

**Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sterisch
überfrachteter Sternmesogene mit hexasubstituiertem
Benzolkern und ihrer Wirt-Gast-Mesogene**



DISSERTATION

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

vorgelegt von

Philipp Maier

aus Köln

Würzburg 2019

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

.....

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [P1] M. Lehmann, P. Maier, "Formstabile, sterisch überfrachtete Sternmesogene – von ungewöhnlichen kolumnaren Dimerstapeln zu Supermesogenen", *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9846-9850; "Shape-Persistent, Sterically Crowded Star Mesogens: From Exceptional Columnar Dimer Stacks to Supermesogens", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9710-9714.

- [P2] P. Maier, M. Grüne, M. Lehmann, "A Star-shaped Oligo(phenylenevinylene) Liquid Crystal Host with an Anthracene Guest – A Double Nanosegregating Supermesogen", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1018-1022.

- [P3] M. Lehmann, P. Maier, M. Grüne, M. Hügel, "Crowded Star Mesogens: Guest-Controlled Stability of Mesophases from Unconventional Liquid-Crystal Molecules", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1060-1068.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Lehmann für die Möglichkeit, dieses sehr interessante und vielseitige Thema im Rahmen meiner Dissertation in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten. Außerdem möchte ich mich für viele anregende Diskussionen sowie für die finanzielle Unterstützung, die auch die Teilnahme an zahlreichen Konferenzen ermöglicht hat, bedanken.

Meinen ehemaligen Arbeitskreiskollegen Katrin Bahndorf, Moritz Dechant, Benjamin Fröhlich, Dr. Steffi Gloza, Dr. Markus Hügel, Martin Lambov, Dr. Stefan Maisch, Sabine Roth und Niko Scheuring danke ich für die konstruktiven Fachgespräche, ihre Hilfsbereitschaft, das angenehme Arbeitsklima sowie die gemeinsamen außeruniversitären Aktivitäten.

Bei Dr. Matthias Grüne und Elfriede Ruckdeschel von der NMR-Abteilung bedanke ich mich für ihre jederzeit bereitwillige Hilfe bei Fragestellungen und bei Problemen mit den NMR Geräten. Besonderer Dank gilt hierbei Dr. Matthias Grüne für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren sowie seine großzügige Unterstützung bei deren Auswertung. Dr. Michael Büchner und Juliane Adelmann aus der Massenspektrometrie danke ich für die Aufnahme der Massenspektren sowie Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Durchführung der Elementaranalysen. Ein großes Dankeschön geht an Ana-Maria Krause für die Durchführung der unzähligen DSC-Messungen. Für ihre Hilfe in technischen Belangen danke ich Markus Braun, Bernd Brunner und Michael Ramold. Weiterer Dank richtet sich an Glasbläser Jonathan Landeck sowie das Team der Chemikalienausgabe um Joachim Wlaka.

Ebenfalls danke ich den Arbeitskreisen Würthner und Marder für die Möglichkeit von Absorptions- und Emissionsmessungen. Für die Bereitstellung des Triphenylenderivats danke ich Dr. Teresa Sierra von der Universität Saragossa.

Für ihre engagierte Mitarbeit an diversen Projekten danke ich den Praktikanten Dominik Auerhammer, Thomas Schäfer, Katrin Arnold und Niko Scheuring sowie den Auszubildenden Michael Fitzner, Felix Weißenberger und Thomas Potsch.

