C),(D) sowie (E) bilden eine geometrieoptimierte Supercelle mit zwei Schichten und vier Ebenen der SmA_b -Phase, mit den Zellparametern $a = 53.2$, $b = 16$ und $c = 64$ Å ab (die Parameter a und b wurden so angepasst, dass bei der vorhandenen Anzahl an Molekülen eine Dichte von 1 g/cm^3 erhalten werden konnte). Es wurde das Modul Forcite Plus mit dem Kraftfeld COMPASS verwendet.

5.3 Schaltverhalten im elektrischen Feld

Durch die dachförmige Struktur, der in dieser Arbeit vorgestellten H-förmigen Moleküle ergibt sich ein Dipolmoment (Abb. 71), welches es ermöglicht, dass die Moleküle im elektrischen Feld geschaltet werden können. Es kann sowohl ein Schalten um die kurze, als auch die lange Achse stattfinden. Um dieses Schaltverhalten genauer zu untersuchen wurde versucht zu bestimmen ob und wann der Fréedericksz-Übergang der H-förmigen Moleküle **B1**, **B2**, **B3** und **B5** im elektrischen Feld stattfindet, ob die Moleküle umorientieren oder

nicht.¹⁴⁵ Des Weiteren wurde mit Hilfe von dielektrischer Spektroskopie von Verbindung **B1** und **B3** Relaxationsprozesse untersucht, welche Rückschlüsse auf ein biaxiales Schalten der Moleküle geben können.

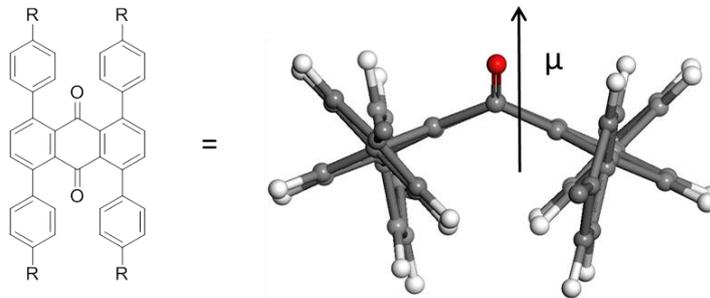


Abb. 71: Modell des Kerns der H-förmigen Moleküle, welches ein Ausschnitt aus dem Modell des mit Hilfe der semiempirischen PM6-D3H4-Methode Geometrie optimierten Moleküls **B1** ist. Es wird angenommen, dass die Struktur der Kerne der anderen Moleküle ähnlich ist.

Die Moleküle wurden zunächst in eine S-Typ LC-Zelle gefüllt, bei der sich das elektrische Feld zwischen den beiden ITO-Glasplatten aufbaut. Für die Moleküle **B1**, **B3** und **B5** wurde eine homöotrope Orientierungsschicht verwendet, dies führte nur bei **B1** und **B3** zu einer teilweise homogenen Orientierung, allerdings planar, vermutlich auf Grund der lateralen Ketten (Abb. 72A,G). Mesogen **B2** konnte in einer Zelle mit planarer Orientierungsschicht relativ gut planar orientiert werden (Abb. 72D). Für die optische Untersuchung wurde ein elektrisches Wechselfeld mit Dreiecksspannung (30 Hz) gewählt, welches Rückschlüsse auf das Schaltverhalten liefern kann, ob also eventuell ferro- bzw. antiferroelektrisches Schalten vorliegt.⁸⁷

Bei allen vier Molekülen kommt es zu einem Schaltvorgang, jedoch kann nicht bestimmt werden ab welcher Feldstärke der Fréedericksz-Übergang stattfindet, da dieser durch elektro-hydrodynamische Konvektion überlagert wird. Dabei handelt es sich um eine Art Transportprozess in der LC-Zelle, der durch unterschiedliche Konvektionsmuster während ein elektrisches Feld angelegt ist, sichtbar wird.¹⁴⁵ Bei Verbindung **B1** beginnen die Fluktuationen ab $12.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, bei **B2** ab $10.0 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, bei **B3** ab $7.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ und bei **B5** ab $9.0 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. Der Grund für das Entstehen dieser Konvektionsrollen liegt in ionischen Verunreinigungen (es genügen schon sehr geringe Mengen) sowie der negativen Dielektrizitätsanisotropie $\Delta\epsilon$ der Moleküle, da der molekulare Dipol senkrecht zur langen Achse der Moleküle liegt. Zusätzlich ist die positiven Leitfähigkeitsanisotropie $\Delta\sigma$, welche bei

nematischen bzw. smektischen Flüssigkristallen bei einer planaren Orientierung normalerweise positiv ist,¹⁴⁶ dafür verantwortlich.

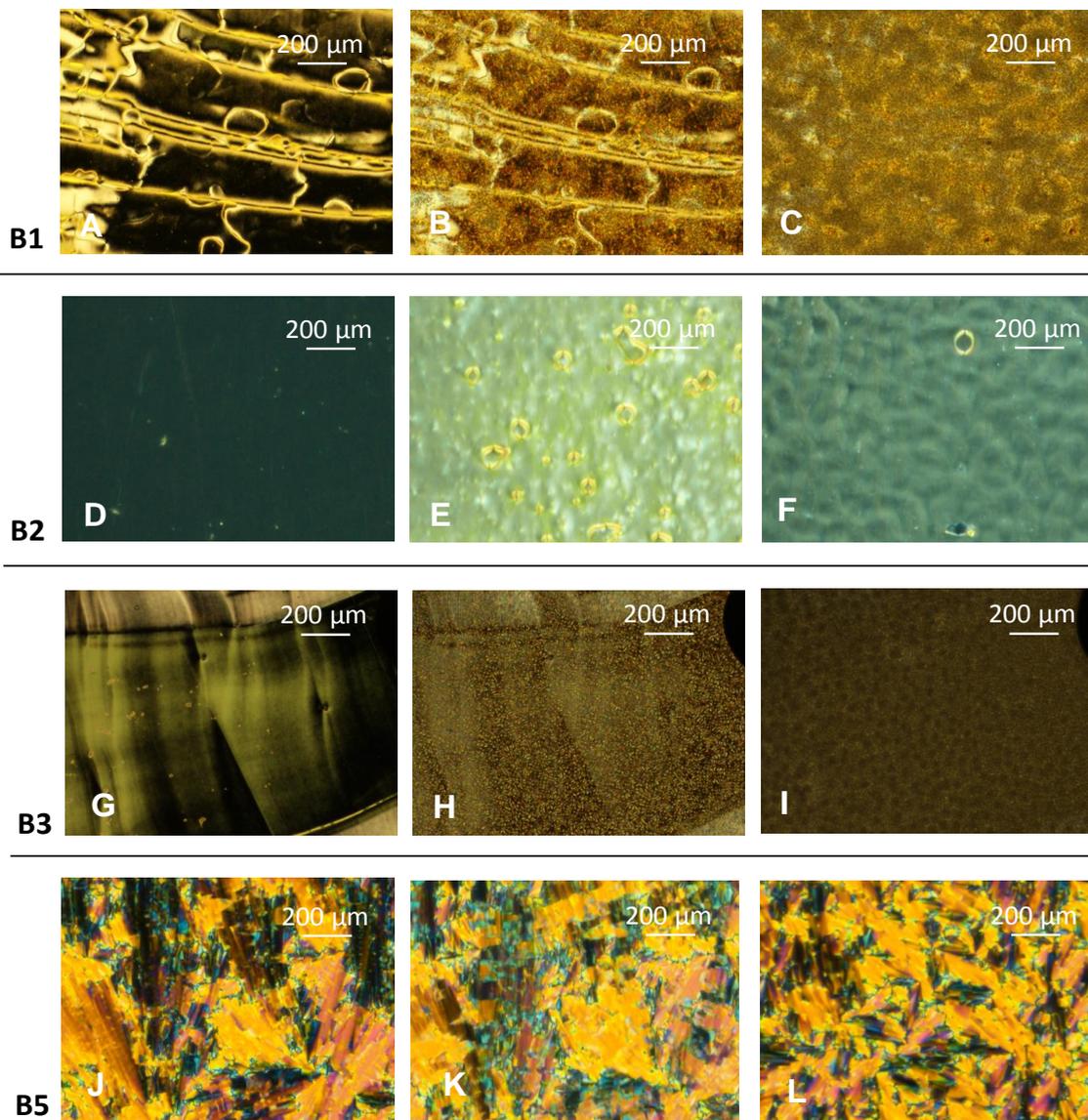


Abb. 72: Schaltvorgang bei Dreiecksspannung (30MHz) mit zunehmender Feldstärke bei (A)-(C) **B1**: (A) in der nematischen Phase ohne Feld bei 140 °C, (B) mit einer Feldstärke von $12.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, (C) mit einer Feldstärke von $20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$; bei (D)-(F) **B2** : (D) in der nematischen Phase ohne Feld und einer planaren Orientierung bei 230 °C, (E) mit einer Feldstärke von $10.0 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, (F) mit einer Feldstärke von $20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$; bei (G)-(I) **B3**: (G) in der nematischen-Phase ohne Feld bei 220 °C, (H) mit einer Feldstärke von $7.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, (I) mit einer Feldstärke von $20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. bei (J)-(L) **B5**: in der SmA-Phase ohne Feld bei 210 °C, (H) mit einer Feldstärke von $9 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, (I) mit einer Feldstärke von $20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$.

In Abbildung 73 ist die Entstehung der Wirbel schematisch dargestellt und die Erklärung erfolgt nach dem klassischen Carr-Helfrich-Modell.¹⁴⁷ Wird ein elektrisches Feld an die LC-

Zelle angelegt, kommt es durch die Dielektrizität zu einer dielektrischen Verschiebung und durch die Leitfähigkeitsanisotropie bei kleinen Fluktuationen, die den Direktor n auslenken, zu einer Wanderung der Ionen in Richtung der Platten (Abb. 73A). Die Anziehungskraft, die das elektrische Feld auf die Ionen ausübt, führt zu einem Flussfeld in Form von räumlichen Konvektionswirbeln und es kommt zu einem Impulsübertrag der Ionen auf die Mesogene (Abb. 73B). Es folgt eine kollektive Bewegung der Moleküle, die die ursprünglichen Konvektionswirbel aufgrund positiver Rückkopplung ab einer kritischen Schwellenspannung verstärkt und Konvektionsrollen bilden sich aus (Abb. 73C). Da die Moleküle planar bzw. weitgehend planar orientiert sind, erfolgt die Entstehung der Wirbel vor dem Fréedericksz-Übergang, bei einer homöotropen Orientierung würde zuerst der Fréedericksz-Übergang stattfinden.¹⁴⁷

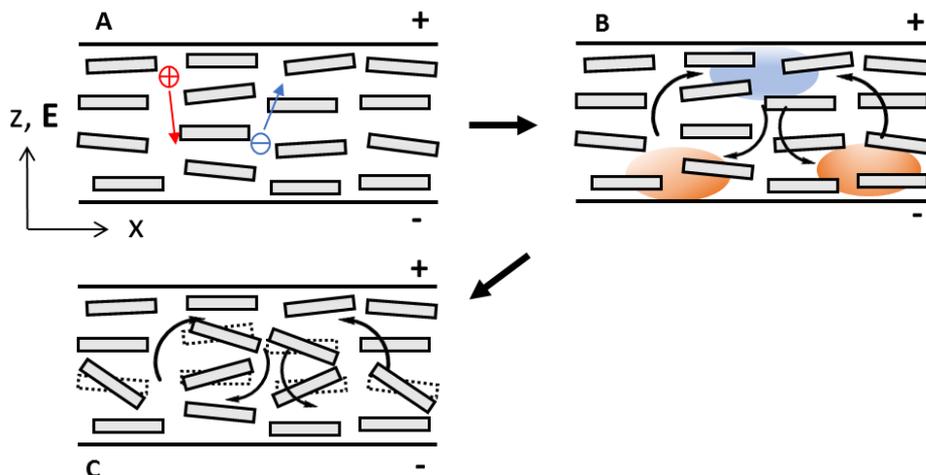


Abb. 73: Schematische Zeichnung der Ausbildung der elektro-hydrodynamischen Konvektion bei einer planaren Grundorientierung und einem Mesogen mit negativem $\Delta\epsilon$ und positiver $\Delta\sigma$. Eine hohe Dichte positiver Ladungen ist rot, die Dichte der negativen Ladungen ist blau skizziert. Die schwarzen Pfeile stellen den konvektiven Fluss bei Wechselfeldanregung dar. Eine genauere Beschreibung des Vorgangs erfolgt im Text (gezeichnet in Anlehnung an Literatur [147]).

Je höher die Feldstärke bei den einzelnen Schaltprozessen, desto stärker wird die Elektrokonvektion. In der nematischen Phase von **B1**, **B2** und **B3** ist dies viel deutlicher zu erkennen als in der smektisch A-Phase von Verbindung **B5**. Die Moleküle sind in der mehr flüssigkeitsähnlichen nematischen Phase viel leichter beweglich, als in der höher geordneten lamellaren Struktur der SmA-Phase. Die Konvektionsstrukturen bei **B1** und **B3** sind turbulent, bei **B2**, welches eine bessere planare Orientierung in der Zelle besitzt, lassen

sich Wellen erkennen, deren Bewegung jedoch zu chaotisch ist um sie mit der bekannten Struktur der Wanderwellen vergleichen zu können.^{148,149}

Bei Mesogen **B1** wurde zusätzlich das optische Schaltverhalten in einer IPS-Zelle (Abkürzung für eng. in plane switching), bei der die beiden Elektroden auf der unteren Glasplatte sitzen und sich das elektrische Feld deshalb nur auf dieser aufbaut, analysiert (Abb. 74). Bei einer planaren Orientierung kann aufgrund der negativen Anisotropie ein anderes Verhalten der Moleküle erwartet werden. Es wurde eine Zelle mit einer homötropen Orientierungsschicht verwendet und es konnte aufgrund der lateralen Ketten eine relativ einheitliche, allerdings planare Orientierung der Moleküle erhalten werden. Auch hier sind elektrohydrodynamische Konvektionen zu erkennen, die den Fréedericksz-Übergang überlagern. Der Beginn der Fluktuationen findet bei $10 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ statt, es ist jedoch ebenfalls keine Struktur in den Konvektionsbewegungen sichtbar.

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Stromantwortkurven bei **B1**, **B2** und **B3** viel zu groß für dielektrisches Schalten sind. In Abbildung 75 ist exemplarisch die Stromantwortkurve von **B1** abgebildet. Sie liegen im Vergleich zu anderen typischen nematischen Schaltprozessen im Schnitt um den Faktor 10 höher.^{137,150} Dies spricht dafür, dass es sich vermutlich nicht um dielektrisches Schalten handelt, sondern der Schaltprozess durch ionische Ströme zustande kommt. Dies könnte durch Reste von Lösemittel, ionische Verunreinigung und Zersetzung der Substanz verursacht werden. Das Ausbilden von Konvektionsrollen deutet ebenfalls auf ionische Verunreinigungen hin. Es wurde versucht Verbindung **B1** über einen Ionentauscher zu reinigen, es konnte jedoch keine Veränderung der Stromantwort festgestellt werden. Auch entspricht die Form der Kurven nicht den typischen ferro- bzw. antiferroelektrischen Schaltprozessen, was jedoch kein Ausschlusskriterium ist. Aufgrund messtechnischer Probleme konnte die Stromantwort von **B5** nicht bestimmt werden.

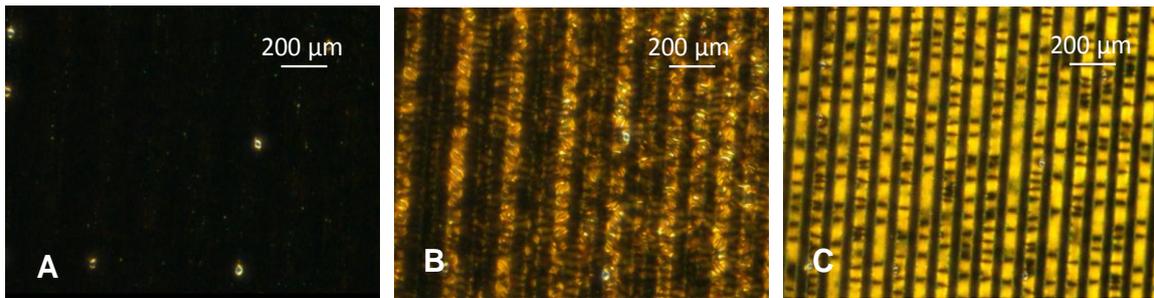


Abb.74: Schaltvorgang von **B1** mit planarer Orientierung (A) ohne Feld bei 140 °C, (B) mit bei Dreiecksspannung (30MHz) und einer Feldstärke von $10 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, (C) mit einer Feldstärke von $15 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$.

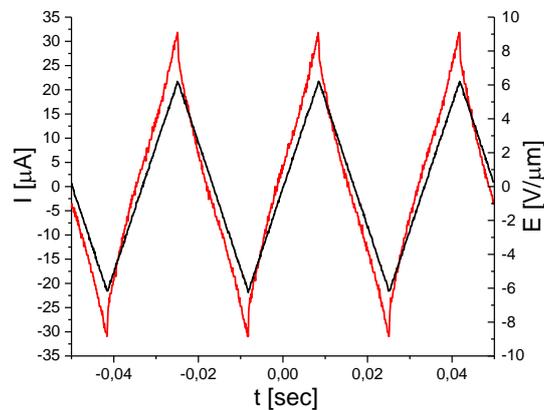


Abb. 75: Oszilloskopbild des Schaltprozesses von **B1** bei einer Feldstärke von $12,5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, einer Dreiecksspannung (30 Hz) und 140 °C.

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Alexey Eremin die Relaxationsprozesse der Mesogene **B1** und **B3** untersucht (Abb. 76). Die Moleküle wurden in Zellen mit planarer Orientierungsschicht gefüllt, in denen sie sich größtenteils planar ausgerichtet haben. Bei beiden Molekülen kann nur eine Relaxation bei hoher Frequenz beobachtet werden, die bei beiden Verbindungen bei nahezu gleichen Frequenzen auftaucht und mit sinkender Temperatur abnimmt (Tab. 9). Anscheinend wird die Relaxation nicht durch die zweite laterale Alkoxy-Kette bei **B1** im Vergleich zu **B3** beeinflusst

Tabelle 9: Messdaten der dielektrische Spektroskopie von **B1** und **B3** bei unterschiedlichen Temperaturen, f_R ist das lokale Absorptionsmaximum bei ϵ'' und τ die Relaxationszeit.

Molekül	f_R [MHz]	τ [μs]
110 T = 200 °C	0.59	1.71
T = 150 °C	0.49	2.04
112 T = 211 °C	0.58	1.74
T = 149 °C	0.47	2.14

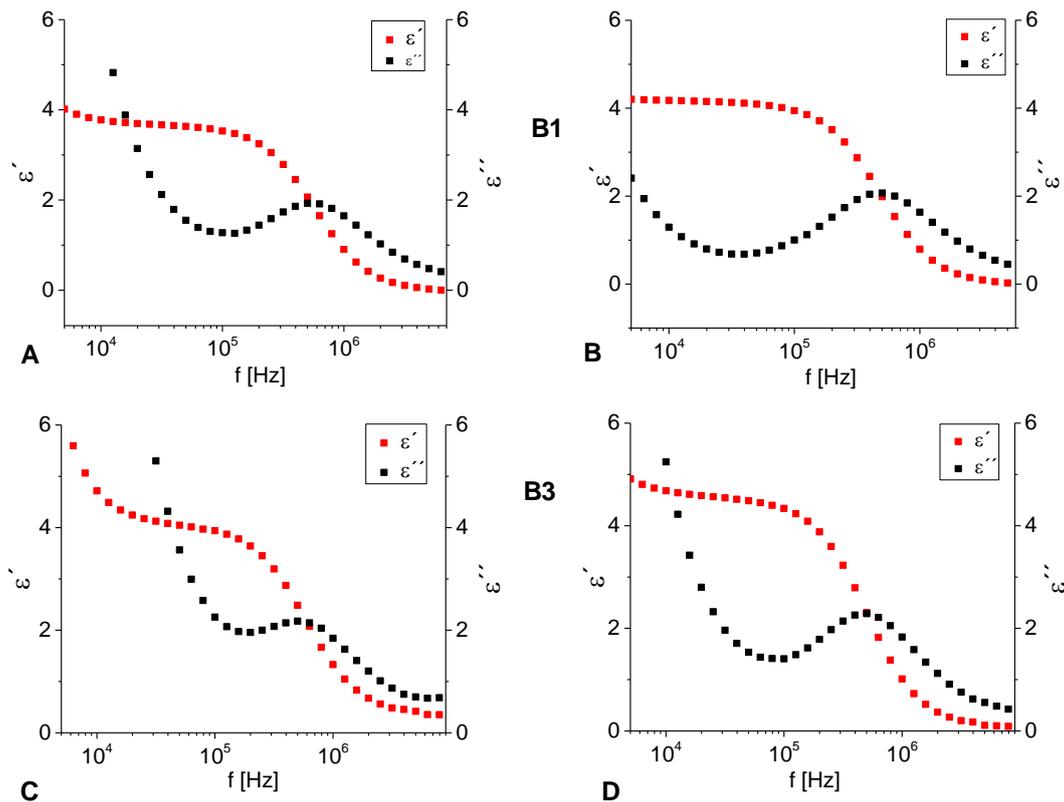


Abb. 76: Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' der komplexen dielektrischen Permittivität von **B1** in der nematischen Phase bei (A) 200 °C und (B) 150 °C und **B3** bei (C) 211 °C in der nematischen und (D) bei 149 °C in der SmA-Phase.

Auch zeigt die Messung bei **B3**, dass das Ausrichten der Moleküle in einer SmA-Phase keinen signifikanten Einfluss auf die Relaxationsfrequenz bzw. -zeit zu haben scheint, verglichen mit **B1**. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der beobachteten Relaxation um eine Reorientierung um die lange Achse handelt, da diese durch die umliegenden Moleküle in einer SmA-Phase nicht so stark beeinflusst wird wie bei einer Orientierung um die kurze Achse. Hinzu kommt, dass die Rotation um die kurze Achse länger benötigt als die Rotation um die lange Achse in der nematischen Phase¹⁵¹ und da bei höheren Frequenzen keine weitere Relaxation gefunden werden kann, es sich nur um die lange Achse handeln kann.

Auch ein Vergleich mit der Messung der Relaxationsfrequenz eines biaxialen V-förmigen Moleküls von Lehmann et al⁴⁴ mit Oxadiazolkern und ähnlichen Armen wie **B1**, allerdings mit einer CN-Gruppe als terminale Kette, deutet ebenfalls auf die lange Achse hin. Dort liegt die Relaxation der langen Achse in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 60 KHz bis 7 MHz und damit im selben Frequenzbereich wie bei **B1** und **B3**. Die Rotation um die kurze Achse kommt bei viel kleineren Frequenzen, zwischen 5 und 20 KHz. Jedoch konnte keine

Messung mit homöotroper Orientierung durchgeführt werden, welche Aufschluss über einen Relaxationprozess bei niedrigen Frequenzen hätte geben können.^{151,152}

Verglichen mit den f_r -Werten von in LC-Displays eingesetzten calamitischen Flüssigkristallen, welche sogar nur um die kurze Achse schalten können, wie MBBA ($f_r = 1.1$ Mhz bei 22 °C)¹⁵³ oder 5-CB ($f_r = 5.5$ Mhz bei 33 °C)¹⁵⁴, sind die Relaxationszeiten von **B1** und **B3** relativ gesehen klein. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass es sich bei beiden Substanzen weder um ferro- noch antiferroelektrisches Schalten handelt, da bei beiden Verbindungen ϵ' und ϵ'' zu klein dafür ist (müssten einen Wert von ≥ 10 haben).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese thermotroper Flüssigkristalle, die eine enantiotrope biaxiale nematische Mesophase (N_b -Phase) ausbilden. Dies sollte durch die Synthese formstabiler V-förmiger Mesogene mit einem tetraedrischen Bindungswinkel, welcher nach theoretischen Vorhersagen am besten für einen Übergang in die N_b -Phase geeignet ist,^{9,30} erreicht werden. Auf Basis von vielversprechenden Vorarbeiten von J. Seltmann⁴⁵ wurde als Kernbaustein Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen eingesetzt, das neben einem günstigen Kerndipolmoment, diesem Bindungswinkel relativ nahe kommt. Alicyclische Bausteine, wie Cyclohexan, haben sich als besonders günstig für die Ausbildung nematischer Phasen erwiesen und sollten daher in das Grundgerüst der Arme eingebaut werden, was die Viskosität sowie die Absorption des Lichtes im sichtbaren Bereich verringern sollte. Cyclohexan wurde infolgedessen an verschiedenen Positionen gebunden, direkt benachbart zum Kern oder an den Enden der Arme. Bei der Synthese der Verbindungen des ersten Typs stellte sich die Diastereomerentrennung als besonders herausfordernd dar und daher wurde eine größere Anzahl an Verbindungen des zweiten Typs synthetisiert. Als Grundlage für die Arme dieser Moleküle diente ein in der Industrie verwendeter Flüssigkristall mit Phenylcyclohexan-Grundgerüst. Es konnten vier unsymmetrische bzw. zwei symmetrische V-förmige sowie drei hockeyschlägerförmige Moleküle dargestellt werden. Zusätzlich wurden drei Dimere aus einem dieser hockeyschlägerförmigen Verbindungen synthetisiert. Überraschenderweise bildeten nur die hockeyschlägerförmigen Moleküle eine uniaxiale, optisch positive nematische Mesophase aus. Alle anderen V-förmigen Verbindungen und sogar die Dimere sind nur kristallin und keine Flüssigkristalle, obwohl sie nach den theoretischen Vorgaben zur Bildung einer N_b -Phase entworfen wurden. Zur Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens gelang es von einem hockeyschlägerförmigen Mesogen und einer V-förmigen Verbindung, Einkristalle zu züchten und diese zu untersuchen. Wegen der großen Ähnlichkeit der Kristallstrukturen beider Moleküle und vergleichbaren Schmelztemperaturen konnte ein Modell für die Phasenübergänge entworfen werden. Mit Hilfe dieses Modells zeigte sich, dass beim Schmelzvorgang die sich bildenden Freiräume bei beiden Molekülen unterschiedlich groß sind. Beim hockeyschlägerförmigen Mesogen **HS3** kann wegen der Stäbchenform der leere Raum in einer nematischen Phase viel besser durch die benachbarten Moleküle gefüllt werden, als beim V-förmigen Molekül **V6**. Dies hat bei **V6**

zur Folge, dass die nematische Phase nicht stabilisiert wird und beim Schmelzen die Moleküle direkt in die isotrope Phase übergehen. Dies scheint ein prinzipielles Problem bei formtreuen V-förmigen Molekülen mit einem Winkel in der Nähe von 109° zu sein und daher wird vermutet, dass solche Strukturen ganz generell keine Mesophasen bilden.

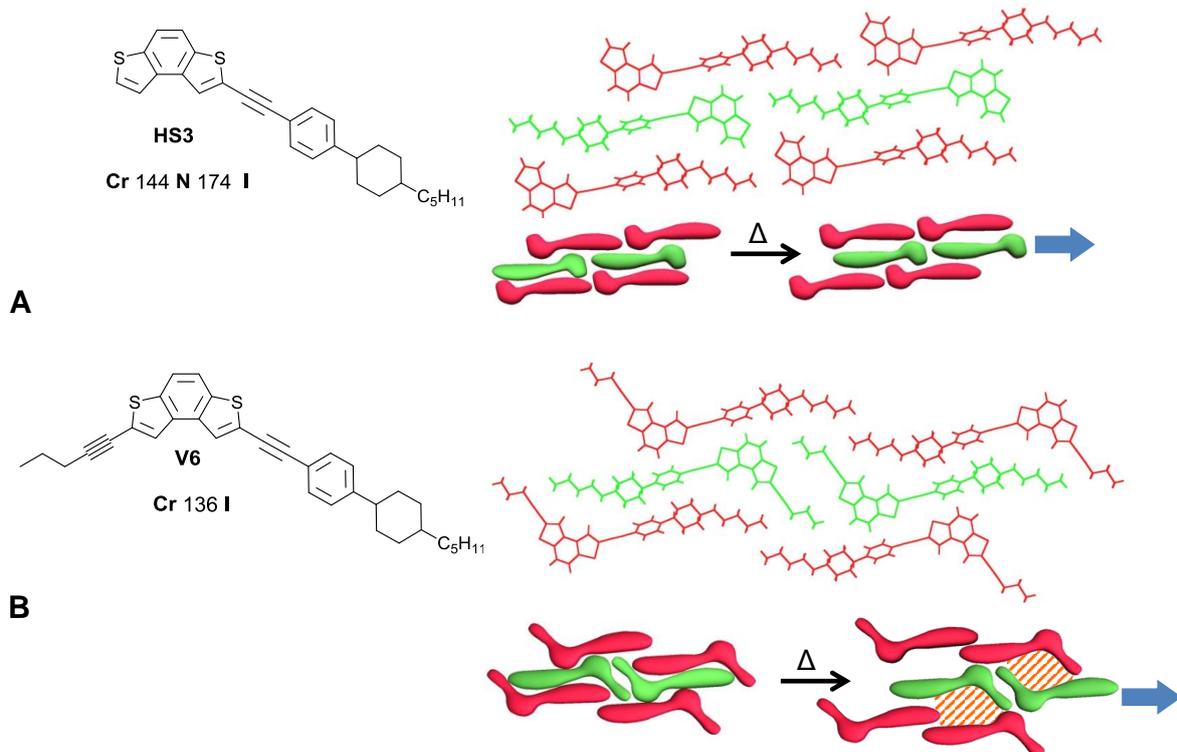


Abb. 77: Molekül- und Kristallstrukturen von (A) **HS3** und (B) **V6** und unter der Kristallstruktur jeweils eine schematische Darstellung der Kristallstruktur (links) sowie ein Modell des Schmelzvorgangs (rechts) in (A) die nematische Phase von **HS1** und (B) in die isotrope Phase von **V6**. Die blauen Pfeile geben die Bewegungsrichtung der Moleküle und die rotgestrichelte Fläche bei (B) den sich bildenden Freiraum an.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese von brettförmigen und X-förmigen Mesogenen. Ein Prototyp der letztgenannten Verbindungen mit Naphtotetrathienphen-Kern konnte in einer anspruchsvollen Synthese erfolgreich dargestellt werden (Abb.78, **B6**). Allerdings war lediglich eine kristalline Phase zu beobachten. Ein erstes brettförmiges bzw. H-förmiges Molekül mit einem Anthrachinon-Grundgerüst wurde ebenfalls erfolgreich dargestellt (Abb. 78, **B5**). Hier legten mikroskopische Studien, Untersuchungen an freistehenden Filmen sowie Röntgenstreuexperimente die Bildung einer seltenen biaxialen smektisch A-Phase (SmA_b) nahe. Mit Hilfe der ermittelten, mittleren Molekülabstände

konnte ein Model mittels Materials Studio mit einer möglichen antiparallelen Anordnung der Moleküle innerhalb dieser SmA_b -Phase erstellt und geometrieoptimiert werden.

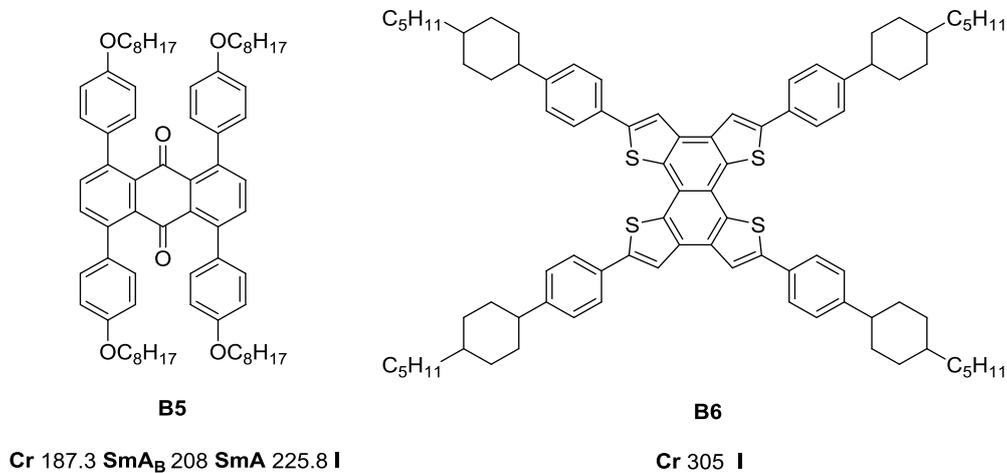
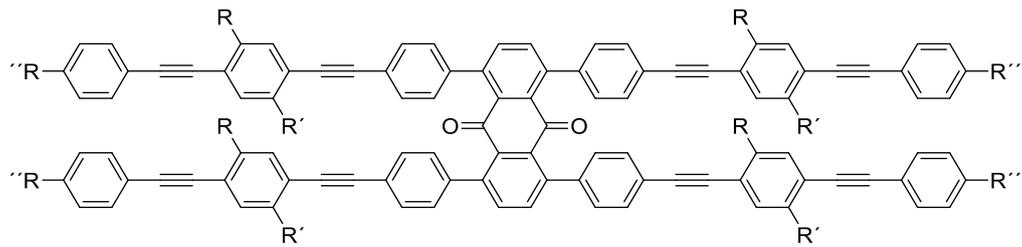


Abb. 78: Struktur von Verbindung **B5** und **B6**.

Schließlich befasste sich die Arbeit mit der Synthese und der Untersuchung breittförmiger Moleküle, welche dem optimalen Seitenverhältnis von 15 : 5 : 3 mit $L > B > T$ zur Bildung biaxialer Mesophasen,^{22,23} relativ nahekommen. Der Anthrachinon-Kernbaustein wurde dabei mit Armen bestehend aus einem Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst entsprechender Länge verknüpft. Es konnten vier verschiedene dachförmige Mesogene dargestellt werden, bei denen die Art und Anzahl der Seitenketten sowie der terminalen Ketten variiert wurde (Abb.79). Thermische sowie mikroskopische Untersuchungen zeigten bei allen vier Verbindungen eine breite nematische Mesophase. Mittels spezieller Röntgenstreuung im magnetischen Feld konnte die Bildung nematischer Domänen mit SmC -artigen biaxialen Aggregaten bestätigt werden. Da eine homöotrope Orientierung der Proben nicht gelang, war es nicht möglich mittels polarisationsmikroskopischer Methoden diese Ergebnisse zu verifizieren. Zurzeit wird Verbindung **B1** an der Universität Lissabon von Prof. Pedro Sebastião umfangreich auf seine Biaxialität mit Hilfe von Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht.



B1	=	R = OC ₅ H ₁₁	R' = OC ₅ H ₁₁	R'' = OC ₆ H ₁₂ COOEt	Cr 98.3 N 208.1 I
B2	=	R = OC ₅ H ₁₁	R' = OC ₅ H ₁₁	R'' = CN	Cr 216.1 N 257.2 I
B3	=	R = OC ₆ H ₁₃	R' = H	R'' = OC ₄ H ₈ COOEt	Cr 179.1 SmA 203 N 315 Zers. I
B4	=	R = OC ₈ H ₁₈	R' = H	R'' = OC ₅ H ₁₀ COOEt	Cr 161.8 N 315 Zers. I

Abb. 79: Allgemeines Substitutionsmuster von **B1** – **B4**.

Die dielektrische Spektroskopie der brettförmigen Mesogene zeigte, dass ein Relaxationsprozess um die lange Achse stattfindet, was einen Schaltvorgang um ebendiese möglich macht. Die Ergebnisse der elektrooptischen Untersuchungen legen eine Überlagerung von elektro-hydrodynamischen Konvektionen und Fréederickszübergang nahe, so dass letzterer daher nicht umfänglich studiert werden konnte.

Als Ausblick für zukünftige Verbindungen im Bereich der V-förmigen Moleküle mit Benzodithiophen-Kern, wären Verbindungen interessant, welche den Raum zwischen den Armen effektiv füllen. Dadurch könnte die aufgestellte Hypothese über den Grund für das Ausbleiben der Flüssigkristallinität bei den dargestellten Molekülen überprüft werden. So könnten Reste mit Cyclohexan oder verzweigten Alkylketten verwendet werden (Abb. 80).

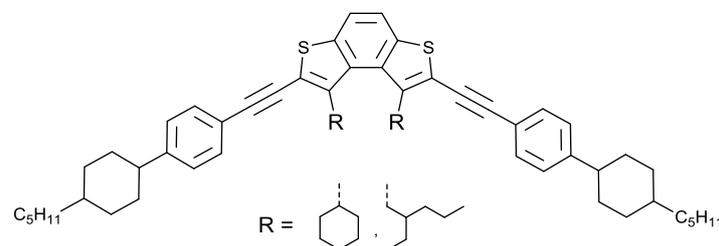


Abb. 80: Mögliche Strukturvariationen V-förmiger Moleküle.

Brettförmigen Verbindungen zeigen in dieser Arbeit sehr hohe Übergangstemperaturen und waren überdies nicht in großen Mengen leicht präparativ zugänglich. Daher sollte man in zukünftigen Arbeiten das Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst durch ein Cyclohexan-Grundgerüst ersetzen um die Übergangstemperaturen und die Viskosität herabzusetzen.

Dies würde überdies die Absorption im sichtbaren Bereich deutlich reduzieren. Bei den X-förmigen Mesogenen sollte dagegen der präparative Zugang optimiert werden. Dies wäre beispielsweise durch Kern **B** (Abb. 81) möglich der an den inneren Phenylringen noch löslichkeitvermittelnde aliphatische Gruppen trägt, um die Sonogashira-Kreuzkupplung verschiedener Arme nach der oxidativen Photocyclisierung zu ermöglichen.

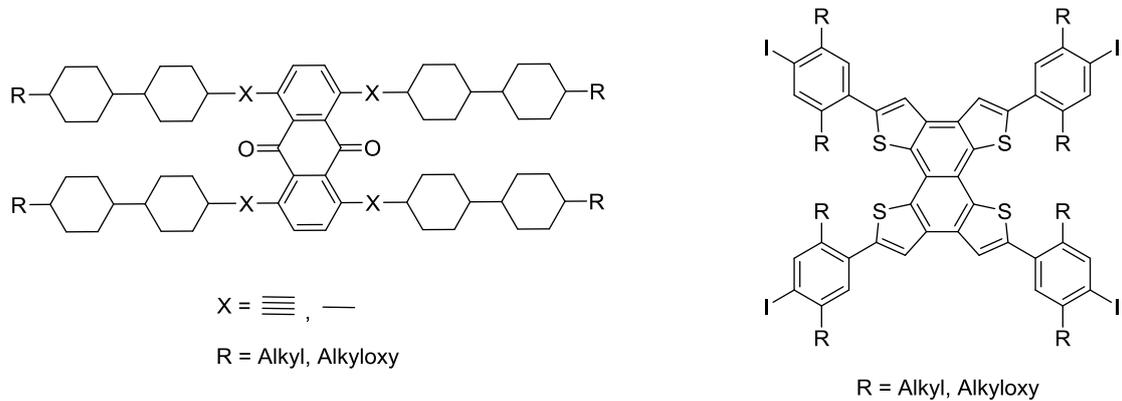


Abb. 81: Mögliche Strukturvariationen brettförmiger Moleküle und des Kernbausteins für X-förmige.

7 Summary

The aim of this work was the synthesis of thermotropic liquid crystals, which form an enantiotropic biaxial nematic mesophase (N_b -phase). This should be achieved by the synthesis of shape-persistent V-shaped mesogens with a defined bending-angle, since theoretically the tetrahedral angle has been predicted to stabilise the N_b -phase.^{9,30} Furthermore on the basis of promising preliminary work by J. Seltmann⁴⁵ the core building block used was benzo[2,1-b: 3,4-b']dithiophene which in addition to a favorable core dipole moment is relatively close to this bond angle. Alicyclic building blocks, such as cyclohexane, have proved to be particularly advantageous for the formation of nematic phases and should therefore be incorporated into the framework of the arms. This should reduce the viscosity and the absorption of the light in the visible region. Cyclohexane was then bound to different positions directly adjacent to the core or at the end of the arms. In the synthesis of the compounds of the first type, the diastereomer separation was found to be particularly challenging. Therefore a greater number of compounds of the second type were synthesized. A liquid crystal with a phenylcyclohexane scaffold was used as the basis for the arms of these molecules. Two Symmetrical respectively four unsymmetrical V-shaped and three hockey-stick molecules have been synthesized. In addition, three dimers were synthesized from one of these hockey-stick compounds. Surprisingly, only the hockey-stick molecules formed an uniaxial, optically positive nematic mesophase. All other V-shaped compounds and even the dimers are only crystalline, although they were designed according to the theoretical specifications for the formation of an N_b -phase. In order to explain this unexpected behavior, single crystals of a hockey-stick mesogen and a V-shaped compound have been analysed. Because of the great similarity of the crystal structures of both molecules and comparable melting temperatures, a model for the phase transitions has been accomplished (Fig. 82). With the help of this model, it was found that the free spaces generated during the melting process differ in both molecules. In the hockey-stick mesogen **HS3**, because of the rod shape, the empty space in a nematic phase can be filled much better by the adjacent molecules than in the V-shaped molecule **V6**. Consequently, a nematic phase of **V6** is not stabilized and during melting the molecules pass directly into the isotropic phase.

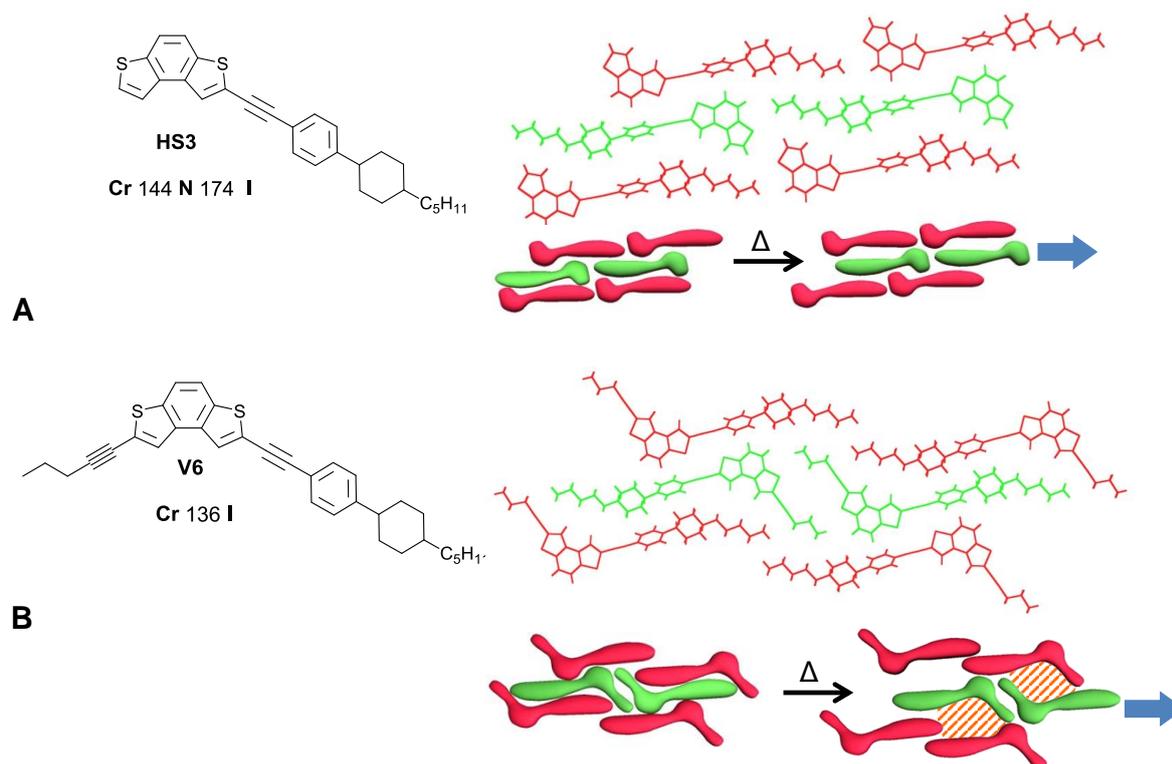


Fig. 82: Crystal structure and a model of the melting process of (A) **HS3** and (B) **V6**. The blue arrows indicate the direction of movement of the molecules and the red-dashed area at (B) the free space which is formed.

The second part of the thesis deals with the synthesis of board-shaped and X-shaped mesogens. A prototype of the latter compounds with a naphthotetrathiophene core has been synthesized successfully in a sophisticated synthesis (Fig. 83, **B6**). However, only a crystalline phase was observed. A first board-shaped respectively H-shaped molecule with an anthraquinone core has also been shown successfully (Fig. 83, **B5**). Microscopic studies, investigations on free-standing films and X-ray scattering experiments suggested the formation of a rare biaxial smectic A phase (SmA_b). With the help of the determined mean molecular distances, a model could be created by Materials Studio with a possible antiparallel arrangement of the molecules within this SmA_b phase and optimized for geometry.

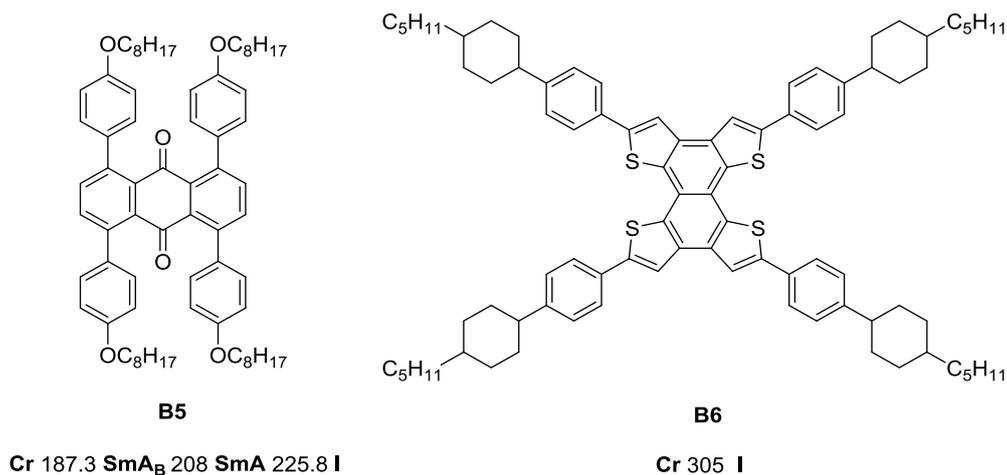
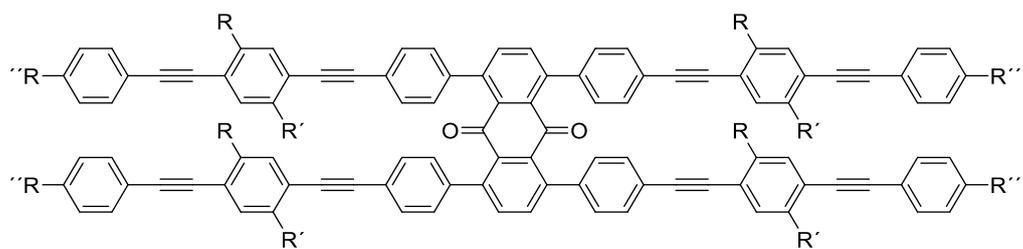


Fig. 83: Structure of the synthesized board-shaped molecules **B5** and **B6**.

Finally, the work was concerned with the synthesis and investigation of board-shaped molecules, which are relatively close to the optimal aspect ratio of 15: 5: 3 with $L > B > T$ ^{22,23} to form biaxial mesophases. The anthraquinone core building block was linked with arms consisting of an oligo(phenyleneethynylene) scaffold of the corresponding length. Four different roof-shaped mesogens could be presented, in which the type and number of the side chains and the terminal chains were varied (Fig. 84). Thermal and microscopic investigations showed a broad nematic mesophase in all four compounds. By means of special X-ray scattering in the magnetic field, the formation of nematic domains with SmC-like biaxial aggregates could be confirmed. Since homeotropic orientation of the samples was not achieved, it was not possible to verify these results by means of polarization microscopy methods. At present, compound **B1** at the University of Lisbon by Prof. Pedro Sebastião is extensively examined for its biaxiality by solid state NMR spectroscopy.

The electro-optical properties of the boardshaped mesogens were investigated. It was shown by means of DS spectroscopy that a relaxation process takes place around the long axis, which makes a switching process possible. However, it was not achievable to determine the Fréederick transition in the electric field optically due to superposition by electrohydrodynamic convection.



B1	=	R = OC ₅ H ₁₁	R' = OC ₅ H ₁₁	R'' = OC ₆ H ₁₂ COOEt	Cr 98.3 N 208.1 I
B2	=	R = OC ₅ H ₁₁	R' = OC ₅ H ₁₁	R'' = CN	Cr 216.1 N 257.2 I
B3	=	R = OC ₆ H ₁₃	R' = H	R'' = OC ₄ H ₈ COOEt	Cr 179.1 SmA 203 N 315 Zers. I
B4	=	R = OC ₈ H ₁₈	R' = H	R'' = OC ₅ H ₁₀ COOEt	Cr 161.8 N 315 Zers. I

Abb. 84: Structure of mesogenes **B1** – **B4**.

8 Experimentalteil

8.1 Analytik

8.1.1 Geräte

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät *DSC Q1000* der Firma *TA Instruments* durchgeführt und die Auswertung erfolgte mit der Software *Universal Analysis 2000*.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *vario MICRO cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

Für massenspektroskopische Messungen (MALDI-MS) wurde das Gerät *autoflex 2* der Firma *Bruker Daltonics* verwendet, ESI Spektren wurden auf einem *Bruker-Daltonics micrOTOF focus* gemessen.

Gelpermeationschromatographie wurde mit dem System *Prominence Modular HPLC* (Shimadzu) durchgeführt, mit präparativen GPC-Säulen der Firma *PSS* (*PSS SDV 50 Å*, 20·600 mm und *PSS SDV 500 Å*, 20·600 mm). Als Laufmittel wurde ausschließlich HPLC-Grade Chloroform verwendet.

Die NMR-Spektren wurden mit einem *AVANCE 400 FT-NMR*-Spektrometer der Firma *Bruker* gemessen. Die ^1H -NMR Messungen (interner Standard, Restsignal $\text{CHCl}_3 = 7.26$ ppm) wurde bei einer Frequenz von 400 Hz und die ^{13}C -Messungen (interner Standard, Restsignal $\text{CHCl}_3 = 77.16$ ppm) bei 100 MHz durchgeführt. Die Spektren wurden mit Hilfe des Programms *TopSpin 3.2* ausgewertet.

Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem *Bruker Nanostar* (Detector *Vantec2000*, *Microfocus* Kupfer Anode, Röntgenröhre *Incoatec*) in Mark Kapillaren, welche im Röntgenstrahl positioniert wurden, durchgeführt und mit dem Programm *datasqueeze* ausgewertet. Die Kalibrierung wurde mit Ag-Behenat durchgeführt. Die Orientierung der Proben und die Messungen erfolgten im Magnetfeld (1T). Zur Orientierung wurde die Substanz in die isotrope Phase (sofern möglich) geheizt und im Magnetfeld langsam abgekühlt. Die angegebenen Messtemperaturen wurden mit Hilfe einer Eichkurve korrigiert.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Eclipse LV100POL* Polarisationsmikroskop der Firma *Nikon* durchgeführt. Die angegebenen Messtemperaturen wurden mit Hilfe einer Eichkurve korrigiert.

UV-Vis-Spektren wurden an dem Gerät *V-770 UV-Visible/NIR spectrophotometer* der Firma *Jasco* gemessen. Alle Messungen erfolgten bei RT und in CHCl_3 (Spectrophotometric Grade). Das Schaltverhalten im elektrischen Feld wurden an einem Wellengenerator *Agilent 33522A* der Firma *Agilent*, einem Verstärker *Tegam 2350* der Firma *Tegam*, einem Oszilloskop *MSO-X 2022A* der Firma *Agilent* sowie einer Widerstandsdekade *R1-3000* der Firma *Cosinus* durchgeführt.

8.2 Reaktionsdurchführung

Alle Chemikalien wurden bei Fisher Scientific, Sigma-Aldrich und VWR bestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Lösungsmittel wurden, falls nötig, nach den Standardverfahren vorgetrocknet und danach entsprechend getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden mit Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm / 70 - 230 mesh) der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die zur Reaktionskontrolle eingesetzten DC-Platten (mit Kieselgel 60 F254 beschichtete DC-Alufolien) wurden von der Firma *Merck* bezogen.

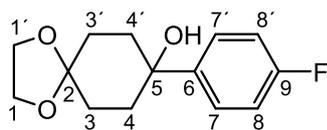
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für Sonogashira-Hagihara-Reaktionen:

Zunächst wurde das entsprechende Arylhalogenid in einer Aminbase gelöst und die Reaktionslösung durch die „Pump-Freeze-Thaw“-Methode entgast. Anschließend wurde der Katalysator ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI zugegeben und das Gemisch weitere 10 min durch das Durchleiten von N_2 entgast. Schließlich wurde das terminale Alkin im N_2 -Gegenstrom hinzugefügt.

8.3 V- bzw. hockeyschlägerförmiger Moleküle und Dimere

8.3.1 Armbausteine

4-Hydroxy-4-(4-fluorphenyl)cyclohexanonethylenketal (21)

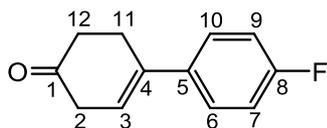


2.5 g (100.0 mmol) Magnesiumspäne wurden mit einer Lösung von 16.8 g (96.0 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol in 170 ml abs. THF überschichtet und durch leichtes Erhitzen die Grignard-Reaktion zum Anspringen gebracht. Anschließend wurde die restliche Lösung so zugetropft, dass die Reaktionslösung nur leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 15 min bei RT gerührt und die Reaktion durch 30 min Erhitzen unter Rückfluss vervollständigt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde eine Lösung von 15.0 g (96.0 mmol) 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal in 170 ml abs. THF langsam zugetropft und 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mit 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml 2 N Natronlauge und 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des Rohproduktes in Toluol ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 19.2 g (76.1 mmol, 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.69 (m, 2 H, CH_2 , H-3/H-3'), 1.80 (m, 2 H, CH_2 , H-4/H-4'), 2.04 – 2.19 (m, 4 H, CH_2 , H-3/H-3'), 3.99 (m, 4 H, CH_2 , H-1/H-1), 7.02 (m, 2 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.49 (m, 2 H, CH-arom., H-8/H-8'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 30.7 (C_s , C-4/C-4); 36.7 (C_s , C-3/C-3'); 64.2 (C_s , C-1/C-1'); 72.2 (C_q , C-6); 108.3 (C_q , C-2); 114.9 (d, C_t , C-8/C-8', 2J = 21.1 Hz); 126.2 (d, C_t , C-7/C-7', 3J = 7.90 Hz); 144.3 (d, C_q , 4J = 3.12 Hz, C-5); 161.8 (d, C_q , 1J = 245 Hz, C-1). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FO}_3$ [M^+]: 252.29, gef.: 252.21 (21, M^+).

4-(4-Fluorphenyl)cyclohexen-3-on (**22**)



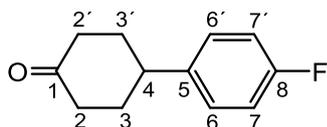
17.9 g (71.0 mmol) **22** wurden mit 60 ml Trifluoressigsäure versetzt und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in 50 ml gesättigte NH_4HCO_3 -Lösung gegeben und die wässrige Phase mit CHCl_3 (2×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

wurden mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 13.2 g (69.4 mmol, 98 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.64 (td, 2 H, CH₂, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 0.4 Hz, H-12), 2.87 (m, 2 H, CH₂, H-11), 3.06 (m, 2 H, CH₂, H-2), 6.03 (m, 1 H, CH, H-3), 7.03 (m, 2 H, CH-arom., H-7/H-9), 7.35 (m, 2 H, CH-arom., H-6/H-10). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 33.4 (C_s, C-11); 40.6 (C_s, C-12); 41.4 (C_s, C-2); 114.7 (d, C_t, ²J = 21.4 Hz, C-7/ C-9); 121.0 (C_t, C-3); 126.9 (d, C_t, ⁵J = 1.32 Hz, C-6/C-10); 136.9 (C_q, C-4); 137.0 (d, C_q, ³J = 7.9 Hz, C-5); 162.3 (d, C_q, ¹J = 246 Hz, C-8); 209.8 (C_q, C-8).