Vielen Dank an Moritz Dechant, Dr. Tilman Hain und Dr. Stefan Maisch für das sorgfältige und zuverlässige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der größte Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mich schon in frühen Jahren für die Chemie begeistern konnten und mich nicht nur finanziell unterstützt haben, sondern auch immer hinter mir standen.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
1 EINLEITUNG.....	1
2 KENNTNISSTAND	5
2.1 Sternmesogene mit hexasubstituiertem Benzolkern	5
2.2 Freiräume und Raumfüllung in Mesophasen	7
3 ZIELSETZUNG	13
4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	17
4.1 Flüssigkristalle	17
4.2 Charakterisierungsmethoden.....	23
4.2.1 Polarisationsmikroskopie.....	23
4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	26
4.2.3 Röntgenstreuung	27
4.2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie	30
4.2.5 Modellierung von Mesophasen	31
4.2.6 Bestimmung von Bindungskonstanten	34
5 SYNTHESEPLANUNG	39
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
6.1 Synthese	47
6.1.1 Synthese der Kopfgruppen	47
6.1.2 Synthese der Arme.....	48
6.1.3 Synthese von Amidinen des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (35).....	49
6.1.4 Synthese hexasubstituierter Benzole	52
6.1.4.1 Semiflexible Oligobenzoatsterne des Hexahydroxybenzols (36).....	52
6.1.4.2 Hexasubstituierte Benzole auf Basis von 1,3,5-Triamino-2,4,6-triarylkernen	53
6.1.4.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzolen	57
6.1.4.4 Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylenvinyl)-Armen	58
6.2 Bestimmung von Bindungskonstanten durch NMR-Titration	76
6.3 UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren der stilbenoiden Verbindungen	81
6.4 Thermotrope Eigenschaften	86

6.4.1	Dreiarmlige Amidsterne des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (35)	86
6.4.2	Dreiarmlige Amidsterne des 1,3,5-Triaminobenzols (105)	102
6.4.3	Semiflexible Oligoestersterne des Hexahydroxybenzols (36)	108
6.4.4	Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylenvinyl)-Armen	119
6.4.4.1	Sternmesogene ohne Oligo(phenylenvinyl)-Wiederholungseinheiten	119
6.4.4.2	Sternmesogene mit einer Wiederholungseinheit je Oligo(phenylenvinyl)- Arm und Estereinheiten zwischen den Armen	131
6.4.4.3	Sternmesogene S8 und S9 mit einer Wiederholungseinheit je Oligo(phenylenvinyl)- Arm und ihre Wirt-Gast-Systeme	142
6.4.4.4	Vergleich der Ester-funktionalisierten Sternmesogene mit den Wirt-Gast- Systemen.....	166
6.4.4.5	Sternmesogen S11 mit zwei Wiederholungseinheiten je Oligo(phenylenvinyl)- Arm und seine Wirt-Gast-Systeme	170
6.4.4.6	C ₂ -symmetrische Sterne mit Oligo(ethylenoxy)- und semiperfluorierten Ketten	195
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	209
8	SUMMARY.....	215
9	EXPERIMENTELLER TEIL	221
9.1	Allgemeine Angaben und verwendete Geräte	221
9.2	Reaktionsdurchführung	224
9.3	Synthese der Kopfgruppen	225
9.4	Synthese der Arme.....	229
9.5	Synthese von Amididen des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (35)	232
9.6	Synthese hexasubstituierter Benzole	237
9.6.1	Semiflexible Oligoestersterne des Hexahydroxybenzols (36)	237
9.6.2	Hexasubstituierte Benzole auf Basis von 1,3,5-Triamino-2,4,6-triarylkernen ...	239
9.6.3	Synthese von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzolen.....	244
9.6.4	Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylenvinyl)-Armen	248
	ANHANG	279
	LITERATURVERZEICHNIS	301

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
Äq.	Äquivalente
aromat.	aromatisch
CED	kohäsive Energiedichte (<i>engl.</i> cohesive energy density)
Col	kolumnare Phase (<i>engl.</i> columnar)
Cr	kristalline Phase (<i>engl.</i> crystalline)
Cub	kubische Phase (<i>engl.</i> cubic)
d	Tage (<i>engl.</i> days)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPTS	4- <i>N,N</i> -(Dimethylamino)pyridinium- <i>p</i> -tolylsulfonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.</i> differential scanning calorimetry)
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation (<i>engl.</i> electron ionisation)
ESI	Elektrosprayionisation (<i>engl.</i> electrospray ionisation)
Et	Ethyl
exp.	experimentell
Fmoc	9-Fluorenylmethoxycarbonyl
FT	Fourier-Transformation
g	Glaszustand
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n) (<i>engl.</i> hour(s))