4-(4-Fluorphenyl)cyclohexanon (**23**)

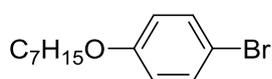


1.0 g Pd/C wurden unter Schutzgas in eine Lösung von 10.8 g (56.8 mmol) **22** in 240 ml EtOAc gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoff-Atmosphäre 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 3 : 1 → 1 : 1) gereinigt und es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 9.2 g (47.9 mmol, 84 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (m, 2 H, CH, H-3/H-3'), 2.20, 2.50 (m, 2 H, H-2/ H-2'), 3.01 (tt, 1 H, CH, ³J_{aa} = 12.0 Hz, ³J_{ae} = 3.4 Hz, H-4), 7.00 (m, 2 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.20 (m, 2 H, CH-arom., H-6/H6'). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 33.4 (C_s, C-3/C-3'); 40.6 (C_s, C-2/ C-2'); 41.4 (C_t, C-4); 114.7 (d, C_t, ²J = 20.7 Hz, C-7/C-7'); 127.4 (d, C_t, ³J = 7.6 Hz, C-6/C-6'); 139.8 (d, C_q, ⁴J = 3.2 Hz, C-5); 161.3 (d, C_q, ¹J = 244 Hz, C-8); 210.1 (C_q, C-1).

1-Brom-4-heptyloxybenzol (**25**)



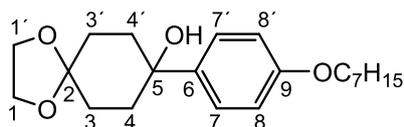
10.0 g (57.8 mmol) 4-Bromphenol, 10.0 g (72.4 mmol) K_2CO_3 und 12.4 g (10.9 ml, 69.4 mmol) 1-Bromheptan wurden in 130 ml DMF 24 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das K_2CO_3 abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 40 : 1) gereinigt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 14.2 g (52.4 mmol, 91 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 6.9 Hz), 1.31-1.46 (m, 8 H, CH_2), 1.73-1.80 (m, 2 H, CH_2), 3.91 (t, 2 H, CH_2 , 3J = 6.6 Hz), 6.77 (AA'BB', 2 H, CH), 7.36 (AA'BB', 2 H, CH).

NMR-Daten entsprechen Literatur [155].

4-Hydroxy-4-(4-heptyloxyphenyl)cyclohexanonethylenketal (**26**)



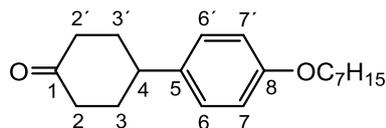
819 mg (33.7 mmol) Magnesiumspäne wurden mit einer Lösung von 8.7 g (32.1 mmol) **25** in 55 ml abs. THF überschichtet und durch leichtes Erhitzen die Grignard-Reaktion zum Anspringen gebracht. Anschließend wurde die restliche Lösung so zugetropft, dass die Reaktionslösung nur leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 15 min bei RT gerührt und die Reaktion durch 30 min Erhitzen unter Rückfluss vervollständigt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde eine Lösung von 4.5 g (96.0 mmol) 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal in 55 ml abs. THF langsam zugetropft und 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung wurde die wässrige Phase mit Et_2O (2×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 6 : 1 \rightarrow 1 : 2) des Rohproduktes ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 9.0 g (25.9 mmol, 81 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 6.9 Hz), 1.31-1.47 (m, 8 H, CH_2), 1.68 (m, 2 H, CH_2), 1.74- 1.83 (m, 4 H, CH_2), 2.04- 2.19 (m, 4 H, CH_2 , H-3/H-3'), 3.93- 3.99 (m, 6 H, H-1/H-1'/OCH₂), 6.86 (AA'BB', 2 H, CH-arom., C-8/C-8'), 7.42 (AA'BB', 2 H, CH-arom., C-7/C-

7') — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3); 22.9, 26.3, 29.3, 29.6 (C_s); 31.1 (C_s , C-3/C-3'); 32.0 (C_s); 36.9 (C_s , C-4/C-4'); 64.5, 64.6 (C_s , C-1/C-1'); 68.3 (C_s); 72.3 (C_q , C-5); 108.7 (C_q , C-2); 114.4 (C_t , C-8/C-8'); 125.9 (C_t , C-7/C-7'); 140.6 (C_q , C-6); 158.4 (C_q , C-9). — MS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 348.2, gefunden 348.2.

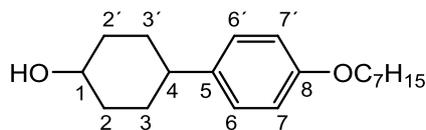
4-(4-Heptyloxyphenyl)cyclohexan-1-on (**29**)



In 100 ml Chlorbenzol wurden 8.0 g (23.0 mmol) **26**, 5.0 g (36.7 mmol) KHCO_3 16 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 100 ml H_2O gewaschen, die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde ein gelber Feststoff erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt und in 100 ml Dichlormethan gelöst, mit 500 mg Palladium/Aktivkohle versetzt und 16 h unter Wasserstoff-Atmosphäre bei RT gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde ein gelber Feststoff erhalten, der ebenfalls ohne weitere Aufreinigung in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit 10 ml TFA versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 20 : 1 \rightarrow 1 : 1) gereinigt. Es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.9 g (13.5 mmol, 58 % über drei Stufen)

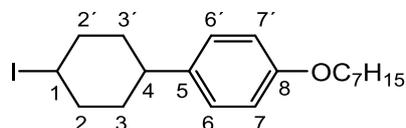
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 6.9$ Hz), 1.31-1.47 (m, 8 H, CH_2), 1.74-1.81 (m, 2 H, CH_2), 1.85-1.96, 2.17-2.22 (m, 2 H, H-3/H-3'), 2.48-2.52 (m, 4 H, H-2/H-2'), 2.98 (tt, 1 H, CH, $^3J_{aa} = 11.8$ Hz, $^3J_{ae} = 3.3$ Hz, H-4), 3.93 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.86 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.15 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-6/H-6') — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3); 22.9, 26.4, 29.4, 29.6, 32.1 (C_s); 34.6 (C_s , C-3/C-3'); 41.8 (C_s , C-2/C-2'); 42.3 (C_t , C-4); 68.4 (OCH_2); 114.9 (C_t , C-7/C-7'); 127.8 (C_t , C-6/C-6'); 137.0 (C_q , C-5); 158.2 (C_q , C-8); 211.6 (C_q , C-1). — MS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 288.21 (100 %), 289.21 (20.6 %); gefunden 288.09 (100 %), 289.09 (21.2 %).

4-(4-Heptyloxyphenyl)cyclohexan-1-ol (**30**)

Zu einer Lösung von 3.3 g (11.4 mmol) **29** in 15 ml abs. THF 651 mg (17.2 mmol) LiAlH₄ gegeben und 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und 20 ml 2 M HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 100 ml Diethylether extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 18 : 1 → 2 : 1) gereinigt. Es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.6 g (9.10 mmol, 80 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3 H, CH₃, ³J = 6.9 Hz), 1.31-1.48 (m, 12 H, CH₂), 1.73-1.81 (m, 2 H, CH₂), 1.91 (m, 2 H, CH₂, H-3/H-3'), 2.08 (m, 2 H, CH₂, H-2/H-2'), 2.44 (m, 1 H, CH₂, H-4), 3.64-3.71 (m, 1 H, CH₂, H-1), 3.92 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.82 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.09 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-6/H-6') — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃); 22.9, 26.4, 29.4, 29.7, 32.2 (C_s); 33.0 (C_s, C-3/C-3'); 36.4 (C_s, C-2/C-2'); 42.9 (C_t, C-4); 68.4 (C_s, OCH₂); 71.1 (C_t, C-1); 114.7 (C_t, C-7/C-7'); 127.9 (C_t, C-6/C-6'); 138.8 (C_q, C-5); 157.8 (C_q, C-8).

4-(4-Heptyloxyphenyl)-1-iodcyclohexan (**31**)

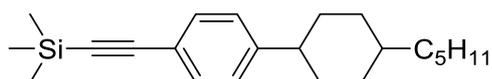
1.4 g (5.5 mmol) Iod wurden in 15 ml DCM gelöst, die Lösung entgast und auf 0 °C abgekühlt. 1.4 g (5.5 mmol) PPh₃ wurde langsam zugetropft und die Lösung 1.5 h bei 0 °C gerührt. Dann wurden 371 mg (5.5 mmol) N-methylimidazol zugegeben und 10 min später 1.4 g (5.0 mmol) **30**. Nach 4 h wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt, mit Et₂O (2 × 50 ml)

extrahiert und mit MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Hexan : Ethylacetat = 20 : 1 \rightarrow 2 : 1) des Rohproduktes ergab eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.5 g (3.6 mmol, 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 6.8$ Hz), 1.31-1.47 (m, 8 H, CH_2), 1.65-1.81 (m, 4H, CH_2), 1.95-2.10 (m, 2H, CH_2 , H-3/H-3'), 2.17-2.21 (m, 2 H, CH_2 , H-2/H-2'), 2.53 (tt, 1 H, $^3J_{\text{aa}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{ae}} = 3.3$ Hz, H-4), 3.94 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH_2), 4.92 (m, 1 H, CH, H-1), 6.85 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.17 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-6/H-6') — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3); 22.9, 26.4, 29.4, 29.7 (C_s); 30.7 (C_s , C-2/C-2'); 32.1, 36.4 (C_t , C-1); 37.0 (C_s , C-3/C-3'); 43.3 (C_t , C-4); 68.4 (C_s , OCH_2); 71.1 (C_q , C-8); 114.8 (C_t , C-7/C-7'); 127.9 (C_t , C-6/C-6'); 138.8 (C_q , C-5); 157.9 (C_q , C-8).

trans-Trimethyl[4-(4-pentylphenyl)cyclohexyl]ethynyl)silan (35)



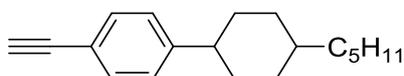
Gemäß AAV wurden 940 mg (3.0 mmol) 1-Brom-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol in 50 ml NEt_3 gelöst, entgast und 220 mg (313 μmol) $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ und 10 mg (158 μmol) CuI zugegeben. Anschließend wurden 328 μg (470 μl , 3.3 mmol) TMSA zugetropft und das Reaktionsgemisch bei 60 °C für 14 h gerührt. Das Lösemittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt, es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 947 mg (3.0 mmol, 98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.23 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.71 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 0.80–1.26 (m, 14 H, CH_2), 1.67 (m, 4 H, CH_2), 2.56 (m, 1 H, CH), 3.02 (s, 1 H, CH), 6.94 (AA'BB', 2 H, CH-arom.), 7.40 (AA'BB', 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [97].

trans-1-Ethynyl-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol (36)



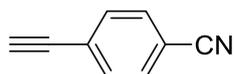
400 mg (1.2 mmol) **35** wurden in einer Mischung aus THF/MeOH (25/25 ml) und 220 mg (1.6 mmol) K_2CO_3 gelöst und über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 305 mg (1.2 mmol, 95 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 0.99–1.46 (m, 14 H, CH_2), 1.86 (d, 4 H, CH_2 , 3J = 10.8 Hz), 2.56 (m, 1 H, CH), 3.02 (s, 1 H, CH), 7.15 (AA'BB', 2 H, CH-arom.), 7.40 (AA'BB', 2 H, CH-arom.).

NMR-Daten entsprechen Literatur [97].

4-Ethynylbenzonnitril (**39**)



Nach AAV wurden 2.0 g (11.0 mmol) 4-Brombenzonnitril in 40 ml NEt_3 gelöst und 100 mg (142 μ mol) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 3 mg (50 μ mol) CuI sowie 1.4 g (2.16 ml, 14.3 mmol) TMSA hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 10 : 1) als gelber Feststoff isoliert. Anschließend wurde das Produkt in 250 ml MeOH/THF (1/1) gelöst und 2.0 g (14.4 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, anschließend das K_2CO_3 abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 10 : 1) ergab einen gelben Feststoff.

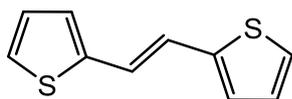
Ausbeute: 1.2 g (9.7 mmol, 88 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.30 (s, 1 H), 7.56 (m, 2 H, CH-arom.), 7.61 (m, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [98].

8.3.1 Kernbausteine

1,2-Di-(2-thienyl)ethen (**41**)



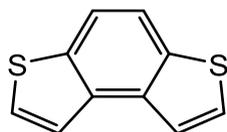
Zu einer Lösung von 5.6 g (50.0 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd in 100 ml THF wurde innerhalb von 30 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 11.3 g (6.50 ml, 59.3 mmol) TiCl_4 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitergerührt und anschließend 7.80 g Zinkstaub innerhalb von 30 min zugegeben und weitere 30 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf RT aufgetaut und 3.5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurden 100 ml Eiswasser zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in 80 ml Dichlormethan gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden ebenfalls abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Hexan umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.9 g (20.3 mmol, 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.99$ (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.6$ Hz), 7.05 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 3.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.06 (s, 2 H, CH-arom.), 7.18 (m, 2 H, CH-arom.).

Die Synthese und die NMR-Daten entsprechen Literatur [89].

Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (5)



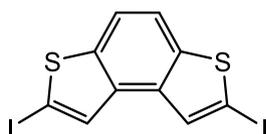
1.9 g (9.6 mmol) **41** wurden in 650 ml Toluol gelöst, 191 mg (0.28 ml, 9.6 mmol) Propylenoxid und portionsweise innerhalb von 3 h 611 mg (2.0 mmol) Iod zugegeben. Die Lösung wurde 4 h mit einer 450 W Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 150 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 1 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3×100 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel auf ca. 100 ml eingeeengt und das Rohprodukt durch Säulenfiltration gereinigt. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden

Ausbeute: 1.80 g (9.5 mmol, 98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, 2 H, CH-arom., $^3J = 5.5$ Hz), 7.71 (d, 2 H, CH-arom., $^3J = 5.3$ Hz), 7.82 (s, 2 H, CH-arom.).

Die Synthese und die NMR-Daten entsprechen Literatur [99].

2,7-Diiodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (9)



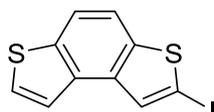
6.00 ml (39.8 mmol) TMEDA wurden in 65 ml abs. THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 5.03 ml (12.6 mmol) n-BuLi (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft. Nach 10 min bei -78 °C wurden 996 mg (5.2 mmol) **5** zugegeben und das Reaktionsgemisch auf -20 °C aufgetaut und weitere 45 min gerührt. Anschließend wurde die Mischung wieder auf -78 °C gekühlt und 3.8 g (14.9 mmol) Iod zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei RT gerührt, mit 100 ml gesättigter NH_4Cl -Lsg. versetzt und mit Et_2O (3×150 ml) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Dichlormethan) isoliert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.2 g (5.0 mmol, 96 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (s, 2 H, CH-arom.), 7.80 (s, 2 H, CH-arom.).

Die Synthese und die NMR-Daten entsprechen Literatur [100].

2-Iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (12)



Eine Lösung aus 100 ml abs. THF und 3.64 ml (23.0 mmol) TMEDA auf -78 °C gekühlt und 15.1 ml (24.2 mmol) n-BuLi (1.6 M-Lösung in Hexan) zugegeben. 10 min später wurden 4.4 g (23.0 mmol) **5** hinzugefügt, das Gemisch auf -20 °C aufgetaut und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung wieder auf -78 °C gekühlt und

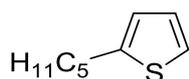
5.8 g (23.0 mmol) I₂ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht aufgetaut, mit 100 ml ges: NH₄Cl-Lsg. versetzt und mit Et₂O (3×100 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Dichlormethan) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 5.8 g (20.6 mmol, 80%)

H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 4.7 Hz), 7.61 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 4.7 Hz), 7.68 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 8.8 Hz), 7.76 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 8.8 Hz), 7.88 (s, 1 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [101].

2-Pentylthiophen (43)



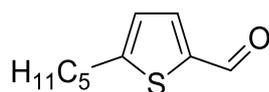
3.0 g (30.3 mmol) Thiophen wurden in abs. 50 ml THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 48.6 ml (30.3 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) im N₂-Gegenstrom zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei -78 °C gerührt, 5.3 g (35.3 mmol) 1-Brompentan zugegetropft und über Nacht ohne Kühlung gerührt. Anschließend wurde 100 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben und das Produkt mit Et₂O (3×150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über eine kurze Säule (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt. Es konnte eine gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 4.7 g (30.5 mmol, 95 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, 3 H, ³J = 7.9 Hz, CH₃), 1.35 (t, 4 H, CH₂), 1.68 (m, 2 H, CH₂), 2.82 (td, 2 H, ³J = 7.3, ⁵J = 0.8), 6.77 (m, 1 H, CH-arom.), 6.91 (m, 1 H, CH-arom.), 7.10 (dd, 1 H, CH-arom., ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [105].

5-Pentylthiophen-2-carbaldehyd (44)



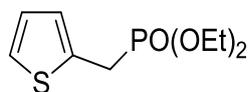
Zu einer Lösung aus 4.7 g (30.7 mmol) **43** in 7.13 ml (92.1 mmol) DMF wurden langsam bei 0 °C 8.40 ml (92.1 mmol) POCl₃ zugetropft, anschließend wurde die Reaktion über Nacht bei 75 °C gerührt, auf Eiswasser gegossen und das Produkt mit Chloroform (3×150 ml) extrahiert. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Säule (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt und es konnte eine gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 5.0 g (27.0 mmol, 88 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, 3 H, ³J = 7.9 Hz, CH₃), 1.36 (t, 4 H, CH₂), 1.70 (m, 2 H, CH₂), 2.82 (td, 2 H, ³J = 7.3, ⁵J = 0.8), 6.89 (dt, 1 H, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, CH-arom.), 7.60 (m, 1 H, ³J = 3.70 Hz, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen Literatur [156].

Diethyl(2-thienylmethyl)phosphonat (45)



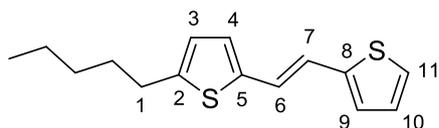
In 50 ml THF wurden 5.0 g (44.4 mmol) Thiophen-2-carbaldehyd gelöst, auf 0 °C gekühlt und vorsichtig 2.2 g (57.8 mmol) LiAlH₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen Methanol und anschließend H₂O zur Mischung gegeben und mit Et₂O (3×100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt und es konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden, mittels Dünnschichtchromatographie konnte die Reinheit des Produktes bestätigt werden. Ausbeute: 4.2 g (37.3 mmol, 84 %). Im nächsten Schritt wurden 3.22 ml (40.0 mmol) Pyridin zugegeben, die Mischung auf 0 °C gekühlt und 5.40 ml (57.7 mmol) PBr₃ vorsichtig zugetropft. Die Reaktion wurde 2 h bei RT gerührt, anschließend mit 9.88 ml (88.8 mmol) POEt₃ vermengt, auf 130 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die säulenchromatographische (Laufmittel: Cyclohexan) Aufreinigung ergab eine gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 7.2 g (30.9 mmol, 70 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (m, 6 H, CH_3), 3.60 (dd, 2 H, $^3J = 3.3$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz), 4.07 (m, 4 H, CH_2), 6.97 (m, 2 H, CH-arom.), 7.18 (m, 1 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [106].

(E)-2-(5-Pentyl-2-thienylethenyl)thiophen (**46**)

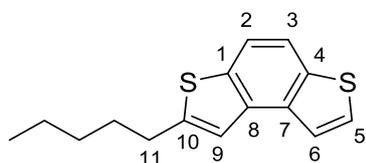


Zu einer Lösung aus 5.0 g (21.3 mmol) **44** und 3.9 g (21.3 mmol) **45** in 25 ml abs. THF bei 0 °C und unter Schutzgas 2.6 g (23.5 mmol) KOtBu zugegeben und das Gemisch für 45 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 50 ml H_2O zugefügt und das Rohprodukt mit Et_2O (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und **46** konnte durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 4.50 g (17.1 mmol, 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.35 (m, 4 H, CH_2), 1.64–1.71 (m, 2 H, CH_2), 2.78 (td, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, CH_2 , H-1), 6.65 (dt, 1 H, CH-arom., $^3J = 3.5$ Hz, $^4J = 0.89$ Hz, H-3), 6.83 (d, 1H, CH-arom., $^3J = 3.5$ Hz, H-4), 6.92 (d, 1H, CH, $^3J = 15.9$ Hz, H-6 o. H-7), 6.97 (d, 1H, CH-arom., $^3J = 5.1$ Hz), 6.98 (d, 1H, CH, $^3J = 15.9$ Hz, H-6 o. H-7), 6.98 (d, 1H, CH-arom., $^3J = 6.2$ Hz), 7.15 (m, 1 H, CH-arom.). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3); 22.7, 30.7, 31.5, 31.6 (C_s); 120.5 (C_s , C-6 o. C-7), 122.3 (C_s , C-6 o. C-7); 124.2 (C_s); 125.0 (C_s , C-3); 125.8 (C_s); 126.4 (C_s , C-4), 127.9 (C_s); 140.3, 143.0 (C_q); 145.8 (C_q , C-2). — MS (Maldi-TOFof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{S}_2$ [M^+]: 262.43, gef.: 262.08 (100, M^+), 263.09 (16, [$\text{M}+1$] $^+$), 264.08 (7, [$\text{M}+2$] $^+$).

2-Pentylbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**47**)

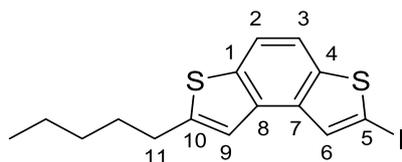


500 mg (1.9 mmol) **46** und 110 mg (1.9 mmol) Propylenoxid wurden in 200 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde durch Quarzglas in einem Tauchschacht 4 h mit einer 450 W Quecksilberdampfhochdrucklampe bestrahlt, währenddessen wurden 241 mg (950 μ mol) Iod portionsweise zugegeben. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 50 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 1 h bei RT gerührt. Die mit Et_2O (3 \times 150 ml) extrahierte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel auf ca. 100 ml eingeeengt und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel: Toluol) isoliert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 460 mg (1.8 mmol, 92%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.1 Hz), 1.40 (m, 4 H, CH_2), 1.81 (m, 2 H, CH_2), 2.98 (td, 2 H, CH_2 , 3J = 7.6 Hz, 4J = 0.7 Hz, H-11), 7.39 (dd, 1 H, 4J = 0.9 Hz, 5J = 0.6 Hz, H-9), 7.52 (d, 1 H, 3J = 5.4 Hz, H-5 o. H-6), 7.64 (dd, 1 H, 3J = 5.3 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-5 o. H-6), 7.71 (d, 1 H, 3J = 8.6 Hz, H-2 o. H-3), 7.74 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.6 Hz, H-2 o. H-3) ppm. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3); 22.8, 31.2, 31.4, 31.7 (C_β); 118.1, 118.9, 119.0, 122.2, 126.4 (C_T); 134.4, 135.4, 135.9, 136.7 (C_q); 147.8 (C_q , C-10).

2-Iod-7-pentylbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**48**)



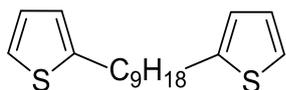
345 μ l (2.3 mmol) TMEDA wurden in 35 ml abs. THF gelöst, auf -78 $^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.43 ml (2.3 mmol) n-Buli (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft, nach weiteren 10 min wurden 460 mg (1.8 mmol) **47** hinzugegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei -20 $^\circ\text{C}$ gerührt und nach Abkühlen auf -78 $^\circ\text{C}$, 576 mg (1.5 mmol) Iod hinzugefügt. Die Reaktion wurde 14 h bei RT gerührt, anschließend gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben, das Produkt mit Et_2O (3 \times 100 ml) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 576 mg (1.5 mmol, 85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.3 Hz), 1.36-1.44 (m, 4 H, CH_2), 1.79 (m, 2 H, CH_2), 2.96 (td, 2 H, CH_2 , 3J = 7.6 Hz, 4J = 0.7 Hz, H-11), 7.29 (m, 1 H, CH-arom., H-9), 7.60

(dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.64 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.7$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.82 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.5$ Hz, H-6). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3); 22.8, 31.2, 31.3, 31.6 (C_s); 116.8, 118.8, 119.0 (CH-arom); 134.0, 135.5, 136.2 (C_q); 141.5 (C_q , C-10); 148.3 (C_q , C-5).

2,2'-(1,9-nonandiyl)bisthiophen (49a)



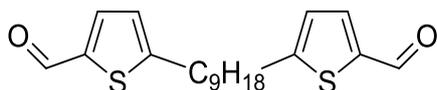
3.0 g (2.86 ml, 30.3 mmol) Thiophen wurden in abs. 50 ml THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 24.6 ml (39.4 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) im N_2 -Gegenstrom zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei -78 °C gerührt, 4.3 g (15.2 mmol) 1,9-Dibromnonan zugegeben und über Nacht ohne Kühlung gerührt. Anschließend wurden 80 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben und mit Et_2O (3×150 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt. Es konnte eine gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 4.8 g (15.1 mmol, 99 %)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ -1.33 (m, 10 H, CH_2), 1.66 (m, 4 H, CH_2), 2.80 (m, 4 H, CH_2), 6.90 (m, 2 H, CH-arom.), 7.09 (m, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen der Literatur [157].

5,5'-(1,9-nonandiyl)bis-2-thiophencarbaldehyd (50a)



4.9 g (21.5 mmol) **35a** wurden in 9.93 ml (129 mmol) DMF gelöst, auf 0 °C gekühlt und 11.8 ml (129 mmol) POCl_3 wurden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 0 °C für 20 min gerührt, 2 h unter Rückfluss erhitzt und schließlich auf Eiswasser gegossen. Das Produkt wurde mit Chloroform (3 x 100 ml) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel entfernt. Produkt Fehler!

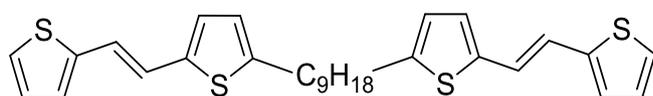
erweisquelle konnte nicht gefunden werden. konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetate = 10 : 1) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.8 g (7.2 mmol, 37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.30 (m, 10 H, CH_2), 1.70 (m, 4 H, CH_2), 2.89 (m, 4 H, CH_2 , CH_2 -C-1), 6.90 (dt, 2 H, CH-arom., 3J = 3.77 Hz, 4J = 0.76 Hz, H-2), 7.61 (d, 2 H, CH-arom., 3J = 3.85 Hz, H-3), 9.82 (s, 2H, CH-arom., H-5) ppm.

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [158].

(E,E)-1,9-Bis[5-(2-thienylethenyl)-2-thienyl]nonan (**51a**)



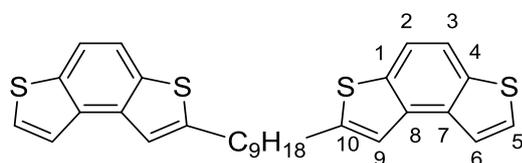
In 25 ml abs. THF wurden 5.0 g (21.3 mmol) **50a**, 3.9 g (21.3 mmol) **45** gelöst und 2.6 g (23.5 mmol) KOtBu bei 0 °C hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 45 min bei RT gerührt, anschließend 10 ml H_2O hinzugefügt und das Produkt mit Et_2O (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und **37a** konnte mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 20 : 1 → 6 : 1) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 4.5 g (17.1 mmol, 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.31 – 1.38 (m, 10 H, CH_2), 1.67 (m, 4 H, CH_2), 2.78 (m, 4 H, CH_2 , CH_2 -C-1), 6.64 (dt, 2 H, CH-arom., 3J = 3.5 Hz, 4J = 0.9 Hz, H-2), 6.83 (d, 2 H, CH-arom., 3J = 3.5 Hz, H-3), 6.92 (d, 2 H, CH, 3J = 15.9 Hz, H-5 o. H-6), 6.98 (d, 2H, CH-arom., 3J = 16.0 Hz, H-5 o. H-6), 6.98 (m, 2 H, CH-arom.), 7.12 (m, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [158].

1,9-Bis(benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)nonan (**52a**)

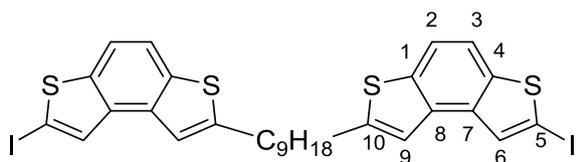


In 200 ml Toluol wurden 250 mg (337 μmol) **51a** und 286 μl (4.1 mmol) Propylenoxid gelöst und durch Quarzglas in einem Tauchschaft 5 h mit einer 450 W Quecksilberdampfhochdrucklampe bestrahlt. Innerhalb von 3 h wurden 518 mg (4.1 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 50 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 1 h bei RT gerührt. Die mit Et_2O (3 \times 150 ml) extrahierte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel auf ca. 100 ml eingeeengt und über einer kurzen Säule mit Toluol filtriert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 271 mg (364 μmol , 54 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.39 (m, 10 H, CH_2), 1.79 (m, 4 H, CH_2), 2.97 (td, 4 H, CH_2 , 3J = 7.4 Hz, 5J = 0.7 Hz, CH_2 -C-10), 7.37 (m, 2 H, CH-arom., H-9), 7.51 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 5.0 Hz, 5J = 0.3 Hz, H-5 o. H-6), 7.63 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 5.3 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-5 o. H-6), 7.70 (m, 2 H, CH-arom., H-2 o. H-3), 7.73 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 8.55 Hz, 5J = 0.65 Hz, H-2 o. H-3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 29.4, 29.6, 29.7, 31.2, 31.6 (C_s); 118.8, 118.9 (C_s , C-2/C-3); 119.0 (C_s , C-9); 122.2, 126.4 (C_s , C-5/C-6); 134.4, 135.4, 135.9, 136.5 (C_q); 147.7 (C_q , C-10). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{S}_4$ [M^+]: 504.11, gef.: 504.1 (100, M^+), 505.1 (31, [$\text{M}+1$] $^+$), 506.1 (21, [$\text{M}+2$] $^+$), 507.1 (6, [$\text{M}+3$] $^+$), 508.1 (2, [$\text{M}+4$] $^+$).

1,9-Bis(7-iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)nonan (52a)

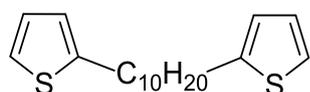


0.54 ml (3.55 mmol) TMEDA wurden in 40 ml abs. THF gelöst, auf -78°C gekühlt und 3.30 ml (5.33 mmol) *n*-Buli (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft, nach weiteren 10 min wurden 500 mg (674 μmol) **51a** hinzugegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei -20°C gerührt und nach Abkühlen auf -78°C , 576 mg (1.49 mmol) Iod hinzugefügt. Die Reaktion wurde über Nacht bei RT gerührt, anschließend gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben, das Produkt mit Et_2O (3 \times 100 ml) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 557 mg (561 μmol , 83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33 - 1.43$ (m, 10 H, CH_2), 1.77 (m, 4 H, CH_2), 2.94 (td, 4 H, CH_2 , $^3J = 7.4$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C-10}$), 7.28 (m, 2H, CH-arom., H-9), 7.60 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.64 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.82 (d, 2H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-6). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.4, 29.6, 29.7, 31.2, 31.6$ (C_s); 116.8 (C_s , C-2 o. C-3); 118.8 (C_s , C-9); 119.1 (C_s , C-2 o. C-3); 132.1 (C_s , C-6); 134.0 (C_q , C-1 o. C-8); 135.5 (C_q , C-7 o. C-4); 136.2 (C_q , C-1 o. C-8); 141.5 (C_q , C-7 o. C-4); 148.3 ($\text{C}_q\text{-arom.}$). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{S}_4$ [M^+]: 755.90, gef.: 755.90 (100, M^+), 756.91 (32, $[\text{M}+1]^+$), 757.90 (27, $[\text{M}+2]^+$).

2,2'-(1,10-decandiyl)bisthiophen (**49b**)



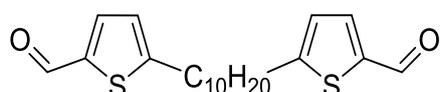
3.0 g (2.86 ml, 30.3 mmol) Thiophen wurden in abs. 60 ml THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 20.8 ml (33.3 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei -78 °C gerührt, 4.6 g (3.34 ml, 15.2 mmol) 1,10-Dibromdecan zugegeben und über Nacht ohne Kühlung gerührt. Anschließend wurden 80 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugefügt und das Gemisch mit Et_2O (3×150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt. Es konnte eine gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 3.0 g (12.3 mmol, 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24\text{-}1.33$ (m, 12 H, CH_2), 1.66 (m, 4 H, CH_2), 2.80 (m, 4 H, CH_2), 6.90 (m, 2 H, CH-arom.), 7.09 (m, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen Literatur [157].

1,10-Bis(5-formyl-2-thienyl)decan (**50b**)



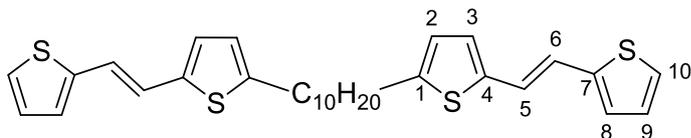
2.2 g (8.9 mmol) **49b** wurden in 4.10 ml (53.2 mmol) DMF gelöst, auf 0 °C gekühlt und 4.86 ml (53.2 mmol) POCl₃ langsam zugetropft. Das Gemisch wurde bei 0 °C für 20 min gerührt, 2 h unter Rückfluss erhitzt und schließlich auf Eiswasser gegossen. Das Produkt wurde mit Chloroform (3 x 100 ml) extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel entfernt. Produkt **50b** konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetate = 6 : 1) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.5 g (4.8 mmol, 54 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (m, 12 H, CH₂), 1.70 (m, 4 H, CH₂), 2.89 (pseudo-t, 4 H, CH₂, CH₂-C-1), 6.90 (dt, 2 H, CH-arom., ³J = 3.77 Hz, ⁴J = 0.76 Hz, H-2), 7.60 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 3.75 Hz, H-3), 9.82 (s, 2H, CH-arom., H-5).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen Literatur [157].

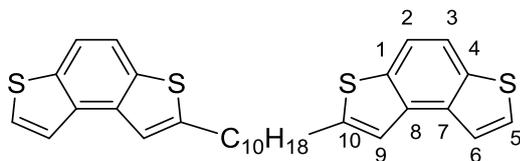
(E,E)-1,9-Bis[5-(2-thienylethenyl)-2-thienyl]decan (**51b**)



1.2 g (4.1 mmol) **50b** und 2.0 g (8.6 mmol) **45** wurden in 25 ml THF gelöst, das Gemisch auf 0 °C gekühlt und 1.0 g (9.0 mmol) KOtBu hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 45 min bei RT gerührt, anschließend 10 ml H₂O hinzugefügt und das Produkt mit Et₂O (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und **51b** konnte durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 9 : 1) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 919 mg (3.1 mmol, 75 %)

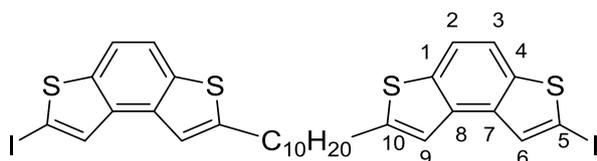
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 – 1.38 (m, 12 H, CH₂), 1.67 (m, 4 H, CH₂), 2.77 (m, 4 H, CH₂, CH₂-C-1), 6.64 (dt, 2 H, CH-arom., ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, H-2), 6.83 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 3.5 Hz, H-3), 6.92 (d, 2 H, CH, ³J = 15.9 Hz, H-5 o. H-6), 6.98 (d, 2 H, CH-arom., ³J = 16.0 Hz, H-5 o. H-6), 6.98 (m, 2 H, CH-arom.), 7.14 (m, 2 H, CH-arom.). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 29.4, 29.7, 29.8, 30.7, 31.9 (C_s); 120.5, 122.3 (C_t, C-5/C-6); 124.2 (C_t, C-2); 125.0; 125.8; 126.5 (C_t, C-3); 128.0 (C_t); 140.3, 143.1 (C_q); 145.8 (C_q, C-1). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für C₂₉H₂₆I₂S₄ [M⁺]: 522.15, gef.: 522.07 (100, M⁺), 523.10 (38, [M+1]⁺), 524.12 (24, [M+2]⁺).

1,10-Bis(benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)decan (52b)

In 200 ml Toluol wurden 1.1 g (2.2 mmol) **51b** und 611 μ l (8.7 mmol) Propylenoxid gelöst und durch Quarzglas in einem Tauchschacht 6 h mit einer 450 W Quecksilberdampfhochdrucklampe bestrahlt. Innerhalb von 4 h wurden 1.1 g (8.7 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 150 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 1 h bei RT gerührt. Die mit Et_2O (3×150 ml) extrahierte organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und **52b** konnte als gelber Feststoff durch Säulenfiltration erhalten werden.

Ausbeute: 1.1 g (1.4 mmol, 64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (m, 12 H, CH_2), 1.79 (m, 4 H, CH_2), 2.97 (td, 4 H, CH_2 , 3J = 7.4 Hz, 5J = 0.7 Hz, CH_2 -C-10), 7.37 (m, 2 H, CH-arom., H-9), 7.51 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 5.0 Hz, 5J = 0.31 Hz, H-5 o. H-6), 7.63 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 5.39 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-5 o. H-6), 7.70 (pseudo-d, 2 H, CH-arom., H-2 o. H-3), 7.73 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.6 Hz, H-2 o. H-3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 29.4, 29.6, 29.7, 31.2, 31.6 (C_s); 118.8, 118.9 (C_s , C-2/C-3); 119.0 (C_s , C-9); 122.2, 126.4 (C_s , C-5/C-6); 134.4, 135.4, 135.9, 136.5 (C_q); 147.7 (C_q , C-10).

1,10-Bis(7-iodbenzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)decan (53b)

0.47 ml (3.1 mmol) TMEDA wurden in 50 ml abs. THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 1.93 ml (3.1 mmol) n-Buli (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft, nach weiteren 10 min wurden 700 mg (1.4 mmol) **52b** hinzugegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei -20 °C gerührt und nach abkühlen auf -78 °C, 787 mg (3.1 mmol) Iod zugefügt. Die Reaktion wurde über Nacht bei RT

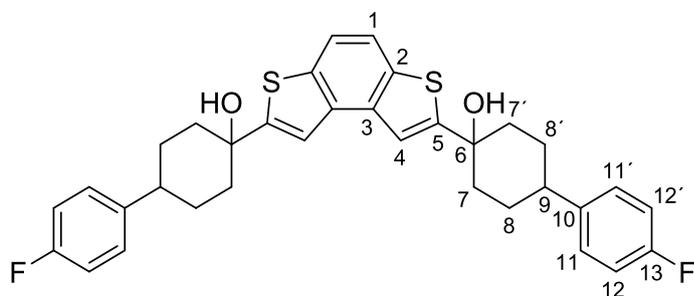
gerührt, anschließend gesättigte Na₂S₂O₃-Lösung zugegeben, das Produkt mit Et₂O (3×100 ml) extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 770 mg (1.0 mmol, 74 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 – 1.43 (m, 10 H, CH₂), 1.77 (m, 4 H, CH₂), 2.94 (td, 4 H, CH₂, ³J = 7.4 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, CH₂-C-10), 7.28 (m, 2H, CH-arom., H-9), 7.60 (dd, 2 H, CH-arom., ³J = 8.62 Hz, ⁵J = 0.65 Hz, H-2 o. H-3), 7.64 (dd, 2 H, CH-arom., ³J = 8.6 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, H-2 o. H-3), 7.82 (d, 2H, CH-arom., ⁵J = 0.7 Hz, H-6). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 29.4, 29.6, 29.7, 31.2, 31.6 (C_s); 116.8 (C_s, C-2 o. C-3); 118.8 (C_s, C-9); 119.1 (C_s, C-2 o. C-3); 132.1 (C_s, C-6); 134.0 (C_q, C-1 o. C-8); 135.5 (C_q, C-7 o. C-4); 136.2 (C_q, C-1 o. C-8); 141.5 (C_q, C-7 o. C-4); 148.3 (C_q-arom.). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für C₃₀H₂₈I₂S₄ [M⁺]: 769.92, gef.: 769.94 (100, M⁺), 770.94 (57, [M+1]⁺), 771.94 (36, [M+2]⁺).

8.3.2 Verbindungen nach Kupplung von Arm und Kern

2,7-Bis{4-Hydroxy-[1-(4-fluorphenyl)cyclohexyl]}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**54**)



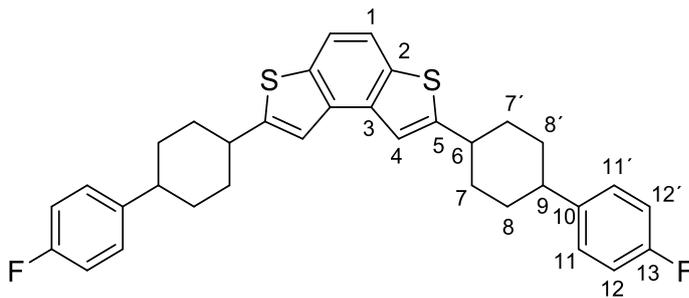
Eine Lösung aus 19 ml abs. THF und 2.40 ml (15.9 mmol) TMEDA wurde bei -78 °C unter Schutzgas 1.90 ml (1.8 mmol) n-BuLi (2.5 M-Lösung in Hexan) zugetropft und 10 min später 350 mg (1.8 mmol) **5** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -20°C erwärmt und 20 min bei konstanter Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung wieder auf -78°C gekühlt und 1.2 g (6.3 mmol) **23** in 6 ml abs. THF gelöst zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT erwärmt, anschließend mit 20 ml ges. NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Et₂O (2×100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung

(Laufmittel: Hexan : Dichlormethan = 6 : 1 → 3 : 1) des Rohproduktes ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 230 mg (300 μ mol, 16 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.65-1.72 (m, 2 H, CH_2), 1.85-2.20 (m, 10 H, CH_2), 2.25 (m, 2 H, CH_2), 2.62 (m, 2 H, H-9), 6.91 (m, 2 H, CH-arom.), 7.01 (m, 2 H, CH-arom.), 7.08 (m, 2 H, CH-arom.), 7.25 (m, 2 H, CH-arom.), 7.73 (d, 1 H, CH-arom., 5J = 0.62 Hz, H-4), 7.78 (s, 1 H, CH-arom., 5J = 0.62 Hz, H-4), 7.74 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 8.84 Hz, 5J = 0.50 Hz, H-1), 7.77 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 8.59 Hz, 5J = 0.62 Hz, H-1). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [M^+]: 574.18, gef.: 574.13 (100, M^+), 575.14 (39, [$\text{M}+1^+$]), 576.14 (9.6, [$\text{M}+2^+$]).

trans,trans-2,5-Bis[4-(4-fluorphenyl)cyclohexyl]benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (**V1**)



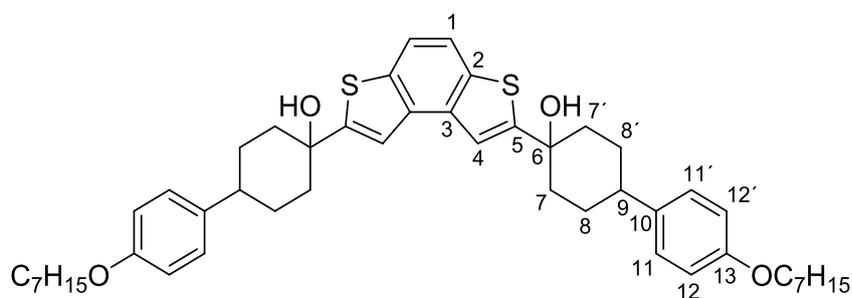
1.8 g (13.2 mmol) KHSO_4 wurden zu einer Lösung aus 230 mg (300 μ mol) **54** in 10 ml Chlorbenzol gegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml H_2O gewaschen und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in 10 ml THF gelöst, mit 170 mg Pd/C versetzt und 12 h unter H_2 -Atmosphäre bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Hexan : Dichlormethan = 6 : 1 → 3 : 1) des Rohproduktes ergab einen gelben Feststoff. Dieser bestand aus 3 Diastereomeren, die mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie getrennt wurden. Ausbeute des Gemisches: 120 mg (163 μ mol, 54 % über 2 Stufen).

Trans-trans-Form: 9.1 mg (12.0 μ mol, 4 %), Cis-cis-Form: 2.0 mg (2.69 μ mol, 1 %), Trans-cis: 3.0 mg (4.04 μ mol, 1 %).

Trans-trans -Form: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.59-1.81 (m, 8 H, CH_2 , H-7_a/H-7'_a/H-8_a/H-8'_a), 2.06 (m, 4 H, CH_2 , H-8_e/H-8'_e), 2.33 (m, 4 H, CH_2 , H-7_e/H-7'_e), 2.63 (m, 2 H, H-9), 3.03 (m,

2 H, H-6), 7.01 (m, 4 H, CH-arom., H-12/H-12'), 7.21 (m, 4 H, CH-arom., H-11/H-11'), 7.38 (s, 2 H, CH-arom., H-1), 7.66 (s, 2 H, CH-arom., H-4) — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 30.3; 34.7 (C_s), 35.7 (C_s , H-7_e/H-7'_e), 40.3 (C_t , C-6), 42.8 (C_t , C-9), 114.9 (d, C-12/C-12', 2J = 21.1 Hz), 116.6 (C_t , C-1), 117.7 (C_t , C-4), 128.0 (d, C_t , C-11/C-11', 3J = 3.0 Hz), 134.4, 135.0 (C_q); 142.6 (d, C_q , C-10, 4J = 3.0 Hz); 152.3 (C_q), 162.0 (d, C_q , C-13, 1J = 244 Hz). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{O}_2\text{S}_2$ [M^+]: 542.19, gef.: 542.08 (100, M^+), 543.11 (56, [$\text{M}+1^+$]), 544.13 (25, [$\text{M}+2^+$]). **Cis –cis-Form**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.80-1.93 (m, 8 H, CH_2 , H-7_a/H-7'_a/H-8_a/H-8'_a), 2.05 (m, 4 H, CH_2 , H-8_e/H-8'_e), 2.34 (m, 4 H, CH_2 , H-7_e/H-7'_e), 2.69 (m, 2 H, H-9), 3.45 (m, 2 H, H-6), 6.92 (m, 4 H, CH-arom., H-12/H-12'), 7.13 (m, 4 H, CH-arom., H-11/H-11'), 7.43 (s, 2 H, CH-arom., H-1), 7.67 (s, 2 H, CH-arom., H-4). **Cis-trans-Form**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.59-1.9 (m, 8 H, CH_2 , H-7_a/H-7'_a/H-8_a/H-8'_a), 2.06 (m, 4 H, CH_2 , H-8_e/H-8'_e), 2.34 (m, 4 H, CH_2 , H-7_e/H-7'_e), 2.65 (m, 2 H, H-9_e/H-9_a), 3.03 (m, 1 H, H-6_a), 3.48 (m, 1 H, H-6_e), 6.92, 7.00 (m, 2 H, CH-arom., H-12/H-12'), 7.13, 7.21 (m, 2 H, CH-arom., H-11/H-11'), 7.40, 7.43 (s, 1 H, CH-arom., H-1), 7.67 (s, 2 H, CH-arom., H-4).

2,7-Bis{4-Hydroxy-[1-(4-heptyloxyphenyl)cyclohexyl]}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (57)



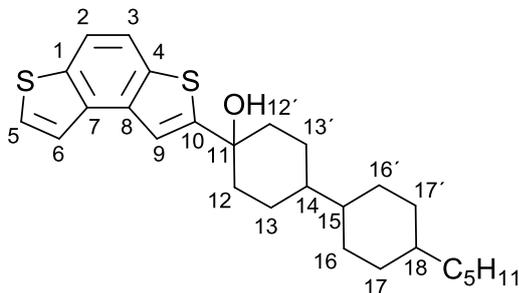
Eine Lösung aus 14 ml abs. THF und 1.60 ml (15.9 mmol) TMEDA wurde bei -78°C unter Schutzgas 2.04 ml (3.27 mmol) n-BuLi (2.5 M-Lösung in Hexan) zugetropft und 10 min später 270 mg (1.42 mmol) **5** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -20°C erwärmt und 20 min bei konstanter Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung wieder auf -78°C gekühlt und 1.1 g (3.1 mmol) **29** in 4 ml abs. THF gelöst zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT erwärmt, anschließend mit 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt und mit Et_2O (2×100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung

(Laufmittel: Hexan : Dichlormethan = 6 : 1 → 3 : 1) des Rohproduktes ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 105 mg (130 μ mol, 9 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 6 H, CH_3 , 3J = 6.8 Hz), 1.31-1.48 (m, 24 H, CH_2), 1.78 (m, 4 H, CH_2 , H-8_e/H-8'_e), 1.98-2.15 (m, 8 H, CH_2), 2.24 (m, 4 H, CH_2 , H-7_e/H-7'_e), 2.61 (m, 2 H, H-9), 3.63 (m, 1 H, C-OH), 3.77 (m, 1H, C-OH), 3.95 (t, 4 H, 3J = 6.6 Hz, $\text{CH}_2\text{OC-13}$), 6.86 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-11/H-11'), 7.20 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-12/H-12'), 7.58 (s, 2 H, CH-arom., H-1), 7.71 (s, 2 H, CH-arom., H-2) — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 22.7, 26.1, 29.2, 29.5, 29.8, 31.9 (C_s); 40.3 (C_s , C-7/C-7'); 42.8 (C_t , C-9); 68.1 (C_s); 72.1 (C_q , C-6); 114.5 (C_t , CH-arom., C-11/C-11'), 116.3, 118.5 (C_t , CH-arom., C-1/C-4) 127.7 (C_t , CH-arom., C-12/C-12'), 134.7, 135.6, 138.8, 156.1, 157.7 (C_q). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{S}_2$ [M^+]: 766.41, gef.: 766.40 (100, M^+), 767.41 (57, [$\text{M}+1$] $^+$), 768.42 (32, [$\text{M}+2$] $^+$).

2-[4-Hydroxy-[4'-pentyl(1,1'-bicyclohexyl)-4-yl]]-benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (61)

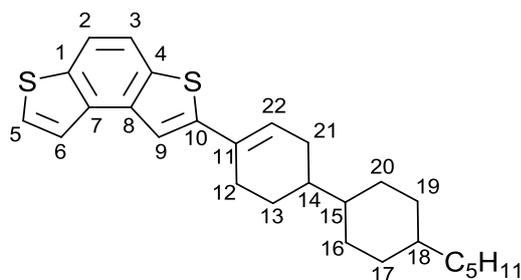


In 100 ml abs. THF wurden 3.0 mg (9.44 mmol) **12** gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 5.20 ml (10.4 mmol) *i*PrMgCl (2M-Lösung in Hexan) zur Lösung getropft, auf -20 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen auf -78 °C wurden 2.6 g (10.4 mmol) 4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-on zum Reaktionsgemisch gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung beendet und das Produkt mit Et_2O (3×100 ml) extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Die organischen Phasen wurden vereinigt, das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 2 : 1) aufgereinigt. Es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.5 g (7.9 mmol, 84 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-1.31 (m, 20 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 1.06 (m, 2 H, CH_2), 1.12-1.32 (m, 11 H, CH_2), 1.50 – 1.61 (m, 3 H, CH_2), 1.70-1.80 (m, 6 H, CH_2), 1.90-1.98 (m, 3 H, CH_2), 2.13 (m, 2 H, CH_2), 7.53 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 5.4 Hz, 5J = 0.5 Hz, H-5 o. H-6), 7.56 (d, 1 H, CH-arom., 5J = 0.6 Hz), 7.65 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 5.4 Hz, 5J = 0.6 Hz, H-5 o. H-6), 7.73 (m, 1 H, CH-arom., H-2 o. H-3), 7.76 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.7 Hz, 5J = 0.6 Hz, H-2 o. H-3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.5 (CH_3); 23.1, 25.8, 27.0, 30.5, 32.6, 33.9, 37.8 (C_s); 38.3 (C_t); 40.6 (C_s); 42.9, 43.5 (C_t); 72.9 (C_q , C-11); 116.5, 118.7, 119.0, 122.1, 126.7 (C_t , C-2/C-3/C-5/C-6/C-9); 134.2, 135.1, 135.7 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 156.77 (C_q , C-10). — MS (Maldi-TOF, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2$ [M^+]: 438.73, gef.: 440.18 (9, M^+), 441.18 (2, [$\text{M}+1$] $^+$).

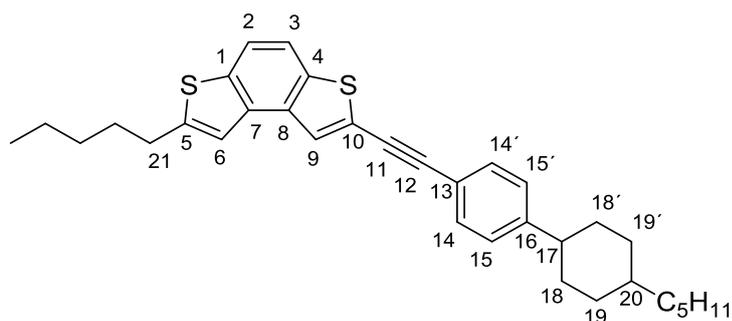
trans-2-[4-(4-Pentylcyclohexyl)-1-cyclohexen-1-yl]benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (**HS1**)



In 70 ml Chlorbenzol wurden 3.5 g (7.9 mmol) **61** gelöst und 3.3 g (24.2 mmol) KHSO_4 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) und es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.6 g (3.8 mmol, 48%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-1.31 (m, 20 H, CH_3), 1.77-1.89 (m, 4 H, CH_2), 1.98 (m, 2 H, CH_2), 2.30 (m, 1 H, CH, H-21), 2.51 (m, 1 H, CH), 2.70 (m, 1 H, CH), 6.34 (m, 1 H, CH, H-22), 7.47 (pseudo-s, 1 H, CH-arom., H-9), 7.52 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 5.8 Hz, H-5 o. H-6), 7.64 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 5.8 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-5 o. H-6), 7.68 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 8.5 Hz, H-2 o. H-3), 7.74 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-5 o. H-6). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.5 (CH_3); 23.1, 26.6, 27.0, 28.2, 30.1, 30.3, 30.5, 32.6, 33.8 (C_s); 37.8, 38.2, 39.2, 42.7 (C_t); 116.2 (C_t , C-9); 118.7, 118.8 (C_t , C-2/C-3); 122.1, 126.6 (C_t , C-5/C-6); 127.3 (C_t , C-

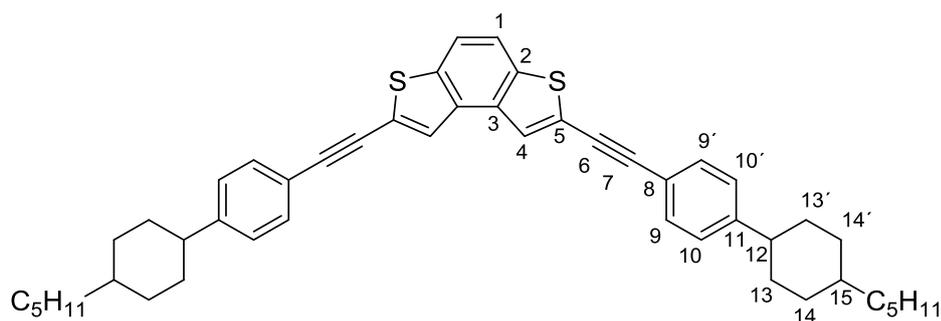


Die Sonogashira-Hagihara-Reaktion wurde nach AAV durchgeführt. Zu einer Lösung aus 80 mg (207 μmol) **67** in 30 ml NEt_3 wurde nach Entgasen 30 mg (41 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 3 mg (12 μmol) CuI und nach weiterem Entgasen 53 mg (207 μmol) **36** zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) das farblose Produkt isoliert.