I	isotrope Phase
IR	infrarot
konz.	konzentriert
LC	Flüssigkristall (<i>engl.</i> liquid crystal)
LCD	Flüssigkristallanzeige (<i>engl.</i> liquid crystal display)
Lsg.	Lösung
MALDI	Matrix unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (<i>engl.</i> matrix assisted laser desorption/ionisation)
MAXS	Mittelwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> middle angle X-ray scattering)
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
PG	Schutzgruppe (<i>engl.</i> protective group)
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> small angle X-ray scattering)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
th.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
TIPS	Triisopropylsilyl
TOF	Flugzeit-Messung (<i>engl.</i> time of flight)
Tos	4-Toluolsulfonyl
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (<i>engl.</i> visible)
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> wide angle X-ray scattering)

NMR-relevante Abkürzungen:

b	breit
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
C _s	sekundäres Kohlenstoffatom
C _t	tertiäres Kohlenstoffatom
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

1 EINLEITUNG

Flüssigkristalle verknüpfen auf einzigartige Weise molekulare Ordnung und Mobilität und bilden daher einen gesonderten Aggregatzustand zwischen kristallinen Feststoffen und isotropen Flüssigkeiten. Dieser Zustand spielt unter anderem in vielen Biomolekülen eine bedeutende Rolle.^[1] Wichtige Beispiele hierfür sind die DNA,^[2,3] Kollagenfasern,^[4] Spinnfäden^[5,6] oder die Lipide in Zellmembranen.^[7] Die Entdeckung der Flüssigkristalle im Jahr 1888 basierte ebenfalls auf natürlichem Vorkommen, als Reinitzer bei aus Karotten isoliertem Cholesterylbenzoat nach dem Schmelzen bei 145 °C eine trübe Flüssigkeit beobachtete, welche oberhalb von 178 °C klar wurde.^[8] Kurze Zeit später konnte Lehmann mithilfe der Polarisationsmikroskopie das Vorliegen einer Phase zwischen der festen und der flüssigen Phase bestätigen und bezeichnete sie als „fließende Kristalle“.^[9] In der Folgezeit war Vorländer der Erste, der systematische Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Korrelationen durchführte und erkannte, dass eine lineare Form der Moleküle die Ausbildung von Flüssigkristallphasen begünstigt.^[10] Durch Vorländers Arbeiten entstanden 90% der bis 1960 bekannten Flüssigkristalle.^[11] Das zwischenzeitlich geringe Interesse an der Flüssigkristallforschung nahm erst um 1960 wieder zu. Hierzu trugen wichtige Übersichten über bisherige Erkenntnisse^[12,13] sowie die Einführung von internationalen Flüssigkristallkonferenzen (seit 1965) bei. Entscheidend für den Durchbruch aber waren Arbeiten von Heilmeyer *et al.*, die erste vielversprechende Ergebnisse zu LC-Materialien für elektrooptische Displays vorstellten.^[14-16] Diese führten letztlich zur rasanten Entwicklung moderner Flüssigkristallanzeigen (LCDs), die z.B. in Taschenrechnern, Uhren oder Fernsehbildschirmen zu finden sind.^[17,18] Für die Anwendung in Displays wird die schnelle Schaltbarkeit der nematischen Phase, die von stäbchenförmigen (kalamitischen) Molekülen gebildet wird, genutzt.

Bis heute wurde die Forschung an funktionellen Materialien auf flüssigkristalliner Basis auf verschiedene Themenfelder ausgeweitet, wobei dies eine Vielfalt sowohl an Molekülformen als auch an daraus resultierenden Phasen hervorgebracht hat.^[19] Die Ähnlichkeit zu Membranstrukturen in lebenden Zellen erhöhte das Interesse an lyotropen Flüssigkristallen mit Bezug zu biologischen Anwendungen,^[20-22] vor allem in den Bereichen der Wirkstoffforschung^[23,24] und der Gentherapie.^[25,26] Auch die Entwicklung von Biomaterialien aus LC-Polymeren bietet verschiedene Möglichkeiten für medizinische Zwecke,^[27] beispielsweise sind Elastomere durch ihre Eigenschaften als Aktuatoren als künstliche Muskeln geeignet.^[28,29] Als sehr widerstandsfähige Fasermaterialien sind Kevlar®^[30,31] und Vectra®^[32] bekannt.