Ausbeute: 50 mg (98 μmol , 47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (m, 6 H, CH_3), 1.00-1.11 (m, 2 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.21-1.50 (m, 15 H, CH_2), 1.76-1.92 (m, 6 H, CH_2), 2.49 (tt, 1 H, CH, $^3J_{\text{aa}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{ae}} = 3.1$ Hz, H-17), 2.97 (td, 2 H, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, H-21), 7.21 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.34 (m, 1 H, CH-arom., H-6), 7.48 (AA'BB', 2 H, CH-arom. H14/H-14'), 7.62 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 7.8$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H-2 o. H-3), 7.72 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H-2 o. H-3), 7.79 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 14.5 (CH_3); 22.8, 23.1, 27.0, 31.2, 31.4, 31.6 (C_s); 33.9 (C_s , C-19/C-19'); 34.5 (C_s , C-18/C-18); 37.6 (C_s); 37.7 (C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 82.8 (C_q , C-11); 95.6 (C_q , C-12); 117.5 (C_t , C-2 o. C-3); 119.0 (C_t , C-6); 120.0 (C_t , C-2 o. C-3); 120.3, 123.6 (C_q , C-13/C-16); 126.8 (C_t , C-2 o. C-3); 127.3 (C_t , C-15/C-15'); 131.9 (C_t , C-14/C-14'); 134.0, 135.2, 136.2, 137.3 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 148.3, 149.2 (C_q , C-5/C-10). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1559.7590 ($[\text{3M}+\text{Na}]^+$), gef.: 1559.7607 (100, $[\text{3M}+\text{Na}]^+$)

trans,trans-2,7-Bis{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**V4**)

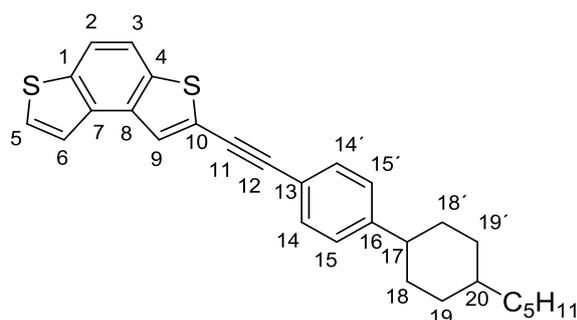


Nach AAV wurden 50 mg (113 μmol) **9** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. n 10 ml (*i*Pr)₂NH gelöst und nach dem Entgasen 17 mg (25 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 2 mg (13 μmol) CuI zugegeben. Nach weiterem Entgasen wurden 63 mg (294 μmol) **36** hinzugefügt. Die Reaktion wurde über Nacht bei 45 °C gerührt und anschließend das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt und ein leicht gelblicher Feststoff konnte erhalten werden.

Ausbeute: 60 mg (85 μmol , 76 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, 6 H, CH₃, ³J = 7.2 Hz; CH₃), 1.00-1.11 (m, 4 H, CH₂, H-14_a/H-14'_a), 1.19-1.35 (m, 18 H, CH₂, CH), 1.40-1.51 (m, 4 H, CH₂, H-13_a/H-13'_a), 1.88 (m, 8 H, CH₂, H-13_e/H-13'_e/H-14_e/H-14'_e), 2.49 (tt, CH, 2 H, ³J_{aa} = 12.2, ³J_{ae} = 3.6, H-12), 7.22 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-10/H-10'), 7.50 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-9/H-9'), 7.73 (s, 2 H, H-1), 7.81 (s, 2 H, CH-arom., H-4). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.5 (CH₃); 23.1, 27.0, 32.6 (C_s); 33.9 (C_s, C-14/C-14'); 34.5 (C_s, C-13/C-13'); 37.6 (C_s); 37.7 (C_t, C-20); 45.0 (C_t, C-12); 82.7 (C_q, C-6); 96.1 (C_q, C-7); 119.5 (C_t, C-1 o. C-4); 120.1 (C_q, C-11); 124.6 (C_q, C-8); 126.6 (C_t, C-1 o. C-4); 127.4 (C_t, C-10/C-10'); 131.9 (C_t, C-9/C-9'); 134.3, 131.9 (C_q, C-2/C-3); 149.4 (C_q, C-5). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 694.3643 ([M+Na]⁺), gef.: 694.3661 (100, [M+Na]⁺).

trans-2-{{4-(4-Pentylcyclohexyl)phenyl}ethinyl}benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (**HS3**)

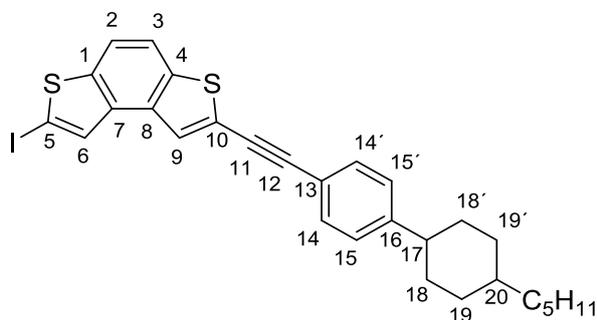


Gemäß AAV wurden in 20 ml NEt₃ 517 mg (2.0 mmol) **12** gelöst und nach dem Entgasen 72 mg (101 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 19 mg (101 μmol) CuI hinzugefügt und nochmals entgast. Anschließend wurden 719 mg (2.0 mmol) **36** zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und 14 h bei 45 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt und ein farbloser Feststoff konnte erhalten werden.

Ausbeute: 979 mg (1.7 mmol; 85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz; CH_3), 1.03-1.13 (m, 2 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.21-1.38 (m, 9 H, CH_2 , CH), 1.42-1.53 (m, 2 H, CH_2 , H-18_a/H-18'_a), 1.88 (m, 4 H, CH_2 , H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.48 (tt, CH, 1 H, $^3J_{aa} = 12.3$, $^3J_{ae} = 3.6$, H-16), 7.25 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 2H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.57 (dd, 1H, CH-arom., $^3J = 5.4$ Hz, $^5J = 0.4$ Hz, H-6), 7.67 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 5.4$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz; H-5), 7.70 (d, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.0$, H-2 o. H-3), 7.83 (dd, 1H, CH-arom., $^3J = 8.0$ Hz, $^5J = 0.37$ Hz, H-2 o. H-3), 7.85 (d, 1H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.5 (CH_3); 23.1, 27.0, 32.6(C_s), 33.9 (C_s , C-19/C-19'), 34.5 (C_s , C-18/C-18), 37.6; 37.7(C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 82.7 (C_q , C-11); 95.8 (C_q , C-12); 118.5 (C_t , C-2 o. C-3); 120.2 (C_t , C-2 o. C-3); 122.3 (C_t , C-6); 124.2 (C_q , C-13); 126.8 (C_t , C-9); 127.3 (C_t , C-5); 127.4 (C_t , C-15/C-15'); 131.9 (C_t , C-14/C-14'); 134.6, 134.8, 137.1, 137.4 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 149.3 (C_q , C-10). — EA: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{S}_2$, 442.68 g/mol: C 78.56 H 7.01 S 14.02; gef.: C 78.68 H 6.83 S 14.48.

trans-2-Iodo-7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**67**)

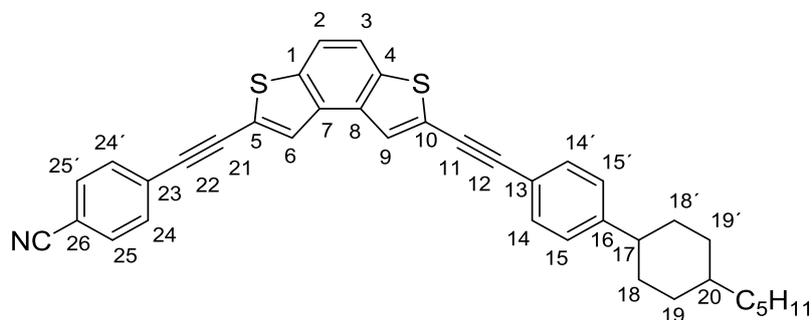


Eine Lösung aus 30 ml abs. THF und 0.33 ml (2.2 mmol) TMEDA wurde auf 78 °C gekühlt und im N_2 -Gegenstrom 0.88 ml (1.4 mmol) n-BuLi (1.6 M-Lösung in Hexan) und 10 min später 480 mg (1.1 mmol) **HS3** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -20 °C erwärmt, 45 min gerührt und anschließend wieder auf -78 °C gekühlt um 358 mg (1.4 mmol) Iod zuzugeben. Die Reaktion wurde 16 h bei RT gerührt, anschließend wurden 50 ml ges. NH_4Cl -Lösung hinzugefügt und mit Et_2O (3 × 150 ml) extrahiert. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Rohprodukt Säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt und es konnte ein beiger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 417 mg (733 μmol , 72 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.05 (m, 2 H, CH_2 , H-19/H-19'), 1.20-1.35 (m, 9 H, CH_2 , CH), 1.40-1.50 (m, 2 H, CH_2 , H-19/H-19'), 1.89 (m, 4 H, CH_2 , H-18/H-18'), 2.49 (tt, CH, 1 H, $^3J_{aa} = 12.3$, $^3J_{ae} = 3.6$, H-17), 7.21 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.64 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz; H-2 o. H-3), 7.67 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H-2 o. H-3), 7.76 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz), 7.85 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-6), 7.85 (d, 1H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-9) ppm. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3); 23.0, 26.9, 32.5 (C_s); 33.7 (C_s , C-19/C-19'); 34.4 (C_s , C-18/C-18'); 37.5 (C_s); 37.6 (C_t , C-20); 44.9 (C_t , C-17); 78.1 (C_q , C-5); 82.4 (C_q , C-12); 96.0 (C_q , C-11); 118.6, 118.7 (C_t , C-2/C-3); 120.0, 124.6 (C_q , C-13/C-16); 126.3 (C_t , C-6 o. C-9); 127.3 (C_t , C-15/C-15'); 131.8 (C_t , C-14/C-14'); 132.1 (C_t , C-6 o. C-9); 133.0, 135.7, 137.5, 141.9 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 149.3 (C_q , C-10). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{S}_2$ [M^{++}]: 568.08, gef.: 568.06 (100, M^{++}), 569.06 (32, [$\text{M}+1$] $^{++}$).

trans-7-{2-[4-(4-Pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}-2-[2-(4-cyanobenzene)ethynyl]-benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (**V5**)



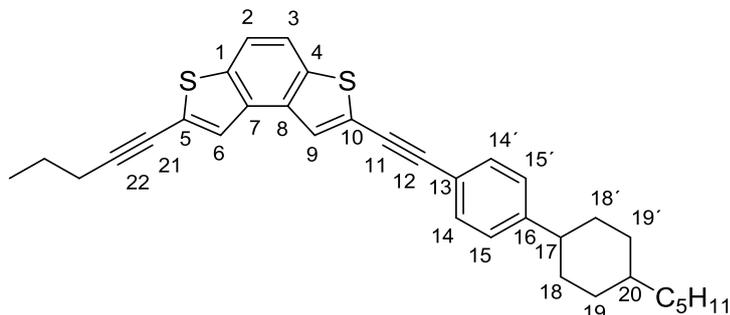
Gemäß AAV wurden in 25 ml NEt_3 70 mg (123 μmol) **67** gelöst, entgast und 17 mg (25 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ sowie 2.37 mg (13 μmol) CuI zugegeben und für weitere 10 min entgast. Anschließend wurden 15 mg (135 μmol) **39** zugegeben und die Reaktion für 14 h bei 45 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und als Produkt konnte mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 1 : 4) ein farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 58 mg (103 μmol , 83%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.00-1.13 (m, 2 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.19-1.37 (m, 9 H, CH_2), 1.40 – 1.51 (m, 2 H, CH_2 , H-18_a/H-18'_a), 1.90 (m, 4 H, CH_2 , H-

18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2,49 (tt, 1 H, CH, $^3J_{aa} = 12.1$ Hz, $^3J_{ae} = 3.2$ Hz, H-17), 7.22 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.50 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.67 (m, 4 H, CH-arom., H-24/H-24'/H-25/H-15'), 7.75 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.0$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, H-2 o. H-3), 7.77 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 8.0$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, H-2 o. H-3), 7.82 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-6 o. H-9), 7.89 (d, 1 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-6 o. H-9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (CH_3); 23.1, 27.0, 32.6 (C_s); 33.8 (C_s , C-19/C-19'); 34.5 (C_s , C-18/C-18'); 37.6 (C_s); 37.7 (C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 82.7, 87.7, 93.9, 96.4 (C_q , C-11/C-12/C-21/C-22); 112.3 (C_q); 119.5 (C_t , C-2 o. C-3); 120.0 (C_q); 120.3 (C_t , C-2 o. C-3); 122.9, 125.1 (C_q); 126.4 (C_t , C-6 o. C-9); 127.4 (C_t , C-15/C-15'); 127.8 (C_t , C-6 o. C-9); 128.1 (C_q); 132.0, 132.3, 132.5 (C_t , C-14/C-14'/C-24/C-24'/C-25/C-25'); 134.1, 134.5, 137.8, 138.3 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 149.5 (C_q , C-10). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1157.3978 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$), gef.: 1157.4001 (100, $[\text{2M}+\text{Na}]^+$)

trans-2-(Pent-1-yn-1-yl)-7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (**V6**)



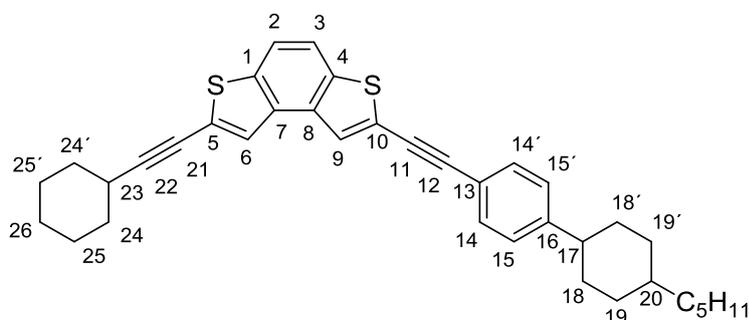
Nach AAV wurden 70 mg (123 μmol) **67** in 25 ml NEt_3 gelöst, entgast, 30 mg (41 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 3 mg (13 μmol) CuI hinzugefügt und nochmals entgast. Nach 10 min wurden 11.7 mg (13 μmol) Pent-1-in zum Reaktionsgemisch zugegeben und über Nacht bei 45 °C gerührt. Entfernung des Lösemittels im Vakuum und anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 40 mg (79 μmol , 64%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.4$ Hz), 1.06 (m, 2H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.09 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.21-1.35 (m, 10 H, CH_2), 1.45 (m, 2 H, CH_2 , H-18_a/H-18'_a), 1.68 (dt, 2 H, CH_2 -C-22, $^1J = 22.1$ Hz, $^3J = 7.45$ Hz), 1.89 (m, 4 H, CH_2 , H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e),

2.49 (tt, 1 H, CH, $^3J = 12.1$ Hz, $^4J = 3.2$ Hz, H-17), 7.22 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.66 (s, 1 H, CH-arom., H-6 o. H-9), 7.69 (pseudo-s, 2 H, CH-arom., H-2/H-3), 7.77 (s, 1 H, CH-arom., H-6) — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (CH_3); 23.1, 27.0, 32.6, 33.8, 34.5, 37.6 (CH_2); 37.7, 45.0 (CH); 82.7, 87.7, 93.9, 96.4, 112.3 (Cq); 119.2, 119.5 (CH-arom.); 120.1, 124.4, 125.4 (C_q -arom.); 125.9, 126.6, 127.4, 131.9 (CH-arom.); 134.2, 134.3, 137.1, 137.6, 149.3 (Cq-arom.). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1559.7607 ($[\text{3M}+\text{Na}]^+$), gef.: 1559.7590 (100, $[\text{3M}+\text{Na}]^+$)

trans-2-(Cyclohexylethynyl)-7{(2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl)benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen (V7)



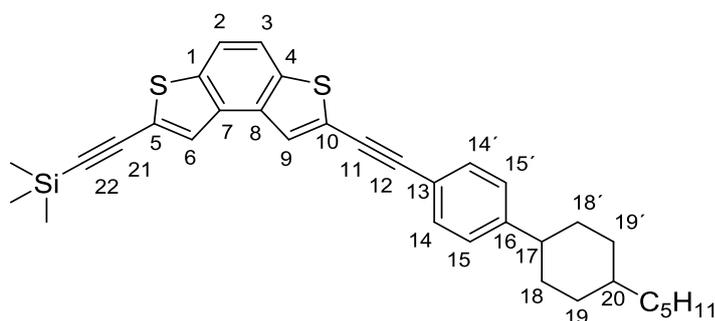
Die Reaktion wurde gemäß AAV durchgeführt. 40 mg (70 μmol) **67** wurden in 15 ml Piperidin gelöst, nach dem ersten Entgasen 16 mg (14 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 1 mg (7 μmol) CuI hinzugefügt und nochmals entgast. Als nächstes wurden 9 mg (84 μmol) Ethynylcyclohexan zugegeben und die Reaktion für 12 h bei 45°C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Hilfe von Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt und **V7** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 20 mg (36 μmol , 52 %)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.00–1.10 (m, 2 H, CH_2), 1.21–1.63 (m, 22 H, CH_2 , CH), 1.75–1.95 (m, 8 H, CH_2), 2.49 (tt, CH, 1 H, $^3J_{\text{aa}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{ae}} = 3.2$ Hz, H-17), 2.67 (m, 1 H, CH, H-23), 7.22 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.49 (AA'BB', 2H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.66 (s, 1H, CH-arom., H-6 o. H-9), 7.69 (pseudo-s, 2H, CH-arom., H-2/H-3), 7.76 (s, 1H, CH-arom., H-6 o. H-9). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (CH_3); 23.1, 25.3, 26.2, 27.0 (C_s); 30.4 (C_t , C-23); 32.6, 32.7, 33.8 (C_s); 34.5 (C_s , C-19/C-19'); 37.6 (C_s , C-18/C-18); 37.7 (C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 74.4 (C_q , C-21 o. C-22); 82.6 (C_q , C-11); 96.0 (C_q , C-

12); 101.5 (C_q, C-21 o. C-22); 119.2, 119.5 (C_t; C-2/C-3); 120.1, 124.4, 125.4 (C_q, C-5/C-13/C-16); 125.9, 126.6 (C_t, C-6/C-9); 127.4 (C_t, C-15/C-15'); 131.9 (C_t, C-14/C-14'); 134.2, 134.3, 137.1, 137.6 (C_q, C-1/C-4/C-7/C-8); 149.3 (C_q, C-10). — HRMS (ESI): m/z (%): ber.: 1213.6587 ([M+H]⁺), gef.: 1213.6522 (100, [M+H]⁺)

trans-2-(Trimethylsilylethynyl)-7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']di-thiophen (**68**)



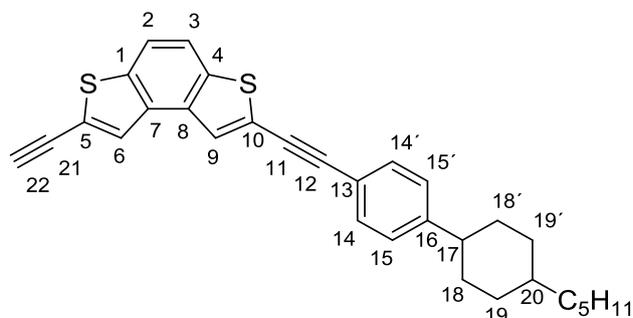
Gemäß AAV wurden 130 mg (211 μmol) **67** in 30 ml Piperidin gelöst und 12 mg (11 μmol) Pd(PPh₃)₄, 2 mg (11 μmol) CuI und 29 mg (275 μmol) TMSA hinzugefügt. Die Reaktion wurde bei 45 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether) aufgereinigt. Es konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 130 mg (211 μmol, 100 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.89 (t, 3 H, CH₃, ³J = 7.9 Hz), 1.05 (m, 2 H, CH₂, H-19_a/H-19'_a), 1.19-1.35 (m, 9 H, CH₂, CH), 1.40-1.50 (m, 2 H, CH₂, H-18_a/H-18'_a), 1.88 (m, 4 H, CH₂, H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.48 (tt, CH, 1 H, ³J_{aa} = 12.1, ³J_{ae} = 3.6, H-17), 7.21 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.68 (dd, 1 H, CH-arom., ³J = 8.6 Hz, ⁵J = 0.6 Hz; H-2 o. H-3), 7.67 (dd, 1 H, CH-arom., ³J = 8.6 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, H-2 o. H-3), 7.75 (d, 1 H, CH-arom., ⁵J = 0.6 Hz, H-6), 7.77 (d, 1 H, CH-arom., ⁵J = 0.6, H-9). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.16 (Si(CH₃)₃); 14.5 (CH₃); 23.1, 27.0, 32.5 (C_s); 33.8 (C_s, C-19/C-19'); 34.5 (C_s, C-18/C-18'); 37.6 (C_s); 37.7 (C_t, C-20); 44.9 (C_t, C-17); 82.5, 96.2, 98.0, 101.9 (C_q, C-11/C-12/C-21/C-22); 119.5, 119.8 (C_t, C-2/C-3); 120.1 (C_q, C-5); 124.0, 124.7 (C_q, C-13/C-16); 126.5 (C_t, C-6 o. C-9); 127.4 (C_t, C-15/C-15'); 127.7 (C_t, C-6 o. C-9); 131.9 (C_t, C-

14/C-14'); 133.9, 134.4, 137.5, 137.6 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 149.4 (C_q , C-10). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $C_{34}H_{38}S_2Si$ [M^+]: 538.88, gef.: 538.04 (24, M^+), 539.06 (9, [$M+1$] $^+$).

2-Ethynyl-7-((4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl)ethynyl)benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen (69)

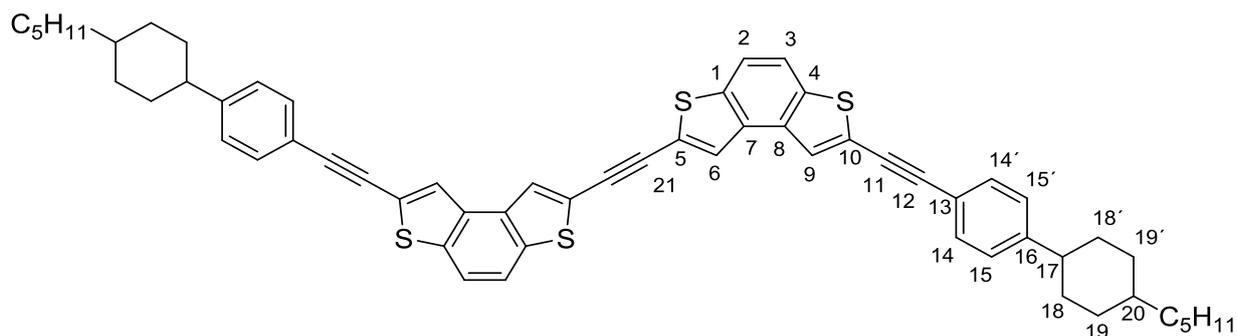


130 mg (229 μ mol) **68** und 71 mg (275 μ mol) TBAF wurden in 50 ml THF/MeOH (1/1) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als beiger Feststoff mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether) isoliert.

Ausbeute: 100 mg (229 μ mol, 93 %).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.9 Hz), 1.05 (m, 2 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.19-1.35 (m, 9 H, CH_2 , CH), 1.44 (m, 2 H, CH_2 , H-18_a/H-18'_a), 1.88 (m, 4 H, CH_2 , H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.48 (tt, CH, 1 H, $^3J_{aa}$ = 12.4, $^3J_{ae}$ = 3.6 Hz, H-17), 3.50 (s, 1 H, CH, H-22), 7.22 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.71 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 8.8 Hz, 5J = 0.61 Hz; H-2 o. H-3), 7.75 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 8.3 Hz, 5J = 0.7 Hz, H-2 o. H-3), 7.78 (d, 1 H, CH-arom., 5J = 0.7 Hz), 7.83 (d, 1 H, CH-arom., 5J = 0.6 Hz, H-6) — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_3); 23.1, 27.0 (C_s); 29.1 (C_t , C-22); 30.1, 32.5 (C_s); 33.8 (C_s , C-19/C-19'); 34.5 (C_s , C-18/C-18'); 37.6 (C_s); 37.7 (C_t , C-20); 44.9 (C_t , C-17); 82.5, 83.4, 96.2, (C_q , C-11/C-12/C-21); 119.5, 120.0 (C_t , C-2/C-3); 120.1 (C_q , C-5); 122.9, 124.9 (C_q , C-13/C-16); 126.5 (C_t , C-6 o. C-9); 127.4 (C_t , C-15/C-15'); 128.3 (C_t , C-6 o. C-9); 131.9 (C_t , C-14/C-14'); 133.9, 134.4, 137.5, 137.6 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 149.4 (C_q , C-10). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $C_{31}H_{30}S_2$ [M^+]: 466.70, gef.: 566.16 (100, M^+), 467.18 (9, [$M+1$] $^+$).

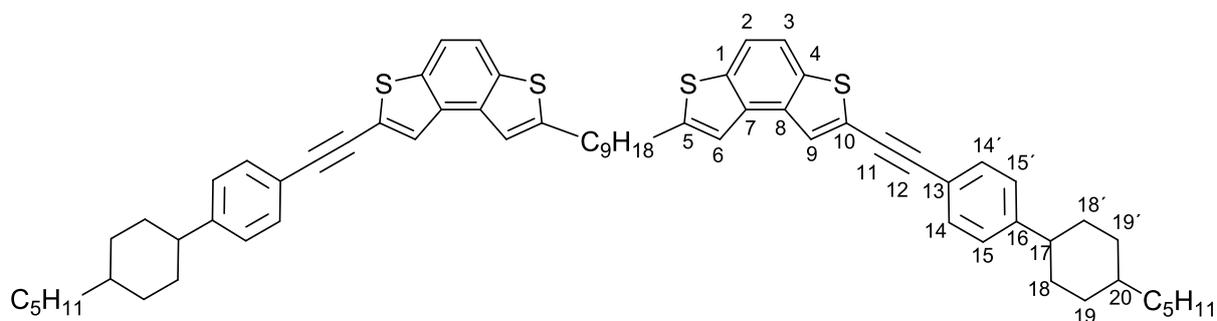
trans,trans-1,2-Bis(7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2yl)ethin (D1)



Laut AAV wurden 50 mg (88 μmol) **67** in 10 ml NEt_3 gelöst und 16 mg (23 μmol) $\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2$, 4 mg (21 μmol) CuI sowie 41 mg (88 μmol) **69** hinzugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) aufgereinigt. Es konnte ein leicht verunreinigter gelber Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 32 mg (36 μmol , 42 %). Nach mehrmaligem weiterem Aufreinigen mittels Gelpermeationschromatographie konnte leider kein Feststoff mehr isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 6 H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.07 (m, 4 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.25-1.33 (m, 18 H, CH_2 , CH), 1.44 (m, 4 H, CH_2 , H-18_a/H-18'_a), 1.90 (m, 8 H, CH_2 , H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.49 (tt, CH, 2 H, $^3J_{aa} = 12.3$, $^3J_{ae} = 3.6$, H-17), 7.23 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.48 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.76 (s, 4 H, CH-arom.), 7.83 (s, 2 H, CH-arom.), 7.78 (s, 2 H, CH-arom.). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 906.3546 $[\text{M}]^+$, gef.: 906.3416 (100, $[\text{M}]^+$)

trans,trans-1,9-Bis(7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)nonan (D2a)



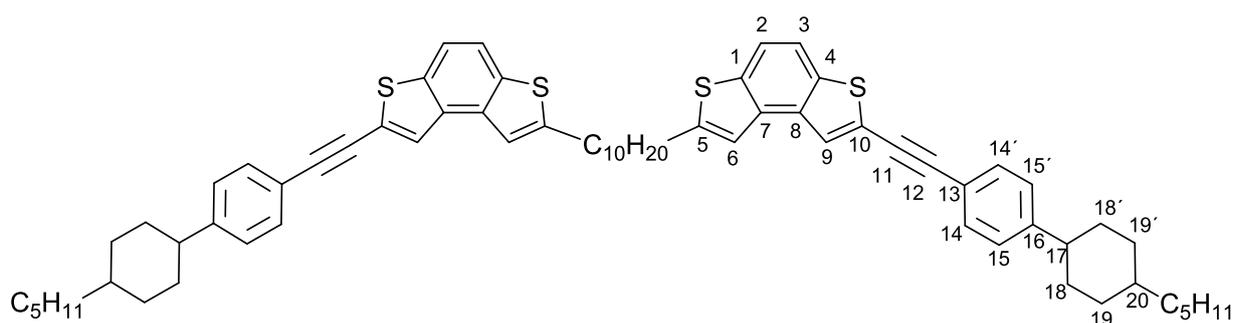
Mit Hilfe der AAV konnte **D2a** dargestellt werden. Es wurden zu einer Lösung aus 80 mg (81 μmol) **52a** in 30 ml NEt_3 nach Entgasen 30 mg (41 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 3 mg (13 μmol) CuI

und nach weiterem Entgasen 41 mg (161 μmol) **36** zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) das farblose Produkt isoliert.