Flüssigkristallines Verhalten bei scheibenförmigen Molekülen, auch Diskoten genannt, wurde erstmals 1977 durch Chandrasekhar *et al.* anhand von Hexa-*n*-alkansäureestern des Benzols beobachtet.^[33] Kurz darauf beschrieben Levelut sowie Destradé *et al.* weitere Beispiele für diskotische Flüssigkristalle und legten damit den Grundstein für ein bis in die heutige Zeit aktuelles Forschungsgebiet.^[34,35] In den LC-Phasen organisieren die Diskoten in säulenartigen Stapeln, den Kolumnen, und bilden dabei eine Art molekulare Drähte.^[36-38] Diese können für

einen effizienten eindimensionalen Ladungstransport geeignet sein, was die Grundlage für ihren Einsatz in der organischen Elektronik, z.B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs), Feldeffekttransistoren oder in der organischen Photovoltaik (OPV), darstellt.^[39,40] Aufgrund der Mobilität der flüssigkristallinen Phasen kann eine Orientierung der Kolumnen in dünnen Filmen bereits durch Tempern erreicht werden, wobei dies auch die Selbstheilung von Strukturdefekten ermöglicht.^[39,41] Im Vergleich zu herkömmlichen Solarzellen auf Siliziumbasis sind organische Solarzellen deutlich leichter, flexibler sowie einfacher und kostengünstiger herzustellen.^[42,43] Jedoch ist der bisher erreichte Wirkungsgrad deutlich geringer als bei anorganischen Solarzellen.^[44] Die Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kolumnen ist in hohem Maße von der Packung der Moleküle abhängig und reagiert empfindlich auf jede Änderung der intrakolumnaren Wechselwirkungen, welche durch die Molekülstruktur beeinflusst werden.^[40] Für eine systematische Weiterentwicklung flüssigkristalliner Halbleiter kommt daher einer möglichst genauen Aufklärung der kolumnaren Packungen und deren optoelektronischer Eigenschaften eine sehr große Bedeutung zu.

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde eine Vielzahl nicht-konventioneller Mesogene hervorgebracht, wobei zur Erzeugung neuer Eigenschaften insbesondere Hybridmaterialien mit unterschiedlichen funktionalen Komponenten von Interesse sind.^[45,46] Beispiele hierfür sind supramolekulare Systeme, deren Mesophasen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken erzeugt oder stabilisiert werden,^[19,47] sowie im Hinblick auf die organische Elektronik hochgeordnete Strukturen mit einer Kombination aus Donor und Akzeptor.^[48] Die räumliche Separation der unterschiedlichen Bausteine und ein effizienter ambipolarer Ladungstransport wurde auch in kolumnaren Phasen sternförmiger Mesogene nachgewiesen.^[49] Sternmesogene können als Moleküle definiert werden, in denen mehr als zwei mesogene oder promesogene Einheiten, die Arme, bezüglich ihrer Verknüpfung symmetrisch an einen gemeinsamen Kern gebunden sind. In der idealisierten Struktur zeigen die Arme dabei ausgehend vom Kern auf die Ecken eines Polygons (2D) oder eines Polyeders (3D). Während symmetrische Sternmesogene identische Arme besitzen, unterscheiden sich bei nicht-symmetrischen Sternmesogenen mindestens zwei Arme bezüglich ihrer Länge oder ihrer Substitution. Eine ausführliche Übersicht zu den Sternmesogenen gibt Lehmann im *Handbook of Liquid Crystals*.^[50] Die Mehrheit der sternförmigen Mesogene zählt zur Familie der dreiarmligen und damit einfachsten Multiarmverbindungen. Diese werden nach der griechischen Göttin der drei Wege auch als „Hekaten“ bezeichnet und bieten gute Voraussetzungen für die Strukturkontrolle in multifunktionalen Materialien. Durch die Möglichkeit, die Diversitätselemente, d.h. die Art und Länge der einzelnen Arme und deren peripherer Ketten unabhängig voneinander variieren zu können, lassen sich die Konformation und die Packung der Mesogene sowie das Phasenverhalten gezielt steuern.^[51] Entsprechend ihrer Flexibilität werden die Hekaten ebenso wie andere Sternverbindungen in drei Klassen eingeteilt: die flexiblen, die semiflexiblen und die formtreuen Sternmesogene. Flexible Sterne entstehen durch die Anbindung promesogener oder mesogener Einheiten über flexible Linker, welche in der Regel aliphatische Ketten sind, an den Kern. Aufgrund der großen konformativen Freiheit können die Moleküle zumeist so falten, dass ihre

mesomorphen Eigenschaften denjenigen der angebundenen Einheiten sehr ähnlich sind. Der andere Grenzfall sind die formtreuen Sternmesogene. Bei diesen bestehen die Arme aus konjugierten Oligomeren, die direkt an den Kern gebunden sind. Da keine Faltung aus der Molekülebene möglich ist, bleibt die sternförmige Topologie erhalten. Für die Hekaten nimmt dabei der Freiraum zwischen den Armen mit deren Länge zu, was die Materialien für die Einlagerung von Gästen interessant macht. Sternmesogene, bei denen rigide bzw. formtreue Elemente dagegen über Linker wie z.B. Ester- oder Amidfunktionen verbunden sind, besitzen eine eingeschränkte konformative Freiheit und sind daher semiflexibel. Gut untersuchte Verbindungen dieser Klasse sind die dreiarmligen Oligobenzotsterne, wobei die Kombination mehrerer Analytikmethoden nahelegt, dass die Nanosegregation und Raumbfüllung in den Mesophasen durch Faltung zu konus- und *E*-förmigen Konformeren optimiert wird.^[52] Auch für vierarmige Oligobenzotsterne wurde eine Vielzahl von Konformationen postuliert, welche von der Sternform abweichen und ihren Ursprung in der Faltung der Arme haben.^[53] Durch die zahlreichen Faltungsmöglichkeiten der Mesogene wird die Kontrolle über geordnete Strukturen in den LC-Phasen erschwert. Um bessere Vorhersagen über die Selbstorganisation treffen zu können, ist folglich die Realisierung sternförmiger Konformationen in den kolumnaren Phasen erforderlich. Zur Vermeidung der Faltung sind verschiedene Strategien denkbar. Hierzu zählen die partielle Versteifung durch Einführung eines größeren und rigideren aromatischen Kerngerüsts, die Vermeidung von Freiräumen zwischen den Armen durch den Aufbau hexasubstituierter Benzole oder die vollständige Versteifung der Moleküle durch den Einbau formtreuer Arme.