Ausbeute: 40 mg (40 μmol , 49 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 6 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.00 – 1.10 (m, 4 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.20 -1.50 (m, 30 H, CH_2), 1.78 (m, 4 H, CH_2), 1.89 (m, 8 H, CH_2 , H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.48 (tt, 2 H, CH , $^3J_{\text{aa}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{ae}} = 2.9$ Hz, H-17), 2.96 (m, 4 H, CH_2 , $\text{CH}_2\text{-C-5}$), 7.21 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.33 (m, 2 H, CH-arom., H-6), 7.48 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.61 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H-2 o. H-3), 7.72 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.78 (d, 2 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.9 (CH_3), 23.1, 27.0, 29.4, 29.6, 29.7, 30.1, 31.2, 31.7, 32.6 (C_s); 33.8 (C_t , C-19/C-19'); 34.5 (C_t , C-18/C-18'); 37.6 (CH_2); 37.7 (C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 82.8 (C_q , C-12); 95.6 (C_q , C-11); 117.5, 119.1, 120.0 (C_t); 120.3, 123.6 (C_q , C-13/C-16); 126.8 (C_s , C-9); 127.3 (C_s , C-15/C-15'); 131.9 (C_s , C-14/C-14'); 133.9, 135.2, 136.2, 137.3 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 148.3 (C_q , C-10); 149.2 (C_q , C-5). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1031.5622 ($[\text{3M}+\text{Na}]^+$), gef.: 1031.4722 (100, $[\text{3M}+\text{Na}]^+$).

trans,trans-1,10-Bis(7-{2-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]ethynyl}benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen-2-yl)decan (D2b)



Nach AAV wurden 100 mg (130 μmol) **52b** gelöst in 30 ml Piperidin mit 15 mg (20 μmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 1 mg (6 μmol) CuI und 41 mg (161 μmol) **36** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) das farblose Produkt isoliert.

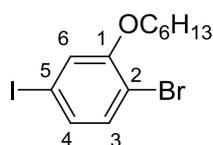
Ausbeute: 60 mg (59 μmol , 45 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 6 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 1.00 – 1.10 (m, 4 H, CH_2 , H-19_a/H-19'_a), 1.20 -1.50 (m, 30 H, CH_2), 1.78 (m, 4 H, CH_2), 1.89 (m, 8 H, H-18_e/H-18'_e/H-19_e/H-19'_e), 2.48 (tt, 2 H, CH, $^3J_{aa} = 12.1$ Hz, $^3J_{ae} = 2.9$ Hz, H-17), 2.96 (m, 4 H, CH_2 , CH_2 -C-5), 7.21 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-15/H-15'), 7.33 (m, 2 H, CH-arom., H-6), 7.48 (AA'BB', 4 H, CH-arom., H-14/H-14'), 7.61 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H-2 o. H-3), 7.72 (dd, 2 H, CH-arom., $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, H-2 o. H-3), 7.78 (d, 2 H, CH-arom., $^5J = 0.7$ Hz, H-9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.9 (CH_3), 23.1, 27.0, 29.4, 29.6, 29.7, 30.1, 31.2, 31.7, 32.6 (C_s); 33.8 (C_t , C-19/C-19'); 34.5 (C_t , C-18/C-18'); 37.6 (CH_2); 37.7 (C_t , C-20); 45.0 (C_t , C-17); 82.8 (C_q , C-12); 95.6 (C_q , C-11); 117.5, 119.1, 120.0 (C_t); 120.3, 123.6 (C_q , C-13/C-16); 126.8 (C_s , C-9); 127.3 (C_s , C-15/C-15'); 131.9 (C_s , C-14/C-14'); 133.9, 135.2, 136.2, 137.3 (C_q , C-1/C-4/C-7/C-8); 148.3 (C_q , C-10); 149.2 (C_q , C-5). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1022.4990 $[\text{M}]^+$, gef.: 1022.4981 (100, $[\text{M}]^+$).

8.4 Brettförmige Moleküle

8.4.1 Armbausteine

1-Brom-2-hexyloxy-4-iodbenzol (**77**)



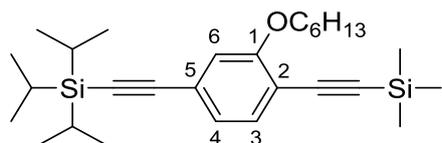
24.0 g (42.7 mmol) 2-Brom-5-iodanisol wurden in 250 ml Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam 13.9 g (5.27 ml, 55.6 mmol) Bortribromid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, anschließend die Reaktion durch Zugabe von Eis beendet, die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 150 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und als Produkt konnte mittels Säulenfiltration ein farbloser Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 21.6 g (72.3 mmol, 86 %). Davon wurden 6.0 g (20.1 mmol) 2-Brom-5-iodphenol in 60 ml DMF gelöst, 4.0 g (3.38 ml, 24.1 mmol) 1-Bromhexan und 3.3 g (24.1

mmol) K_2CO_3 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde das nicht gelöste K_2CO_3 abfiltriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 4 : 1) isoliert. Es konnte eine gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 7.55 g (19.7 mmol, ü. zwei Stufen 84 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.0 Hz), 1.35 (m, 4 H, CH_2), 1.50 (m, 2 H, CH_2), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 3.98 (t, 2 H, OCH_2 , 3J = 7.0 Hz), 7.13 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.1 Hz, H-4), 7.15 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 1.9 Hz, H-6), 7.22 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 8.0 Hz, H-3). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.4 (CH_3); 22.9, 25.9, 29.2, 31.8 (C_s); 69.8 (C_s , OCH_2); 92.7 (C_q , C-5); 112.6 (C_q , C-2); 122.6 (C_t , C-6); 131.0 (C_t , C-4); 134.8 (C_t , C-3); 156.4 (C_q , C-1).

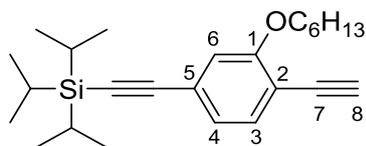
1-Hexyloxy-2-(triisopropylsilyl)ethynyl-5-(trimethylsilyl)ethynylbenzol (**78**)



Die Sonogashira-Hagihara-Reaktionen wurden nach AAV durchgeführt. 5.00 g (13.1 mmol) **77** wurden zusammen mit 754 mg (653 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$, 62 mg (326 μ mol) CuI und 2 mg (2.94 ml, 13.1 mmol) TIPSA für 12 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurden 1.68 g (2.44 ml, 17.0 mmol) TMSA zugetropft und für weitere 24 h bei 65 °C gerührt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und **78** konnte mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 4.18 g (91.9 mmol, 70 %)

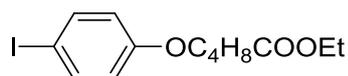
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.24 (s, 9 H, $Si(CH_3)_3$), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.0 Hz), 1.12 (s, 9 H, $Si(CH(CH_3)_2)_3$), 1.35 (m, 4 H, CH_2), 1.52 (m, 2, CH_2), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 4.00 (t, 2 H, OCH_2 , 3J = 6.30 Hz), 6.89 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.3 Hz, H-6), 6.98 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, H-4), 7.31 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 7.8 Hz). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 ($Si(CH_3)_3$); 11.3 ($Si(CH(CH_3)_2)_3$); 14.4 (CH_3); 19.0, 23.0, 26.0, 29.5, 31.9 (C_s); 69.0 (C_s , OCH_2); 92.6, 100.4, 101.3, 107.1 (C_q , $C=C$); 113.4 (C_q); 115.2 (C_t , C-6); 124.5 (C_t , C-4); 124.9 (C_q); 133.5 (C_t , C-3); 160.1 (C_q , C-1). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $C_{28}H_{46}OSi_2$ [M^+]: 454.85, gef.: 454.28 (24, M^+).

1-Hexyloxy-2-(triisopropylsilyl)ethynyl-5-ethynylbenzol (**79**)

4.18 g (91.9 mmol) **78** wurden mit 1.83 g (118 mmol) K_2CO_3 in 200 ml THF/MeOH (1 : 1) über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das nicht gelöste K_2CO_3 abfiltriert, das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und **79** durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) als gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 3.52 g (91.0 mmol, 99 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.3 Hz), 1.12 (s, 9 H, $Si(CH_2CH(CH_3)_2)_3$), 1.35 (m, 4 H, CH_2), 1.52 (m, 2, CH_2), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 3.32 (s, 1 H, CH, H-8), 4.02 (t, 2 H, OCH_2 , 3J = 6.5 Hz), 6.92 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.2 Hz, H-6), 7.00 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, H-4), 7.35 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 7.7 Hz). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.6 ($Si(CH_2CH(CH_3)_2)_3$); 14.4 (CH_3); 19.0 ($Si(CH_2CH(CH_3)_2)_3$); 23.0 26.0, 29.3, 31.8 (C_s); 69.2 (C_s , OCH_2); 80.1 (C_q , C=C); 82.7 (C_t , C-8); 92.8, 106.9 (C_q , C=C); 112.3 (C_q , C-2 o. C-5); 115.3 (C_t , C-6); 124.6 (C_t , C-4); 125.4 (C_q , C-2 o. C-5); 134.0 (C_t , C-3); 160.1 (C_q , C-1).

5-(4-Iodphenoxy)pentansäureethylester (**80**)

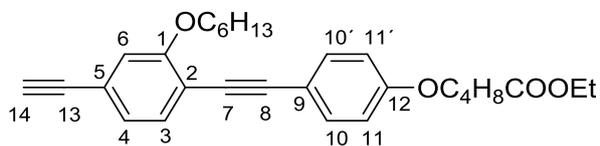
1.18 g (5.36 mmol) 4-Iodphenol und 1.23 g (933 μ l, 5.90 mmol) 5-Brompentansäureethylester wurden in 50 ml DMF gelöst und 94 mg K_2CO_3 hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, anschließend das überschüssige K_2CO_3 abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1) ergab eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.73 g (4.98 mmol, 93 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 1.80 (m, 4 H, CH_2), 2.37 (t, 2 H, 3J = 6.9 Hz), 3.92 (t, 2 H, 3J = 5.3 Hz), 4.12 (q, 2 H, 3J = 7.2 Hz), 6.65 (AA'BB', 2 H, CH-arom.), 7.53 (AA'BB', 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen Literatur [45] .

5-(4-{[4-Ethiny-2-(hexyloxy)phenyl]ethinyl}phenoxy)pentansäureethylester (82)

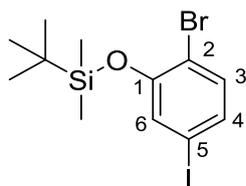


Gemäß AAV wurden 500 mg (1.31 mmol) **79** in 30 ml Piperidin gelöst und mit 75 mg (65 μ mol) Pd(PPh₃)₄, 12 mg (65 μ mol) CuI und 455 mg (1.31 mmol) **80** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 15 : 1) aufgereinigt. Das Produkt konnte als gelbes Öl isoliert werden. 608 mg (1.01 mmol) wurden in 40 ml THF gelöst, 316 mg (1.21 mmol) TBAF hinzugefügt und bei RT 1 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1) isoliert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 378 mg (85 μ mol, 65 % über zwei Stufen)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (m, 3 H, CH₃), 1.23 – 1.35 (m, 7 H, CH₂), 1.54 (m, 2 H, CH₂), 1.84 (m, 6 H, CH₂), 2.38 (m, 2 H, CH₂), 3.14 (s, 1 H, CH, H-14), 4.00 (m, 16 H, OCH₂), 4.14 (q, 8 H, ³J = 7.0 Hz; COOCH₂CH₃), 6.84 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-11/H-11'), 6.97 (d, 1 H, CH-arom., ⁴J = 1.1 Hz, H-6), 7.04 (dd, 1 H, CH-arom., ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H-4), 7.38 (d, 1 H, CH-arom., ³J = 7.9 Hz, H-3), 7.44 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-10/H-10'). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.4, 14.6 (CH₃); 22.0, 23.0, 26.1, 29.0, 29.5, 32.0 (C_s); 34.3 (C_s, CH₂COOEt); 60.7 (COOCH₂CH₃); 67.8, 69.1 (OCH₂); 83.9 (C_t, C-14); 78.8, 84.8, 95.6 (C_q, C-7/C-8/C-13); 114.7 (C_q, C-5, C-2 o. C-9); 114.8 (C_t, C-10/C-10'), 114.9 (C_t, C-6); 115.9, 122.8 (C_q, C-5, C-2 o. C-9); 124.6 (C_t, C-4); 133.1 (C_t, C-3); 133.4 (C_t, C-11/C-11'); 159.3, 159.4 (C_q, C-1/C-12); 173.8 (C_q, C=O). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für C₃₁H₃₈O₄ [M⁺]: 474.28, gef.: 474.28 (100, M⁺), 475.34 (67, [M+1]⁺).

(5-Brom-2-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan (83)

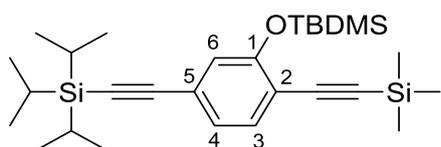


2.87 g (9.60 mmol) 2-Brom-5-iodphenol wurden in 25 ml DMF gelöst und 2.17 g (2.50 ml, 14.41 mmol) TBDMS-Cl sowie 1.86 g (1.59 ml, 28.80 mmol) Imidazol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan) ergab eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.80 g (9.57 mmol, 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.25 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.13 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.8 Hz, H-4), 7.17 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.6 Hz, H-6), 7.21 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 8.1 Hz, H-3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = -4.27 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 18.4 (C_q , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 25.7 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 91.8 (C_q , C-5); 115.6 (C_q , C-2); 129.3 (C_t , C-4); 131.5 (C_t , C-6); 134.6 (C_t , C-3); 153.4 (C_q , C-1).

1-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-2-(*triisopropylsilyl*)ethynyl-5-(*trimethylsilyl*)ethynylbenzol (**84**)



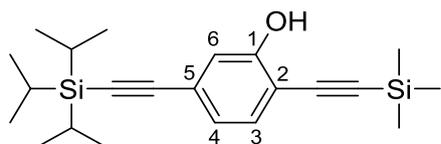
Die Reaktion wurde mit Hilfe der AAV durchgeführt. 3.80 g (9.57 mmol) **83** wurden zusammen mit 553 mg (479 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 40 mg (210 μmol) CuI und 1.75 mg (2.16 ml, 9.57 mmol) TIPSA für 16 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurden 1.23 g (1.79 ml, 12.40 mmol) TMSA zugetropft und für weitere 24 h bei 65 °C gerührt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und das Produkt konnte mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 3.13 g (6.45 mmol, 67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.24 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 6.85 (dd, 1 H, 4J = 1.3 Hz, 5J = 0.4 Hz, H-6), 6.99 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, H-4), 7.31 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.9 Hz, 5J = 0.3 Hz, H-

3). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.93$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 11.3 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$); 18.9 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$); 26.1 , 27.3 , 99.8 , 102.3 , 106.9 , 116.5 (C_q , $\text{C}=\text{C}$); 123.2 (C_t , $\text{C}-6$); 124.9 (C_q), 125.2 (C_t , $\text{C}-4$); 134.1 (C_t , $\text{C}-3$); 156.7 (C_q , $\text{C}-1$). — (Maldi-TOFof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{OSi}_3$ [M^+]: 484.95 , gef.: 441.23 (40, [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$] $^+$), 427.15 (18, [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$).

5-((triisopropylsilyl)ethynyl)-2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (85)

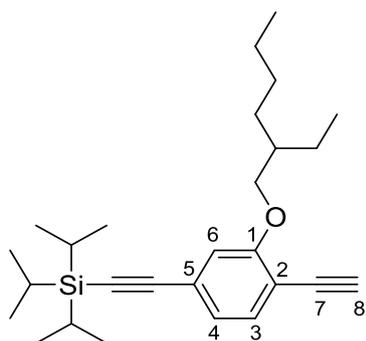


3.00 g (6.19 mmol) **84** wurden in 42 ml MeOH/THF (1:2) gelöst und 6.98 ml 3 M HCl -Lösung hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 45 °C gerührt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = $100 : 1 \rightarrow 50 : 1$) aufgereinigt und es konnte **85** als gelbes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 934 mg (2.90 mmol, 47 %)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 6.97 (dd, 1 H, CH-arom., $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, H-4), 7.05 (dd, 1 H, CH-arom., $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 0.3$ Hz, H-6), 7.26 (d, 1 H, CH-arom., $^3J = 7.7$ Hz, H-3). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 11.6 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$); 18.9 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$); 93.2 , 98.8 , 104.2 , 106.6 (C_q , $\text{C}=\text{C}$); 110.1 (C_q); 118.2 (C_t , $\text{C}-4$); 124.4 (C_t , $\text{C}-6$), 125.8 (C_q); 131.6 (C_t , $\text{C}-3$); 156.9 (C_q , $\text{C}-1$).

1-[(2-ethylhexyl)oxy]-2-(triisopropylsilyl)ethynyl-5-(trimethylsilyl)ethynylbenzol (86)

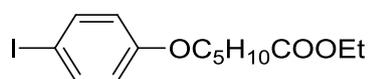


934 mg (2.52 mmol) **85** wurden in 60 ml DMF gelöst, 633 mg (580 μ l, 3.28 mmol) 3-(Brommethyl)hexan und 453 mg (3.28 mmol) K_2CO_3 hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei 60 °C gerührt, mit H_2O (3 \times 150 ml) und mit gesättigter Kochsalzlösung (150 ml) gewaschen. Das Lösemittel wurde über $MgSO_4$ getrocknet, unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Petrolether : Dichlormethan = 9 : 1) gereinigt. Es konnte ein gelbes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 500 mg (1.22 mmol, 48 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (m, 6 H, CH_3), 1.13 (s, 21 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 1.33 (m, 5 H, CH_2), 1.52 (m, 5 H, CH_2), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 3.30 (s, 1 H, H-8) 3.90 (d, 2 H, OCH_2 , 3J = 5.8 Hz), 6.92 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.2 Hz, H-6), 7.00 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.4 Hz, H-4), 7.34 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 7.7 Hz, H-3). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 11.52, 11.6 (Si-CH, CH_3); 14.1 (CH_3), 18.7 (Si(CH_2CH_3) $_3$); 24.3, 27.2, 29.4, 30.9 (C_s); 71.5 (C_s , OCH_2); 80.1 (C_q , C=C); 82.7 (C_t , C-8); 92.7, 106.9 (C_q , C=C); 112.4(C_q , C-2 o. C-5); 115.2 (C_t , C-6); 124.5 (C_t , C-4); 125.4 (C_q , C-2 o. C-5); 133.9 (C_t , C-3); 160.4 (C_q , C-1).

5-(4-Iodphenoxy)hexansäureethylester (**87**)



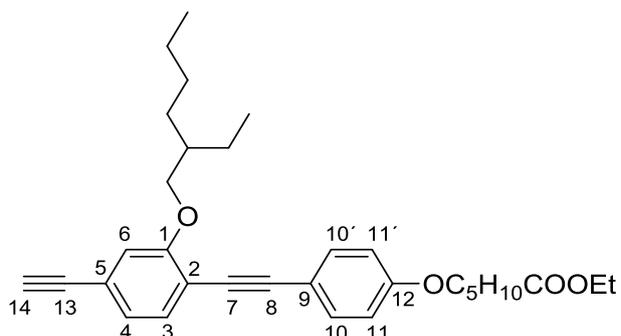
3.00 g (13.6 mmol) 4-Iodphenol und 3.35 g (2.75 ml, 15.0 mmol) 6-Bromhexansäureethylester wurden in 50 ml DMF gelöst und 2.07 g (15.0 mmol) K_2CO_3 hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, anschließend das überschüssige K_2CO_3 abfiltriert und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1) ergab eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.09 g (11.3 mmol, 83 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 1.79 (m, 6 H, CH_2), 2.37 (t, 2 H, 3J = 6.9 Hz), 3.92 (t, 2 H, 3J = 5.3 Hz), 4.12 (q, 2 H, 3J = 7.2 Hz), 6.65 (AA'BB', 2 H, CH-arom.), 7.53 (AA'BB', 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [45].

5-(4-{{2-(2-ethylhexyl)oxy-4-(ethinyl)phenyl}ethinyl}phenoxy)hexansäureethylester (**89**)

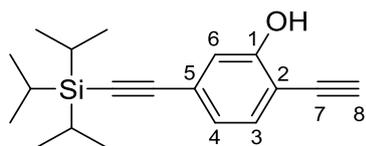


Gemäß AAV wurden 571 mg (1.57 mmol) **86** in 25 ml Piperidin gelöst und mit 80 mg (65 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 13 mg (70 μmol) CuI und 330 mg (1.39 mmol) **80** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 45 °C gerührt, anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 50 : 1 \rightarrow 20 : 1) aufgereinigt. Das Produkt konnte als gelbes Öl isoliert werden. 466 mg (723 μmol) wurden in 40 ml THF gelöst, 297 mg (940 μmol) TBAF hinzugegeben und bei RT 1 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1) isoliert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 160 mg (248 μmol , 34 % über zwei Stufen)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 6.6 Hz), 0.96 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 1.25 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.1 Hz), 1.28 – 1.59 (m, 11 H, CH_2), 1.70 (m, 2 H, CH_2), 1.81 (m, 2 H, CH_2), 2.33 (t, 2 H, 3J = 7.2 Hz, CH_2COOEt), 3.14 (s, 1 H, CH, H-14), 3.91 (m, 2 H, OCH_2), 3.97 (t, 2 H, OCH_2 , 3J = 6.4 Hz), 4.13 (q, 2 H, 3J = 7.0 Hz; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.84 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-11/H-11'), 6.98 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.3 Hz, H-6), 7.03 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.4 Hz, H-4), 7.32 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 7.9 Hz, H-3), 7.44 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-10/H-10'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 11.6, 12.6, 14.4 (CH_3); 23.4, 24.3, 25.0, 26.0, 29.2, 29.5, 31.0 (C_s); 34.6 (C_s , CH_2COOEt); 39.8 (C_s , $\text{CHCH}_2\text{OC-1}$); 60.6 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 68.0, 71.5 (OCH_2); 78.8, 84.0, 84.5, 95.6 (C_q , C-7/C-8/C-13/C-14); 114.7 (C_t , C-10/C-10'); 114.7 (C_q , C-5, C-2 o. C-9); 114.8 (C_t , C-6); 115.8 (C_q , C-5, C-2 o. C-9); 122.7 (C_q , C-5, C-2 o. C-9); 124.5 (C_t , C-4); 132.9 (C_t , C-3); 133.3 (C_t , C-11/C-11'); 159.3, 159.4 (C_q , C-1/C-12); 174.0 (C_q , C=O).

2-[(triisopropylsilyl)ethiny]-5-ethynylphenol (**90**)

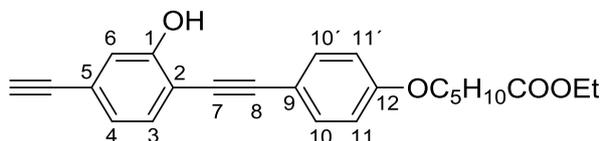


2.89 g (5.95 mmol) **85** wurden zusammen mit 1.07 g (7.73 mmol) K_2CO_3 in 10 ml MeOH/THF (1:1) über Nacht bei RT gerührt, 1 h unter Rückfluss erhitzt, das Reaktionsgemisch anschließend mit H_2O gewaschen und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 100 : 1) konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.61 g (5.40 mmol, 91 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.12 (s, 21 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 3.52 (s, 1 H, H-8), 6.99 (dd, 1 H, CH-arom., 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, H-4), 7.06 (d, 1 H, CH-arom., 4J = 1.1 Hz, H-6), 7.29 (d, 1 H, CH-arom., 3J = 7.8 Hz, H-3). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.3 ($Si-CH$, CH_3); 18.7 ($Si(CH_2CH_3)_3$); 78.0, 85.7 (C_q , C-7/C-8); 93.1, 106.1, 108.5 (C_q); 118.2 (C_t , C-4); 122.4 (C_t , C-6); 125.9 (C_q , C-5 o. C-2); 131.8 (C_t , C-3); 157.0 (C_q , C-1).

6-{4-[(4-Ethynyl-2-hydroxyphenyl)ethynyl]phenoxy}hexansäureethylester (**92**)

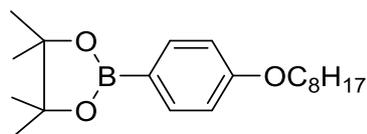


Die Sonogashira-Kupplung wurde nach AAV durchgeführt. 1.00 g (3.35 mmol) **90** wurden in 45 ml Piperidin gelöst und 194 mg (168 μ mol) $Pd(PPh_3)_4$, 32 mg (168 μ mol) CuI und 792 mg (3.35 mmol) **87** zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 100 : 0 \rightarrow 8 : 1) gereinigt. 500 mg (9.39 mmol) wurden in 40 ml THF gelöst, 385 mg (1.22 mmol) TBAF hinzugegeben und bei RT 1 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 30 : 1) isoliert. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden. Ausbeute: 44 mg (118 μ mol, 5 % über 2 Stufen).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 6.6 Hz), 0.96 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.2 Hz), 1.25 (t, 3 H, CH_3 , 3J = 7.1 Hz), 1.28 – 1.59 (m, 11 H, CH_2), 1.70 (m, 2 H, CH_2), 1.81 (m, 2 H,

CH₂), 2.33 (t, 2 H, ³J = 7.2 Hz, CH₂COOEt), 3.14 (s, 1 H, CH, H-14), 3.91 (m, 2 H, OCH₂), 3.97 (t, 2 H, OCH₂, ³J = 6.4 Hz), 4.13 (q, 2 H, ³J = 7.0 Hz; COOCH₂CH₃), 6.84 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-11/H-11'), 6.98 (d, 1 H, CH-arom., ⁴J = 1.3 Hz, H-6), 7.03 (dd, 1 H, CH-arom., ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H-4), 7.32 (d, 1 H, CH-arom., ³J = 7.9 Hz, H-3), 7.44 (AA'BB', 2 H, CH-arom., H-10/H-10'). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 11.6, 12.6, 14.4 (CH₃); 23.4, 24.3, 25.0, 26.0, 29.2, 29.5, 31.0 (C_s); 34.6 (C_s, CH₂COOEt); 39.8 (C_s, CHCH₂OC-1); 60.6 (COOCH₂CH₃); 68.0, 71.5 (OCH₂); 78.8, 84.0, 84.5, 95.6 (C_q, C-7/C-8/C-13/C-14); 114.7 (C_t, C-10/C-10'); 114.7 (C_q, C-5, C-2 o. C-9); 114.8 (C_t, C-6); 115.8 (C_q, C-5, C-2 o. C-9); 122.7 (C_q, C-5, C-2 o. C-9); 124.5 (C_t, C-4); 132.9 (C_t, C-3); 133.3 (C_t, C-11/C-11'); 159.3, 159.4 (C_q, C-1/C-12); 174.0 (C_q, C=O). — MS (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für C₂₄H₂₄O₄ [M⁺]: 376.45, gef.: 376.19 (60, M⁺), 377.23 (34, [M+1]⁺), 378.21 (6, [M+2]⁺).

4,4',5,5'-Tetramethyl-2-(4-Octyloxyphenyl)-1,3,2-dioxaborolan (95)

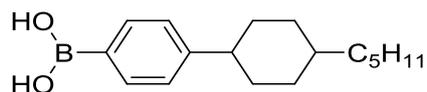


2.00 g (11.6 mmol) 4-Bromphenol wurden zusammen mit 2.46 g (2.20 ml, 12.7 mmol) 1-Bromoctan in 60 ml DMF gelöst, 1.60 g (11.6 mmol) K₂CO₃ hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 60 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan) gereinigt. Es konnten 6.37 g (22.3 mmol, 97 %) einer klaren Flüssigkeit isoliert werden. Im nächsten Schritt wurden 3.16 g (11.2 mmol) davon in 50 ml abs. THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 7.70 ml (12.3 mmol) n-BuLi (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf -20 °C erwärmt, 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend wieder auf -78°C gekühlt. Es wurden 2.28 g (2.50 ml, 12.3 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugefügt und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und **95** konnte als farbloser Feststoff mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan) isoliert werden. Ausbeute: 2.72 g (8.20 mmol, 67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7.5$ Hz), 1.26-1.48 (m, 20 H, CH_3/CH_2), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 3.97 (t, 2 H, CH_2), 6.87 (AA'BB', 2 H, CH-arom.), 7.73 (AA'BB', 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen Literatur [159].