2 KENNTNISSTAND

2.1 Sternmesogene mit hexasubstituiertem Benzolkern

Seit Chandrasekhar *et al.* anhand von Hexa-*n*-alkansäureestern erstmals Flüssigkristallinität in Form kolumnarer Phasen nachweisen konnten,^[33] sind einige weitere hexasubstituierte Benzolderivate synthetisiert und hinsichtlich ihres mesomorphen Verhaltens studiert worden. Bei sternförmigen Verbindungen mit sechs formtreuen, konjugierten Armen am Benzolkern werden jedoch selten LC-Phasen beobachtet (Abbildung 1).^[50,54] Ursächlich hierfür ist die nicht-planare Konformation der Moleküle, die sich aus der sterischen Überfrachtung der Molekülzentren und der dadurch bedingten Rotation der Substituenten aus der Ebene ergibt. Die intrakolumnaren Mesogenabstände sind daher häufig größer als typische π - π -Abstände, die sich zwischen 3.3 Å und 3.8 Å bewegen.^[55] Allerdings können auch Aromaten mit einem größeren Abstand über van-der-Waals-Wechselwirkungen zur Stabilität beitragen.^[56,57] Die Sternverbindungen **1-6** mit kleinen Armen zeigten bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zwar Texturen, die auf eine Selbstorganisation in kolumnaren Strukturen hindeuten.^[58-61] Hierfür waren allerdings sehr lange Temperzeiten erforderlich und bei DSC-Messungen traten vergleichsweise große Hysteresen und Übergangsenthalpien auf, weshalb sich die Materialien eher als weiche Kristalle charakterisieren lassen.^[50,58] Die von Meijer *et al.* beschriebene Verbindung **8** mit längeren stilbenoiden Armen liegt bei Raumtemperatur in einem weichen, plastisch kristallinen Zustand vor. Auch bei sehr geringen Konzentrationen von 10^{-7} mol/l in Lösungen in Heptan sind die helikalen kolumnaren Aggregate stabil.^[62] Eine Ausnahme für einen Flüssigkristall bei hexasubstituierten Benzolen, deren Zentrum über jeweils eine einzige Bindung mit aromatischen Substituenten verbunden ist, stellt Verbindung **9** dar. Hier wird die Stapelung in Kolumnen ermöglicht, obwohl die Azuleneinheiten fast orthogonal zur Ebene des Benzolrings stehen und der intrakolumnare Abstand der Mesogene laut Röntgendiffraktometrie mit 5.2 Å sehr groß ist.^[63] Entscheidend für die Mesophasenstabilität könnte das ausgedehntere aromatische System im Vergleich zu Phenylringen sein, wodurch die Polarisierbarkeit und die van-der-Waals-Wechselwirkungen zunehmen.^[50]

Eine Abnahme der sterischen Überfrachtung kann durch flexible Linker zwischen dem Benzolzentrum und den sperrigen Substituenten herbeigeführt werden. Beispielsweise enthalten die Verbindungen **7** sechs Sulfidbrücken, welche eine alternierende Faltung der Arme oberhalb und unterhalb des Benzolrings ermöglichen. Sind die Oligothiophen-Arme lang genug ($n = 3$), ergibt sich daraus eine kalamitische Gestalt der Mesogene, die in SmC-, SmA- und nematischen Phasen organisieren.^[64] Mithilfe langer Alkylketten als Linker wurde durch Anbindung mesomorpher Triphenylen-Untereinheiten die oligomere diskotische Verbindung **10** synthetisiert, welche eine kolumnar hexagonale Phase bildet.^[65]

Eine weitere Möglichkeit, die sterischen Wechselwirkungen im Molekülzentrum zu reduzieren, besteht in der Verwendung von rigiden, sterisch weniger anspruchsvollen Linkern wie zum

Beispiel Dreifachbindungen. Hierdurch nimmt die Rotation der Arme aus der Ebene deutlich ab, was die Ausbildung von Mesophasen begünstigt. Im Fall der Hexa(phenylethynyl)benzole **11** werden jedoch nahezu ausschließlich diskotisch nematische Phasen gebildet.^[54,66,67] Lediglich für Derivate mit einer Biphenyleinheit oder mit zwei Alkyloxyketten an jeder Kopfgruppe, welche eine Wirbelform der Mesogene herbeiführen, sind kolumnare Strukturen bekannt.^[68,69] Kolumnare LC-Phasen lassen sich ebenfalls durch das Mischen nematischer Diskoten mit dem Elektronenakzeptor 2,4,7-Trinitrofluorenon induzieren, da durch die Einlagerung der Gäste die intermolekularen Wechselwirkungen verstärkt werden.^[70] In der Azulen-haltigen Sternverbindung **12** wird die Verdrillung der Arme ebenfalls durch Dreifachbindungen verringert. Zudem kann analog zu **9** vermutlich die höhere Polarisierbarkeit der Azulensubstituenten zur Bildung kolumnarer LC-Phasen über einen breiten Temperaturbereich beitragen. Interessant dabei ist die Anordnung der Kolumnen in einer rechtwinkligen oberhalb einer hexagonalen Phase.^[71] Normalerweise treten die Phasen in umgekehrter Reihenfolge auf.