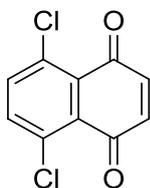
trans-4-[4-(4-Pentylcyclohexyl)phenyl]boronsäure (**96**)



1.00 g (3.20 mmol) 1-Brom-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol wurden in 30 ml abs. THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 3.24 ml (5.20 mmol) *n*-Buli (1.6 M-Lösung in Hexan) zugetropft. Das Gemisch wurde 45 min bei -20 °C gerührt und nach Abkühlen auf -78 °C, 538 mg (0.58 ml, 5.20 mmol) $\text{B}(\text{OMe})_3$ zugefügt. Die Reaktion wurde über Nacht bei RT gerührt, anschließend 10 ml 1M HCl zugegeben, das Produkt mit Et_2O extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

8.4.2 Kernbausteine

5,8-Dichlornaphthochinon (**98**)



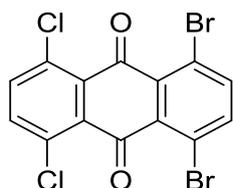
10.1 g (65.7 mmol) 2,5-Dichlorthiophen wurden in 400 ml CHCl_3 gelöst, auf 70 °C erhitzt und 67.0 g (394.0 mmol) 70 - 75%ige mCPBA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei 70 °C gerührt und die Reaktion durch Gießen auf 300 ml gesättigte Na_2CO_3 -Lösung beendet. Das Produkt wurde mit CHCl_3 (3×200 ml) ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Dichlormethan) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 11.2 g (49.3 mmol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.93 (s, 2 H, CH-arom.), 7.66 (s, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen Literatur [160].

1,4-Dibrom-5,8-dichlor-9,10-anthracinon (**99**)



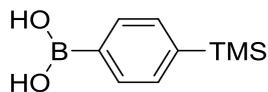
200 mg (881 μmol) **98** wurden in 10 ml CHCl_3 gelöst, das Reaktionsgemisch auf 70 °C erhitzt und innerhalb von 2 d 912 mg (5.29 mmol) 70-75 %ige mCPBA hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 50 ml gesättigte Na_2CO_3 -Lösung gegossen und das Produkt mit CHCl_3 (4 \times 100ml) extrahiert. Säulenchromatographische Aufreinigung (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 10 : 1 \rightarrow 2 : 1) ergab einen roten Feststoff.

Ausbeute: 140 mg (322 μmol , 37 %)

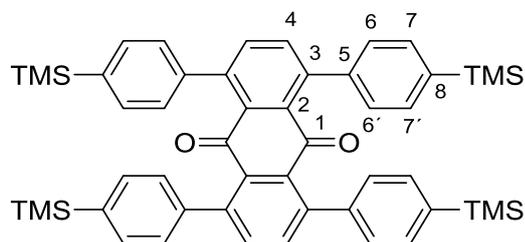
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.60 (s, 2 H, CH-arom.), 7.72 (s, 2 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten und die Synthese entsprechen der Literatur [91].

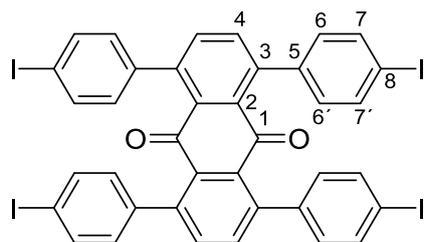
[4-(Trimethylsilyl)phenyl]boronsäure (**100**)



10.91 g (47.6 mmol) (4-Bromphenyl)trimethylsilan wurden 600 ml THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und 38.9 ml (61.8 mol) 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 45 min bei -20 °C wurde die Lösung wieder auf -78 °C gekühlt und 6.43 g (6.90 ml, 61.9 mmol) $\text{B}(\text{OMe})_3$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurden 200 ml 2N HCl zugegeben und 1 h bei RT gerührt, mit Et_2O (2 \times 200 ml) extrahiert, die organische Phase mit 100 ml H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der weiße Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

1,4,5,8-Tetrakis[4-(trimethylsilyl)phenyl]-9,10-anthracinon (101)

3.59 g (8.8 mmol) **99**, 10.23 g (52.8 mmol) **100**, 28.00 g (264 mmol) Na_2CO_3 wurden in einem Gemisch aus 90 ml DME und 130 ml H_2O gelöst, mit N_2 entgast und 1.02 g (880 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C 14 h erhitzt, anschließend 100 ml H_2O hinzugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3 \times 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und **101** säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Toluol = 3 : 1) als gelber Feststoff isoliert. Ausbeute: 2.47 g (3.1 mmol, 35%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.32 (s, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.37 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-6/H-6'), 7.52 (s, 4 H, CH-arom., H-4), 7.54 (s, 8 H, CH-arom., H-7/H-7').

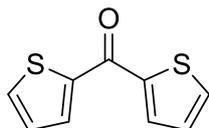
1,4,5,8-Tetrakis(4-iodophenyl)-9,10-anthracinon (102)

150 mg (187 μmol) **101** wurden in 40 ml CHCl_3 gelöst und 145 mg (898 μmol) ICl , gelöst in 1 ml CHCl_3 , langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend 10 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung hinzugeben und 15 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit H_2O (2 \times 20 ml) gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : DCM = 10 : 1) aufgereinigt.

Ausbeute: 180 mg (177 μmol , 95%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.98 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-6/H-6'), 7.50 (s, 4 H, CH-arom., H-4), 7.68 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-7/H-7'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 94.1 (C_q , C-8); 131.0 (C_s , C-7/C-7'); 134.8 (C_s , C-4); 135.4 (C_q); 137.5 (C_s , C-6/C-6'); 138.8, 140.5 (C_q); 187.5 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 2049.5623 $[\text{2M}]^+$, gef.: 2049.5541 (100, $[\text{2M}]^+$).

Bis(thien-2-yl)methanon (104)



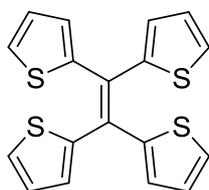
9.9 g (50.2 mmol) Bis(2-thienyl)methanol wurden in 250 ml Dichlormethan gelöst und 21.8 g (250.0 mmol) MnO_2 hinzugegeben. Das Gemisch wurde 8 h bei 40 °C gerührt, das MnO_2 über Celite abfiltriert und das Lösemittel abrotiert. Das Rohprodukt wurde nicht weiter aufgereinigt.

Ausbeute: 9.5 g (48.7 mmol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (m, 2 H, CH-arom.), 7.68 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.1 Hz), 7.88 (dd, 2 H, CH-arom., 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.1 Hz).

Die NMR-Daten entsprechen der Literatur [161].

1,1',2,2'-Tetra(thien-2-yl)ethen (105)



100 ml abs. THF wurden auf 0 °C gekühlt und 5.73 g (3.10 ml, 28.3 mmol) TiCl_4 zugetropft. Anschließend wurden 3.70 g (56.6 mmol) Zink-Staub zugegeben, die Mischung für 2 h unter Rückfluss erhitzt und 2.46 g (2.51 ml, 31.1 mmol) getrocknetes Pyridin sowie 5.00 g (25.7 mmol) **104** hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h erneut unter Rückfluss erhitzt und die Reaktion durch das Schütten in 200 ml ges. K_2CO_3 -Lösung beendet. Das Produkt wurde aus der wässrigen Phase mit Et_2O (4×150 ml) extrahiert und die vereinigten

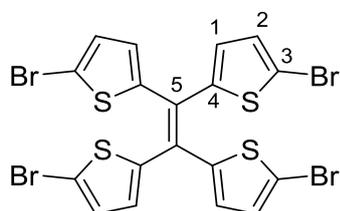
organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 5 : 1) konnte **105** als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.29 g (6.4 mmol, 50 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, CDCl_3): δ = 6.89 (m, 4 H, CH-arom.), 6.94 (m, 4 H, CH-arom.), 7.31 (m, 4 H, CH-arom.).

Die NMR-Daten entsprechen der Literatur [162].

1,1',2,2'-Tetrakis(5-bromthiophen-2-yl)ethen (**106**)

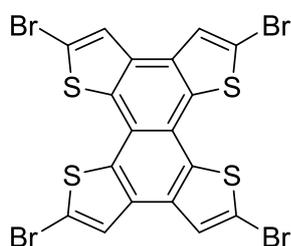


641 mg (1.80 mmol) **105** wurden in 150 ml Dichlormethan gelöst und 1.29 g (7.26 mmol) NBS hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, mit H_2O (3×150 ml) extrahiert und das organische Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt konnte säulenchromatographisch (Cyclohexan : Dichlormethan = 10 : 1) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 950 mg (1.41 mmol, 80 %)

$^1\text{H-NM}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.65 (d, 4 H, CH-arom., 3J = 4.0 Hz, H-1), 6.92 (d, 4 H, CH-arom., 3J = 4.1 Hz, H-2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 114.5 (C_q , C-5), 115.7 (C_q , C-4), 129.8 (C_t , C-2), 140.0 (C_t , C-1), 143.8 (C_q , C-3). — (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_4\text{S}_4$ [M^+]: 672.12, gef.: 669.62 (50, [$\text{M}-3$] $^+$), 670.24 (35, [$\text{M}-2$] $^+$).

2,5,8,11-Tetrabromnaphtho[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen (**107**)



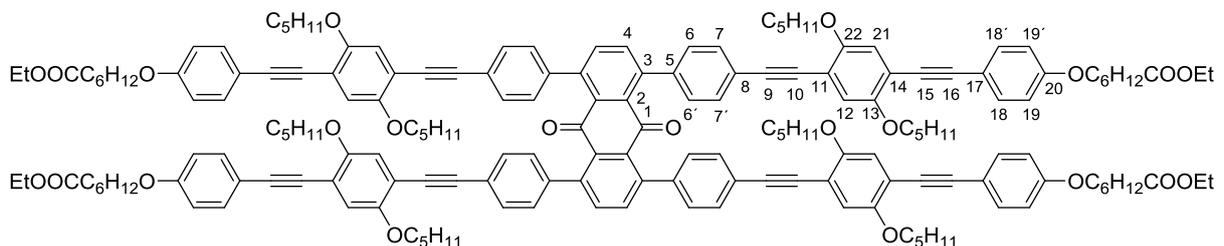
In 200 ml Toluol wurden 240 mg (357 μmol) **106** und 25.0 μl (357 μmol) Propylenoxid gelöst und durch Quarzglas in einem Tauchschaft 4 h mit einer 450 W Quecksilberdampfhochdrucklampe bestrahlt. Innerhalb von 3 h wurden 90.6 mg (704 μmol) Iod portionsweise zugegeben. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 150 ml gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der unlösliche gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Dichlormethan (500 ml) nachgewaschen.

Ausbeute: 230 mg (340 μmol , 96 %)

MS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{Br}_4\text{S}_4$: 667.6, gefunden 667.9.

8.4.3 Verbindungen nach Kupplung von Arm und Kern

1,4,5,8-Tetrakis[4-(4-{4-[(5-Ethoxycarbonyl)pentoxy]phenylethynyl}-2,5-bis(pentyloxy)-phenyl)ethynylphenyl]-9,10-anthracinon (B1)



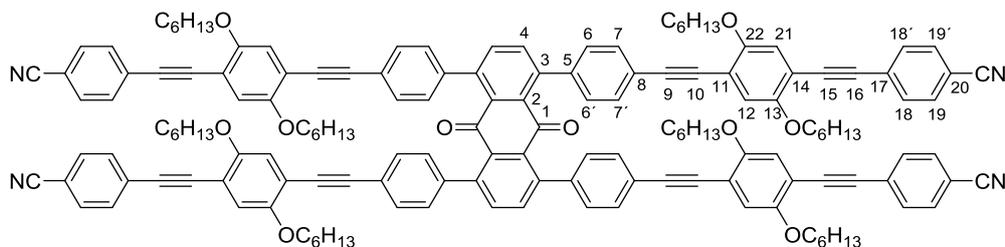
Mit Hilfe der AAV konnte **B1** dargestellt werden. Es wurden zu einer Lösung aus 80 mg (788 μmol) **102** in 30 ml Piperidin nach Entgasen 18 mg (158 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 2 mg (6 μmol) CuI und nach weiterem Entgasen 40 mg (161 μmol) 5-(4-{[2,5-Bis(pentyloxy)-4-(ethynyl)phenyl]ethynyl}phenoxy)heptansäureethylester innerhalb von 6 h nach Erhitzen auf 45 °C zugefügt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 4 : 1 \rightarrow 0 : 1) und Gelpermeationschromatographie das gelbe Produkt isoliert.

Ausbeute: 130 mg (51 μmol , 64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (m, 24 H, CH_3), 1.26 (t, 12 H, CH_3), 1.36 – 1.53 (m, 40 H, CH_2), 1.67 (m, 8 H, CH_2), 1.80 (m, 24 H, CH_2), 2.31 (t, 8 H, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2COOEt), 3.93 (m, 24 H, CH_2O), 4.13 (q, 8 H, $^3J = 7.1$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.81 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-18/H-18'), 6.93 (s, 4 H, CH-arom., H-12 o. H-21), 6.96 (s, 4 H, CH-arom., H-12 o. H-21), 7.30 (AA'BB', 8 H, CH-

arom., H-7/H-7'), 7.43 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-18/H-18'), 7.53 (m, 12 H, CH-arom., H-4/H-6/H-6'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.5, 14.5, 14.6 (CH_3); 22.9, 25.2, 26.1, 27.2, 28.6, 28.6, 29.2, 29.4, 29.4, 29.4 (C_s); 34.6 (C_s , CH_2COOEt); 60.6 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 68.2, 69.9, 69.9 (OCH_2); 85.1, 87.2, 94.8, 95.3 (C_q , C-9/C-10/C-15/C-16); 113.8 (C_q); 114.7 (C_t , C-18/C-18'); 115.8 (C_q); 117.0 (C_t , C-7/C-7'); 117.1 (C_t , C-12/C-21); 123.3 (C_q); 129.2, 131.6 (C_t , C-6/C-6'); 133.4 (C_t , C-7/C-7'); 135.1 (C_t , C-4); 135.4 (C_q); 140.0, 141.4, 153.8, 154.0 (C_q); 174.1 (C_q , C=O); 187.2 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 694.3643 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), gef.: 694.3661 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

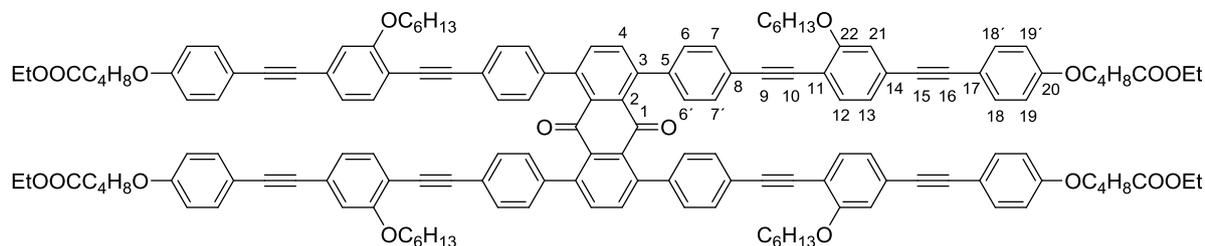
1,4,5,8-Tetrakis{4-[4-(4-cyanophenylethynyl)-2,5-bis(pentyloxy)phenyl]ethynylphenyl}-9,10-anthrachinon (B2)



Gemäß AAV konnte **B2** dargestellt werden. Es wurden zu einer Lösung aus 28 mg (28 μmol) **102** in 10 ml Piperidin 6 mg (6 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 5 mg (3 μmol) CuI und 71 mg (165 μmol) 1,4-Bis(Pentyloxy)-5-[(4-cyanophenyl)ethynyl]-2-ethynylbenzol zugefügt und bei RT 14 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan) und Gelpermeationschromatographie das gelbe Produkt isoliert. Ausbeute: 25 mg (19 μmol , 43 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (m, 24 H, CH_3), 1.24-1.37 (m, 32 H, CH_2), 1.45-1.54 (m, 16 H, CH_2), 1.75-1.86 (m, 16 H, CH_2), 3.92 (m, 16 H, OCH_2), 6.93 (s, 4 H, CH-arom., H-12 o. H-21), 6.97 (s, 4 H, CH-arom., H-12 o. H-21), 7.30 (AA'BB', 8 H, CH-arom.), 7.45 – 7.43 (m, 28 H, CH-arom.). — $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 14.4, 14.5 (CH_3), 23.0, 26.1, 29.7, 29.7, 32.0 (C_s); 69.7, 70.0 (OCH_2); 86.9, 91.1, 93.3, 95.6 (C_q , C-9/C-10/C-15/C-16); 111.7, 112.9, 115.5 (C_q); 116.8, 117.1 (C_t , C-12/C-21), 118.8, 123.1, 128.8 (C_q); 129.2, 131.4, 132.2, 132.2 (C_t); 135.2, 135.4, 140.2, 141.4, 153.9, 154.3 (C_q); 187.2 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 2237.1127 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 2237.0942 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

1,4,5,8-Tetrakis[4-(4-{4-[(5-Ethoxycarbonyl)butoxy]phenylethynyl}-2-(hexyloxy)phenyl)-ethynylphenyl]-9,10-anthracinon (B3)

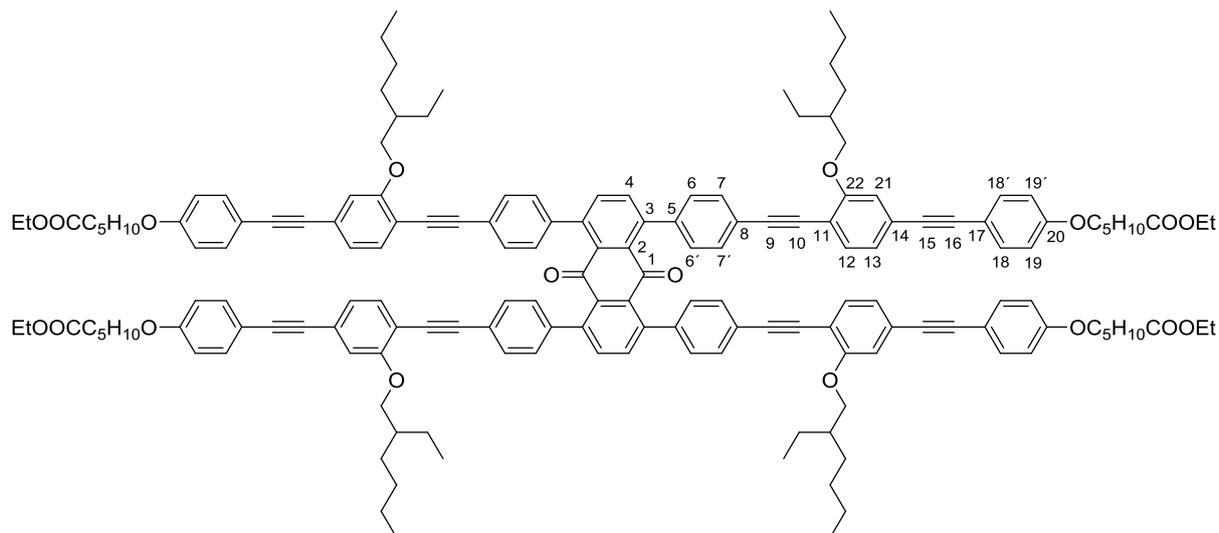


Nach AAV wurden zu einer Lösung aus 70 mg (69 μmol) **102** in 30 ml Piperidin 17 mg (14 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 1 mg (7 μmol) CuI und 215 mg (482 μmol) **82** zugefügt und bei RT 14 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan) und Gelpermeationschromatographie das gelbe Produkt isoliert.

Ausbeute: 80 mg (35 μmol , 51 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (m, 12 H, CH_3), 1.25 – 1.35 (m, 28 H, CH_2), 1.53 (m, 8 H, CH_2), 1.83 (m, 24 H, CH_2), 2.39 (m, 8 H, CH_2), 3.96 (m, 16 H, OCH_2), 4.14 (q, 8 H, $^3J = 7.4$ Hz; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.77 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-19/H-19'), 6.98 (m, 8 H, CH-arom.), 7.30 (m, 12 H, CH-arom.), 7.41 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-18/H-18'), 7.54 (m, 12 H, CH-arom., H-4/H-6/H-6'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4, 14.6 (CH_3); 22.0, 23.0, 26.1, 29.0, 29.5, 32.0 (C_s); 34.3 (C_s , CH_2COOEt); 60.7 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 67.7, 69.1 (OCH_2); 84.8, 90.6, 90.7, 95.6 (C_q , C-9/C-10/C-15/C-16); 114.1 (C_q); 114.7 (C_t , C-18/C-18'); 114.9 (C_t); 116.1, 122.9, 123.9 (C_q); 124.3, 129.4, 131.6 (C_t , C-12/C-13/C-22); 133.2 (C_t , C-6/C-6'); 133.4 (C_t , C-19/C-19'); 133.4 (C_t , C-4); 135.0, 135.4, 140.0, 141.2, 159.2, 159.5 (C_q); 173.7 (C_q , C=O); 187.5 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 2290.1051 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 2290.0820 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{154}\text{H}_{152}\text{O}_{18}$, 2290.89 g/mol: C 80.74 H 6.69 ; gef.: C 80.52 H 6.77.

1,4,5,8-Tetrakis[4-(4-{4-[(5-Ethoxycarbonyl)butoxy]phenylethynyl}-2-(ethylhexyloxy)-phenyl)-ethynylphenyl]-9,10-anthracinon (B4)

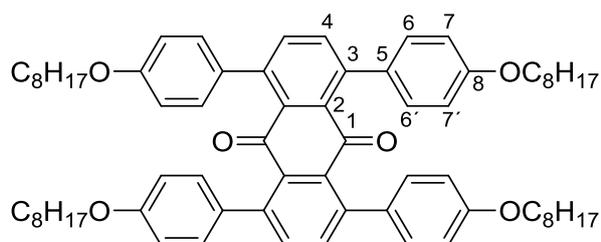


Gemäß AAV wurden zu einer Lösung aus 40.0 mg (39 μmol) **102** in 15 ml Piperidin 9 mg (8 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 1 mg (4 μmol) CuI und 115 mg (236 μmol) **86** zugefügt und bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Dichlormethan) und Gelpermeationschromatographie **B4** als gelbes Produkt isoliert.

Ausbeute: 49 mg (20 μmol , 52 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 12 H, CH_3 , $^3J = 7.2$ Hz), 0.95 (t, 12 H, CH_3 , $^3J = 7.5$ Hz), 1.26 (t, 12 H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.25 – 1.57 (m, 16 H, CH_2), 1.53 (m, 8 H, CH_2), 1.83 (m, 24 H, CH_2), 2.39 (t, 8 H, CH_2COOEt , $^3J = 7.5$ Hz), 3.96 (m, 16 H, OCH_2), 4.14 (q, 8 H, $^3J = 7.42$ Hz; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.77 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-18/H-18'), 6.98 (m, 8 H, CH-arom.), 7.30 (m, 12 H, CH-arom.), 7.41 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-19/H-19'), 7.54 (m, 12 H, CH-arom., H-4/H-6/H-6'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4, 14.6 (CH_3); 22.0, 23.0, 26.1, 29.0, 29.5, 32.0 (C_s); 34.3 (C_s , CH_2COOEt); 60.7 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 67.7, 69.1 (OCH_2); 84.8, 90.6, 90.7, 95.6 (C_q , C-9/C-10/C-15/C-16); 114.1 (C_q); 114.7 (C_t , C-18/C-18'); 114.9 (C_t); 116.1, 122.9, 123.9 (C_q); 124.3, 129.4, 131.6 (C_t , C-12/C-13/C-22); 133.2 (C_t , C-6/C-6'), 133.4 (C_t , C-19/C-19'); 133.4 (C_t , C-4); 135.0, 135.4, 140.0, 141.2, 159.2, 159.5 (C_q); 173.7 (C_q , C=O); 187.5 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 2480.2525 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 2480.2749 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{166}\text{H}_{176}\text{O}_{18}$, 2459.22 g/mol: C 81.08 H 7.21 ; gef.: C 80.69 H 7.30.

1,4,5,8-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-9,10-anthracinon (**B5**)

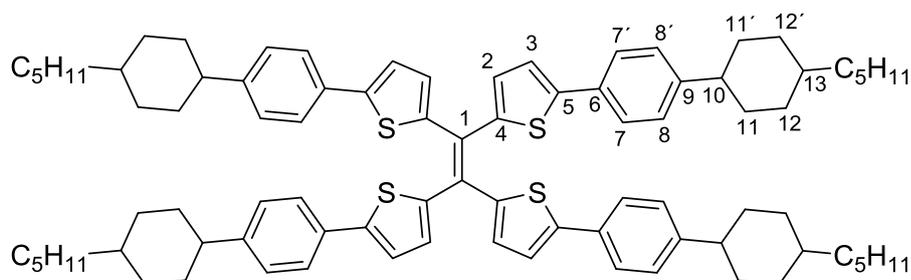


50 mg (145 μmol) **99**, 335 mg (1.01 mmol) **95** und 503 mg (5.75 mmol) Na_2CO_3 wurden in 5 ml einer Mischung aus DME und H_2O (1 : 1) gelöst, durch 45-minütiges Durchleiten von N_2 entgast und anschließend 16.7 mg (14.5 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C 16 h erhitzt, anschließend 50 ml H_2O hinzugegeben und die wässrige Phase mit Et_2O (3 \times 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 2 : 1) und mittels Gelpermeationschromatographie als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 33 mg (33 μmol , 23 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, 12 H, CH_3 , 3J = 7.1 Hz), 1.26-1.52 (m, 40 H, CH_2), 1.81 (m, 8 H, CH_2), 3.97 (t, 8 H, OCH_2 , 3J = 6.6 Hz), 6.83 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-6/H-6'), 7.20 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-7/H-7'), 7.47 (s, 4 H, CH-arom., H-4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3); 23.0, 26.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.2 (C_s); 68.2 (C_s , OCH_2); 114.1 (C_s , C-6/C-6'); 130.6 (C_s , C-7/C-7'); 132.0 (C_q); 134.7 (C_s , C-4); 135.8, 140.6 (C_q); 158.9 (C_q , C-8); 188.8 (C_q , C-1). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1047.6478 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 1047.6452 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

trans,trans,trans,trans-1,1',2,2'-Tetrakis[5-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]thiophen-2-yl]ethen (**116**)



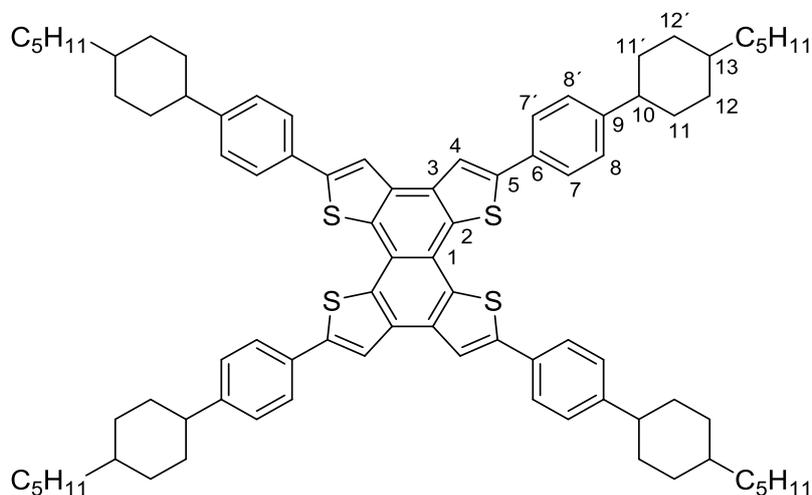
343 mg (1.25 mmol) **96** wurden mit 120 mg (179 μmol) **106** und 480 mg (3.49 mmol) K_2CO_3 in 8 ml eines Toluol/ H_2O -Gemisches (Toluol : H_2O = 3 : 1) gelöst, 0.5 ml Adogen 464 zugetropft und das Gemisch mit N_2 entgast. Anschließend wurden 32 mg (28 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ im N_2 -Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung bei 85 °C 14 h gerührt. 50 ml H_2O wurden hinzugegeben, die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 \times 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan) und Gelpermeationschromatographie aufgereinigt.