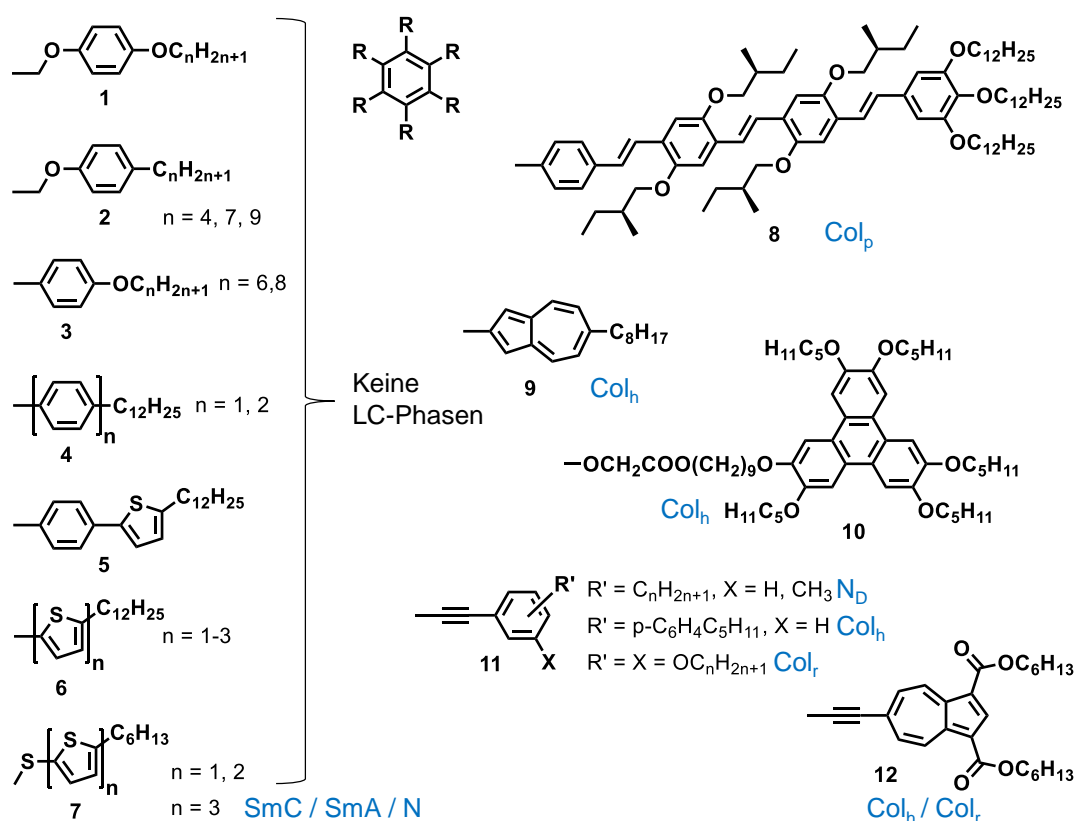


Abbildung 1. Sterisch überfrachtete Sternverbindungen mit sechs identischen Armen am Benzolkern.

Die Synthese sternförmiger C_3 -symmetrischer Benzole mit sechs Armen ist verglichen mit der Darstellung der C_6 -symmetrischen Sternverbindungen anspruchsvoller. Die Verwendung zwei verschiedener Arme bietet jedoch prinzipiell eine bessere Möglichkeit, die Nanosegregation und die räumliche Trennung von Chromophoren kontrollieren zu können. Zumeist besitzen die Mesogene eines der drei Substitutionsmuster, die in Abbildung 2 gezeigt sind. In allen Fällen sind Substituenten mit relativ geringem sterischem Anspruch am zentralen Benzolring angebunden. Nuckolls *et al.* berichteten über die helikale Stapelung der Trisamide **13** in kolumnaren