Ausbeute: 45 mg (67 μmol , 37 %)

Smp.: 274 °C

$^1\text{H-NM}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 12 H, CH_3 , 3J = 6.8 Hz), 1.04 (m, 8 H, CH_2 , H-12/H-12'), 1.18-1.31 (m, 32 H, CH_2), 1.42 (m, 8 H, CH_2 , H-12/H-12'), 1.86 (m, 16 H, CH_2 , H-11/H-11'), 2.38 (m, 4 H, CH, H-10) 6.92 (d, 4 H, CH-arom., 3J = 4.59 Hz, H-2), 7.12 (d, 4 H, CH-arom., 3J = 4.52 Hz, H-3), 7.16 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-6/H-6'), 7.45 (AA'BB', 8 H, CH-arom., H-7/H-7') ppm. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3), 23.1, 27.1, 32.6, 34.0 (C_s); 37.6 (C_s , C-11/C-11'); 37.7((C_s , C-12/C-12'); 115.7 (C_q , C-4), 127.6(C_t ; C-7/C-7'); 126.2 (C_t , C-8/C-8'); 129.8 (C_t , C-2), 140.0 (C_t , C-3), 143.8 (C_q , C-1) ppm.— (Maldi-Tof, +): m/z (%): ber. für $\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{S}_4$ [M^+]: 1268.73, gef.: 1268.57 (99, M^+), 1269.59 (100, [$\text{M}+1$] $^+$), 1270.60 (68, [$\text{M}+2$] $^+$), 1271.61 (37, [$\text{M}+3$] $^+$).

trans,trans,trans,trans-2,5,8,11-Tetrakis[4-(4-pentylcyclohexyl)phenyl]naphtho[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen (**B6**)



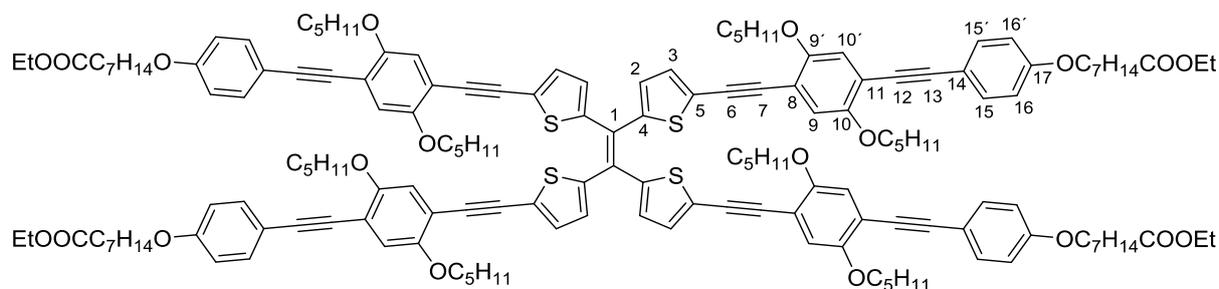
In 60 ml Toluol wurden 50 mg (39 μmol) **116** und 10 μl (150 μmol) Propylenoxid gelöst und durch Quarzglas in einem Rayonet-Reactor ($\lambda = 350 \text{ nm}$) 2 h bestrahlt. Innerhalb von 2 h wurden 40 mg (158 μmol) Iod portionsweise zugegeben. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und **117** konnte als gelber Feststoff säulenchromatographisch isoliert werden (Laufmittel: Cyclohexan : Dichlormethan = 10 : 1) erhalten werden.

Ausbeute: 10 mg (1.40 mmol, 20 %)

Smp: 315 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, 12 H, CH_3 , $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 1.31 (m, 8 H, CH_2 , H-12/H-12'), 1.26-1.57 (m, 48 H, CH_2), 1.98 (m, 16 H, CH_2 , H-11/H-11'), 2.54 (m, 4 H, CH, H-10), 7.23 (m, 8 H, CH-arom., H-8/H-8'), 7.62 (m, 12 H, CH-arom., H-4/H-7/H-7'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.1$ (CH_3), 21.8, 25.8, 31.3, 32.7 (C_s); 33.4 (C_s , C-11/C-11'); 36.5 (C_s , C-12/C-12'); 38.7 (C_t , C-13); 45.0 (C_t , C-10); 116.2 (C_s , C-4); 118.8 (C_q), 125.4 (C-8/C-8'); 126.3 (C-7/C-7'); 131.0, 131.2, 132.8, 143.5, 146.6 (C_q). — HRMS (ESI): m/z (%): ber. 1264.7021 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 1264.6997 (100, $[\text{M}]^+$).

1,4,5,8-Tetrakis([4-(4-{4-[(5-Ethoxycarbonyl)pentoxy]phenylethynyl}-2,5-bis(pentyloxy)-phenyl)ethynylphenyl]thiophen-2-yl)ethen (117)



Mit Hilfe der AAV konnte **117** dargestellt werden. Es wurden zu einer Lösung aus 50 mg (74 μmol) **102** in 30 ml Piperidin nach Entgasen 18 mg (158 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 2 mg (6 μmol) CuI und nach weiterem Entgasen 41 mg (161 μmol) 5-(4-{[2,5-Bis(pentyloxy)-4-(ethynyl)phenyl]ethynyl}phenoxy)octansäureethylester innerhalb von 6 h nach Erhitzen auf 45 °C zugefügt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat = 2 : 1 \rightarrow 0 : 1) und Gelpermeationschromatographie das gelbe Produkt isoliert.

Ausbeute: 66 mg (13 μmol , 34 %)

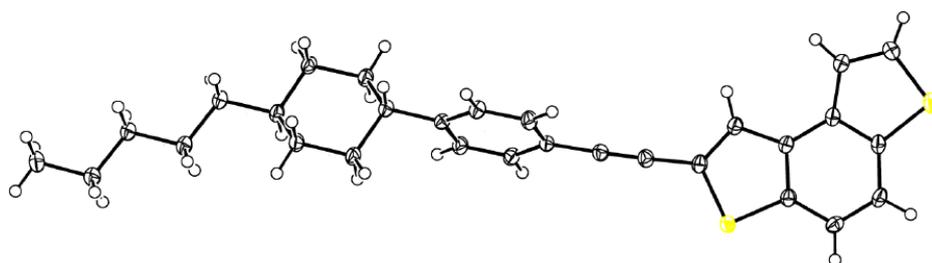
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (m, 24 H, CH_3), 1.26 (t, 12 H, CH_3), 1.36 – 1.53 (m, 40 H, CH_2), 1.67 (m, 8 H, CH_2), 1.80 (m, 24 H, CH_2), 2.31 (t, 8 H, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2COOEt), 3.93 (m, 24 H, CH_2O), 4.13 (q, 8 H, $^3J = 7.1$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 6.81 (m, 8 H, CH-arom.), 6.93 (s, 4 H, H-12 o. H-21), 6.96 (s, 4 H, H-12 o. H-21), 7.30 (AA'BB', 8 H), 7.43 (AA'BB', 8 H), 7.53 (m, 12 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.5, 14.5, 14.6 (CH_3); 22.9, 25.2, 26.1, 27.2, 28.6, 28.6, 29.2, 29.4, 29.4, 29.4 (C_s); 34.6 (C_s , CH_2COOEt); 60.6 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 68.2, 69.9, 69.9 (OCH_2); 85.1, 87.2, 94.8, 95.3 (C_q , C-9/C-10/C-15/C-16); 113.8 (C_q); 114.7 (C_t); 115.8 (C_q); 117.0, 117.1 (C_t , C-12/C-21); 123.3 (C_q); 129.2, 131.6 (C_t); 133.4 (C_t); 135.1 (C_t , C-4); 135.4 (C_q); 140.0, 141.4, 153.8, 154.0 (C_q); 174.1 (C_q , C=O); 187.2 (C_q , C-1).

8.5 Kristallographische Daten

Molekül HS3

CCDS-Nummer	1536271
Summenformel	$\text{C}_{29} \text{H}_{30} \text{S}_2$
Molare Masse	442.65
Temperatur	100 K
Wellenlänge	1.54178
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 5.6075(3)$ $\alpha = 76.420$ $b = 10.6936(6)$ $\beta = 85.882$ $c = 19.9046(11)$ $\gamma = 85.655$
Volumen	1155.06
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	11
Röntgenographische Dichte	1.273 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	2.176 mm^{-1}
F(000)	472.0
Kristallgröße	$0.427 \cdot 0.126 \cdot 0.014 \text{ mm}^3$
θ -Messbereich	4.58 – 71.98
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$, $-13 \leq k \leq 11$, $-24 \leq l \leq 24$

Reflexe gemessen / unabhängig	17883 / 4441 [$R_{int} = 0.0364$]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F_2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4441 / 0 / 281
Anpassungsgüte an F_2	1.023
Endwerte von R [$I > 2(\sigma(I))$]	$R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0956$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0388$, $wR_2 = 0.0977$
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.772 und -0.273 e \AA^{-3}

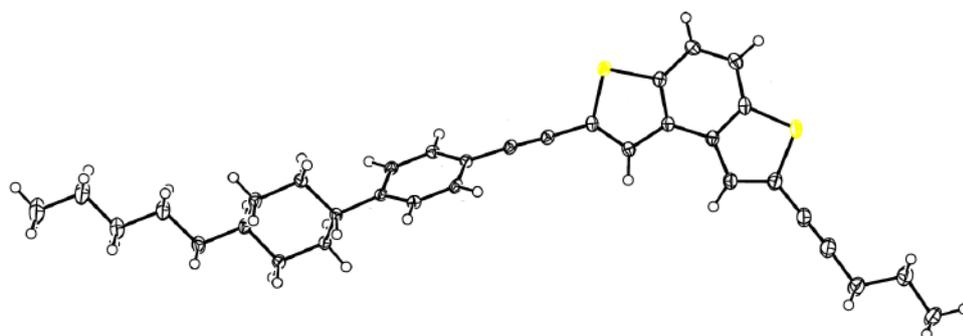


Molekül V6

CCDS-Nummer	1536272
Summenformel	$C_{34} H_{36} S_2$
Molare Masse	508.75
Temperatur	100 K
Wellenlänge	1.54178
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 5.7725$ (9) $\alpha = 91.547$ (8) $b = 11.4539$ (17) $\beta = 90.052$ (8) $c = 20.923$ (4) $\gamma = 94.833$ (6)
Volumen	1378.0
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte	1.226 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	1.890 mm^{-1}
$F(000)$	544.0

8 Experimentaltteil

Kristallgröße	0.514 · 0.451 · 0.224 mm ³
θ -Messbereich	3.874 – 72.443
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexe gemessen / unabhängig	17888 / 5380 [<i>R</i> _{int} = 0.0528]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ₂
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	5380 / 0 / 327
Anpassungsgüte an <i>F</i> ₂	1.048
Endwerte von <i>R</i> [<i>I</i> > 2(σ (<i>I</i>))]	<i>R</i> ₁ = 0.0528, <i>wR</i> ₂ = 0.1237
<i>R</i> Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0679, <i>wR</i> ₂ = 0.1316
Größter Beugungsreflex und -defekt	0.535 und -0.293 eÅ ⁻³



9 Literaturverzeichnis

- (1) G.H. Brown und W.G. Shaw, *Chem. Rev.* **1957**, 57, 1049.
- (2) A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 7, 59.
- (3) R. Shashidhar, *Liquid Crystal Materials, Devices and Displays (Proc. SPIE)* **1995**.
- (4) H. Kawamoto, *Proceedings of the IEEE* **2002**, 90.
- (5) M.Klasen-Memmer und H. Hirschmann, *Handbook of Liquid Crystals Handbook of Liquid Crystals*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 3, 2nd ed., 2014, Kapitel 3, 105.
- (6) D. Pauluth und K. Tarumi, *J. Soc. Inf. Display* **2005**, 13, 693.
- (7) M.J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 24, 1041.
- (8) R. Berardi, L. Muccioli und C. Zannoni, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 24905.
- (9) G.R. Luckhurst, *Thin Solid Films* **2001**, 393, 40.
- (10) D.W. Bruce, *Chem. Rec.* **2004**, 4, 10.
- (11) K. Praefcke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 15.
- (12) J. Yu und A. Saupe. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1000.
- (13) E. van de Pol, D.M.E. Thies-Weesie, A.V. Petukhov, D.V. Byelov und G.J. Vroege. *Liq. Cryst.* **2010**, 37, 641.
- (14) M. Lehmann und V. Görtz. *Handbook of Liquid Crystals* J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 3, 2. Auflage, 2014, Kapitel 11, 335.
- (15) F. Reinitzer. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- (16) O. Lehmann **1889**, 4, 462.
- (17) R. Schenk. *Kristalline Flüssigkeiten und flüssige Kristalle*; Engelmann: Leipzig, **1905**.
- (18) D. Vorländer. *Kristallinisch-flüssige Substanzen*; Enke: Stuttgart, **1905**.
- (19) G. Friedel. *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273.
- (20) M. Lehmann. *Biaxial Nematic Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst, T.J. Sluckin, Wiley, Chichester **2015**, Kapitel 14, 333.

- (21) K. Praefcke, D. Blunk, D. Singer, J.W. Goodby, K.J. Toyne, M. Hird, P. Styring und W.D.J.A. Norbert. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 323, 231.
- (22) J.P. Straley. *Phys. Rev. A.* **1974**, 10, 1881.
- (23) N. Boccara, R. Mejdani und L. De Seze. *J. de Phys* **1977**, 38, 149.
- (24) A. Ferrani, G.R. Luckhurst, P.L. Nordio und S.J. Roskilly. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1460.
- (25) Chandrasekhar, B.R. Ratna, Z.B.K. Sadashiva und N.V. Raja. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 123.
- (26) K. Praefcke, D. Blunk, D. Singer, J.W. Goodby, K.J. Toyne, M. Hird, P. Styring und W.D.J.A. Norbert. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 323, 231.
- (27) C. Tschierske und D.J. Photinos. *J. Mater. Chem.* **2010**, 2, 4263.
- (28) H.-H. Chen, H.-A. Lin, Y.-H. Lai, S.-Y. Lin, C.-H. Chiang, H.-F. Hsu, T.-L. Shih, J.-J. Lee, C.-C. Lai und T.-S. Kuo. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9543.
- (29) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa und H. Takezoe. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231.
- (30) P.I.C. Teixeira, A.J. Masters und B.M. Mulder. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 323, 167.
- (31) W. Weissflog, S. Sokolowski, H. Dehne, B. Das, S. Grande, M.W. Schroder, A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl und H. Kresse. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 923.
- (32) W. Weissflog, N. Nadası, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin und H. Kresse. *Mater. Chem.* **2001**, 11, 2748.
- (33) A. Lesac, H. L. Nguyen, S. Narancic, U. Baumeister, S. Diele und D. W. Bruce. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 167.
- (34) N. Gimeno, M. J. Clemente, P. Forcen, J. L. Serrano und M. B. Ros. *New J. Chem.* **2009**, 33, 2007.
- (35) R. A. Reddy und C. Tschierske. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907.
- (36) H. Takezoe und Y. Takanishi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 597.
- (37) O. Francescangeli und E.T. Samliski. *Soft Matter* **2010**, 6, 2413.
- (38) L.A. Madsen, T.J. Dingemans, M. Nakata und E.T. Samulski. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 145505.
- (39) B.R. Acharya, A. Primak und S. Kumar. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 145506.
- (40) M. Nagaraj, K. Merkel, J.K. Vij und A. Kocot. *EPL* **2010**, 91, 66002.

-
- (41) C.D. Southern, P.D. Brimicombe, S.D. Siemianowski, S. Jaradat, N. Roberts, V. Görtz, J.W. Goodby und H.F. Gleeson. *EPL* **2008**, *82*, 56001.
- (42) M.A. Bates. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 189.
- (43) M. Lehmann, C. Köhn, C. Cruz, J.L. Figueirinhas, G. Feio und R. Dong. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8275.
- (44) M. Lehmann, C. Köhn, H. Kresse und Z. Vakhovskaya. *Chem. Commun.* **2008**, 1786.
- (45) Seltmann, J. *Dissertation* **2011**.
- (46) J. Seltmann, K. Müller, S. Klein, und M. Lehmann. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6680.
- (47) B. R. Acharya, A. Primak und S. Kumar. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145505.
- (48) O. Francescangeli, V. Stanic, S. I. Torgova, A. Strigazzi, N. Scaramuzza, C. Ferrero, I. P. Dolbnya, T. M. Weiss, R. Berardi, L. Muccioli, S. Orlandi und C. Zannoni. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2592.
- (49) Y.-K. Kim, G. Cukrov, F. Vita, E. Scharrer, E.T. Samulski, O. Francescangeli und O.D. Laverentovich. *Physical Review E* **2016**, *93*, 62701.
- (50) G. Shanker, M. Prehm, M. Nagaraj, J.K. Vij, M. Weyland, A. Eremin und C. Tschierske. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1323.
- (51) S.D. Peroukidis, P.K. Karahaliou, A.G. Vanakras und D.J. Photinos. *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 727.
- (52) R. Alben. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 778.
- (53) D. Apreutesei und G.H. Mehl. *Chem. Commun.* **2006**, 609.
- (54) R. Berardi, L. Muccioli, S. Orlandi, M. Ricci und C. Zannoni. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 463101.
- (55) R. W. Date und D.W. Bruce. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9012.
- (56) P. H. J. Kouwer und G.H. Mehl. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11172.
- (57) D. Apreutesei und G.H. Mehl. *Chem. Commun.* **2006**, 609.
- (58) R. Stannarius, A. Eremin, M.-G. Tamba, G. Pelzl und W. Weissflog. *Phys. Rev. E.* **2007**, *76*, 61704.
- (59) G. Shanker, M. Prehm, M. Nagaraj, J.K. Vij und C. Tschierske. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18711.
- (60) R. Prathibas, N.V. Madhusuda, B.K. Pancenko und W. Weissflog. *Science* **2000**, *288*, 2184.

- (61) K. Geese, M. Prehm und C. Tschierske. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9903.
- (62) H. F. Leube und H. Finkelmann. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1317.
- (63) T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl und C. Tschierske. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 887.
- (64) A. Mori, M. Yokoo, M. Hashimoto, S. Ujiie, S. Diele, U. Baumeister und C. Tschierske. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6620.
- (65) M. Alaasar, M. Prehm, S. Poppe und C. Tschierske. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5541.
- (66) F. Yang und J.R. Sambles. *Handbook of Liquid Crystals Handbook of Liquid Crystals*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 3, 2nd ed., **2014**, Kapitel 13, 395.
- (67) P.K. Narahaliou, A.G. Vanakaras und D.J. Photinos. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131.
- (68) M.S. Park, B.J. Yoon, J.O. Park, V. Prasad, S. Kumar und M. Srinivasarao. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 27801.
- (69) G.S. Lee, J.S. Cho, J.C. Kim, T.-H. Yoon und S.T. Shin. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 94509.
- (70) N. Vaupotic, J. Szydłowska, M. Salamonczyk, A. Kovarova, J. Svoboda, M. Osipov, D. Pocięcha und E. Gorecka. *Phys. Rev. E Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, **80**, 30701.
- (71) I. Dierking. *Textures of Liquid Crystals*, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- (72) F. Castles und S.M. Morris. *Handbook of Liquid Crystals*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 3, 2. Auflage, **2014**, Kapitel 15, 493.
- (73) Y.-K. Kim, M. Majumdar, B.I. Senyuk, L. Tortora, J. Seltmann, M. Lehmann, A. Jakli, J.T. Gleeson, O.D. Lavrentovich und S. Sprunt. *Soft Matter* **2012**, 8, 8880
- (74) L. Kovalenko, M.W. Schroder, R.A. Reddy, S. Diele, G. Pelzl und W. Weissflog. *Liqu. Cryst.* **2005**, 32, 857.
- (75) D.M. Agra-Kooijman und S. Kumar. *Handbook of Liquid Crystals Handbook of Liquid Crystals*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 3, 2nd ed., **2014**, Kapitel 10, 301.
- (76) P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, 2, 96.
- (77) W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, B.G. Teubner, **2005**.
- (78) T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl und C. Tschierske. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 887.

- (79) R.A. Reddy und C. Tschierske. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907.
- (80) A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog, J. Salfetnikova und H. Kresse. *Physical Review E* **2001**, *64*, 51707.
- (81) B.R. Acharya, A. Primak, und S. Kumar. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145505.
- (82) B.R. Acharya, A. Primak T.J. Dingemans, E.T. Samulski und S. Kumar. *Pramana - J. Phys.* **2003**, *61*, 231.
- (83) A.G. Vanakras und D.J. Photinos. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 154512.
- (84) O. Francescangeli und E.T. Samlski. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2413.
- (85) J. Hauer. *Dissertation* **2006**.
- (86) U. Bernasch. *Dissertation* **2007**.
- (87) S. Findeisen-Tandel. *Dissertation* **2007**.
- (88) P. Oswald und P. Pieranski. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, G.W. Gray, J.W. Goodby und A.Fukuda, Taylor&Francis Group, Boca Raton, **2005**.
- (89) K. Starcevic, D. B. *Heteroatom Chemistry* **2003**, *14*, 218.
- (90) Y. Friese, K. Hell-Momeni, I. Zündorf, T. Winckler, T. Dingermann, G. Dannhardt. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1535.
- (91) T. Thiemann, Y. Tanaka und J. Iniesta. *Molecules* **20 09**, *14*, 1013.
- (92) X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann und K. Müllen. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1145.
- (93) E. Fischer, J. Larsen, J.B. Christensen, M. Fourmigue, H.G. Madsen und N. Harrit. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6997.
- (94) Y. Zhang, G. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1855.
- (95) T. Thaler, L.-N. Guo, P. Mayer, P. Knochel. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2222.
- (96) P. Maurin, M. I.-Q., M. Santelli. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 151.
- (97) W.Z. Yuan, Z. Yu, P. Lu, C. Deng, J.W. Lam, Z. Wang, E. Chen, Y. Ma and B.Z. Tang. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3323.
- (98) Y. Lin und Q. Song. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3056.
- (99) J. Larsen, K. B. *Acta Chemica Scandinavica* **1996**, *50*, 71.
- (100) S. Yohida, M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo und F. Ogura. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3077.

- (101) C. Baldoli, A. Bossi, C. Giannini, E. Licandro, S. Maiorana, D. Perdicchia, M. Schiavo. *Synlett* **2005**, 7, 1137.
- (102) S. Urban, B. Beiring, N. Ortega, D. Paul und F. Glorius. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15241.
- (103) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F.F. Kneisel, F. Knopp, T. Korn, I. Sapountzis und V.A. Vu. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4438.
- (104) R. Sharma, M. Manpadi, Y. Zhang, H. Kim, N.G. Ahkmedov und L.J. Williams. *Org. Lett.* **2011**, 13.
- (105) C. Zheng, S. Pu, J. Xu, M. Luo, D. Huang and L. Shen. *Tetrahedron* **2007**, 63, 5437.
- (106) X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song und J. Zhang. *J. Mater. Chem.* **2009**, 2975.
- (107) R. Steinsträsser und L. Pohl. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 617.
- (108) K. Sonogashira, Y. Tohda und N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467.
- (109) J.F.W. Mcomie, M.L. Watts und D.E. West. *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289.
- (110) M. Desroches, M.A. Courtemanche, G. Rioux und J.F. Morin. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 10634.
- (111) H.J. Li, J.T. Wang, C.Y. Mei und W.S. Li. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7720.
- (112) S.S. Moleele, J.P. Michael und C.B. de Koning. *Tetrahedron* **2006**, 2831, 62.
- (113) G.A. Molander und B. Canturk. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9240.
- (114) W.R. Grüning, A.J. Rossini, A. Zagdoun, D. Gajan, A. Lesage, L. Emsley und C. Copéret. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 13270.
- (115) L. Chu, X.C. Wang, C.E. Moore, A.L. Rheingold und J.Q. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 44, 16344.
- (116) A. Sung, M.M. Ling, M.L. Tang, Z. Bao und J. Locklin. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2342.
- (117) M.M.M. AbdohSrinivasa, N.C. Shivaprakash und J. Shashidhara-Prasad. *J. Chem. Phys.* **2009**, 77, 2570.
- (118) Y. Goto, T. Ogawa, S. Sawada und S. Sugimori. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 1523.
- (119) S.T. Wu, J.D. Margerum, M.S. Ho, B.M. Fung, C.S. Hsu, S.M. Chen und K.T. Tsai. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 261, 79.
- (120) M. Petrzilka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 111, 329.

- (121) K. Dimitrowa, J. Hauschild, H. Zschke und H. Schubert. *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 933.
- (122) C.T. Imre und P.A. Henderson. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 2096.
- (123) J. Dingemans, N.S. Murthy und E.T. Samulski. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8845.
- (124) S. Kang, Y. Saito, N. Watanabe, M. Tokita, Y. Takanishi, H. Takazoe und J. Watanabe. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 5205.
- (125) W.L. McMillan. *Phys. Rev. A.* **1971**, 4, 1238.
- (126) A. Saupe. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 21, 211.
- (127) M. Lehmann, S.-W. Kang, C. Kohn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schollmeyer, Q. Wang und S. Kumar. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4326.
- (128) J. Rezac und P. Hobza. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 141.
- (129) S. Norvez, F.G. Tournilhac, P. Bassoul und P. Herson. *Chem. Mater.* **2001**, 13.
- (130) D.M. Agra-Kooijman und S. Kumar. *Handbook of Liquid Crystals Handbook of Liquid Crystals*, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 1, 2nd ed., **2014**, Kapitel 10, 301.
- (131) A.G Vanakaras und D.J. Photinos. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 154512.
- (132) O. Francescangeli und E.T. Samulski. *Soft Matter* **2010**, 6, 2413.
- (133) A. de Vries. *Pramana* **1975**, 1, 93.
- (134) A. de Vries. *J. Mol. Liq.* **1986**, 31, 193.
- (135) C. Keith, A- Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm und C. Tschierske. *Soft Matter* **2010**, 6, 1704.
- (136) E.T. Samulski. *Liquid Crystals* **2010**, 37, 669.
- (137) O. Francescangeli, V. Stanic, S.I. Torgova, A. Strigazzi, N. Scaramuzza, C. Ferrero, I.P. Dolbnya, T.M. Weiss, R. Berardi, L. Muccioli, S. Orlandi und C. Zannoni. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2592.
- (138) N. Vaupotic, J. Szydłowska, M. Salamonczyk, A. Kovarova, J. Svoboda, M. Osipov, D. Pocięcha und E. Gorecka. *Phys. Rev. E* **2009**, 80, 3701.
- (139) J. Seltmann und M. Lehmann. *Liquid Crystals*, **2011**, 38, 407.
- (140) A. de Vries und M.E. Neubert. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters* **1985**, 2, 45.

- (141) A.G. Cook, J.L. Wardell, N.J. Brooks, J.M. Seddon, A.M. Felipe und C.T. Imrie. *Carbohydrate Research* **2012**, 360, 78.
- (142) T. Yatabe und Y. Kawanishi. *Liqu. Cryst.* **2016**, 43, 1375.
- (143) C. Bohley und R. Stannarius. *Soft Matter* **2008**, 4, 683.
- (144) K. Kishikawa, T. Inoue, N. Hasegawa, M. Takahashi, M. Kohri, T. Taniguchi und S. Kohmoto. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3574.
- (145) A. Saupe. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 21, 187.
- (146) F. Schneider. *Z. Naturforsch.* **1978**, 33a, 601.
- (147) J. Hauer. *Dissertation* **2009**.
- (148) Rehberg, L.S. Rasenat, J. Fineberg, M. de la Torre Juarez und V. Steinberg. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2449.
- (149) M. Treiber, N. Eber, A. Buka und L. Kramer. *J. de Physique II* **1997**, 7, 649.
- (150) S. Gosh, N. Begum, S. Turlapati, S. Roy, A. Das und N.V.S. Rao. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 425.
- (151) W. Maier und G. Meier. *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys. Phys. Chem.*, **1961**, 16a, 470.
- (152) W. Maier und G. Meier. *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys. Phys. Chem.* **1961**, 16a, 262.
- (153) F. Rondelez und A. Mircea-Roussel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 28, 173.
- (154) J.M. Wacrenier, C. Druon und D. Lippens. *Molecular Physics* **1981**, 43, 97.
- (155) R. Eelkema, R.A. van Delden und B.L. Feringa. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5013.
- (156) C. Zheng, S. Pu, J. Xu, M. Luo, D. Huang and L. Shen. *Tetrahedron* **2007**, 5437.
- (157) X. Zhao, Y. Zhao, Q. Ge, K. Butrouna, Y. Diao, K.R. Graham und J. Mei. *Macromolecules* **2016**, 49, 18.
- (158) G. Koßmehl, F.D. Hoppe und B. Hirsch. *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 826.
- (159) Y. Bando, S. Sakamoto, I. Yamada, Y. Haketa und H. Maeda. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2301.
- (160) K. Torssell, *Acta Chemica Scandinavica* **1976**, B 30, 353.
- (161) L. Chu, X. Wang, C.E. Moore, A.L. Rheingold und J. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16344.

- (162) E. Fischer, J. Larsen, J.B. Christensen, M. Fourmigue, H.G. Madsen und N. Harrit. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6997.