Mesophasen, die vor allem durch intrakolumnare Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen zusammengehalten werden. Durch die Drehung letzterer aus der Ringebene wird in jeder Kolumne dabei zugleich ein makroskopisches Dipolmoment aufgebaut, was im Fall enantiomerenreiner Phasen die Ausrichtung der Kolumnen in elektrischen Feldern erlaubt.^[72,73] Diese Eigenschaft weist auch die analoge Verbindung **14c** auf, in der anstelle von Alkyloxyketten Dreifachbindungen vorhanden sind. Die hohe Stabilität der kolumnaren LC-Phasen von **14a-c** wurde von den Autoren auf eine Synergie zwischen den Wasserstoffbrücken der Amidgruppen und den π - π -Wechselwirkungen der konjugierten Kerne zurückgeführt.^[72] Ebenfalls auf Basis von 1,3,5-Trisubstituierten Benzolen synthetisierten Hennrich *et al.* die Sternverbindungen **15**, die sich durch ihre Oktupole sowie ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften auszeichnen.^[74,75] Durch den Kontrast zwischen dem elektronenreichen Benzolkern und einer elektronenarmen Peripherie, in welcher sich Nitro- oder Cyanogruppen befinden, werden unterhalb diskotisch nematischer Phasen auch kolumnare Mesophasen stabilisiert. Die Einführung von Zentrochiralität an den aliphatischen Ketten hat eine chirale diskotisch nematische Phase zur Folge.^[76]

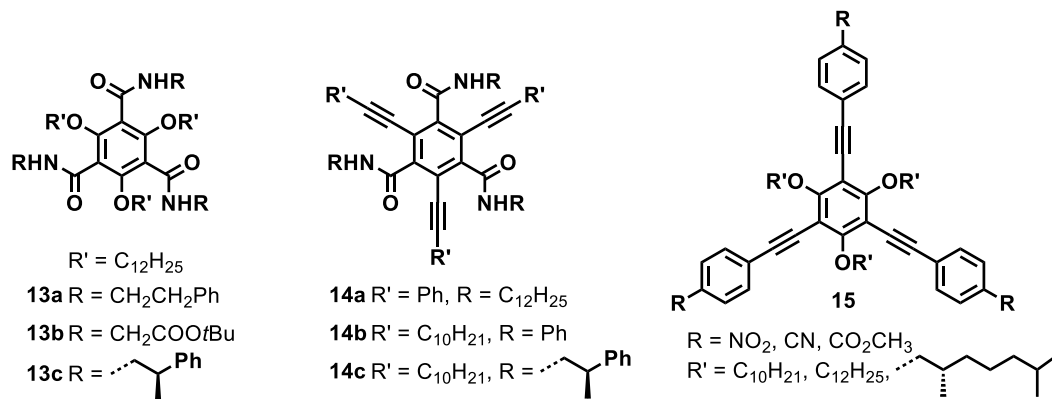


Abbildung 2. C_3 -symmetrische Sternmesogene mit hexasubstituiertem Benzolkern.

2.2 Freiräume und Raumfüllung in Mesophasen

Neben der Nanosegregation ist eine effiziente Füllung des Raumes die zweite wichtige Triebkraft bei der Bildung positionsferngeordneter LC-Phasen.^[77] Folglich existieren nur sehr wenige Beispiele, in denen dies nicht erfüllt ist. Hierzu gehören unter anderem formtreue Makrocyclen, die durch Einbringen von Dreifachbindungen zwischen winkelförmig substituierte aromatische Einheiten synthetisiert werden können. Die Verbindungen **16** bilden durch Nanosegregation und π - π -Wechselwirkungen sehr breite Mesophasen aus. Anhand der kolumnaren Packung der Verbindung **16a** gelang Höger *et al.* der Nachweis von Hohlräumen im Inneren der röhrenartigen Säulen, da mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Rückfaltung der peripheren Ketten oder eine Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen ausgeschlossen werden konnten (Abbildung 3).^[78] Eine solche Röhrenform ist auch in der kolumnaren LC-Phase

des Makrocyclus **17** vorhanden. Die Kolonnen besitzen zudem die Fähigkeit, ohne Beeinträchtigung der flüssigkristallinen Ordnung Silbertriflat aufzunehmen, was solche Verbindungen als Kandidaten für artifizielle Ionenkanäle interessant macht.^[79]

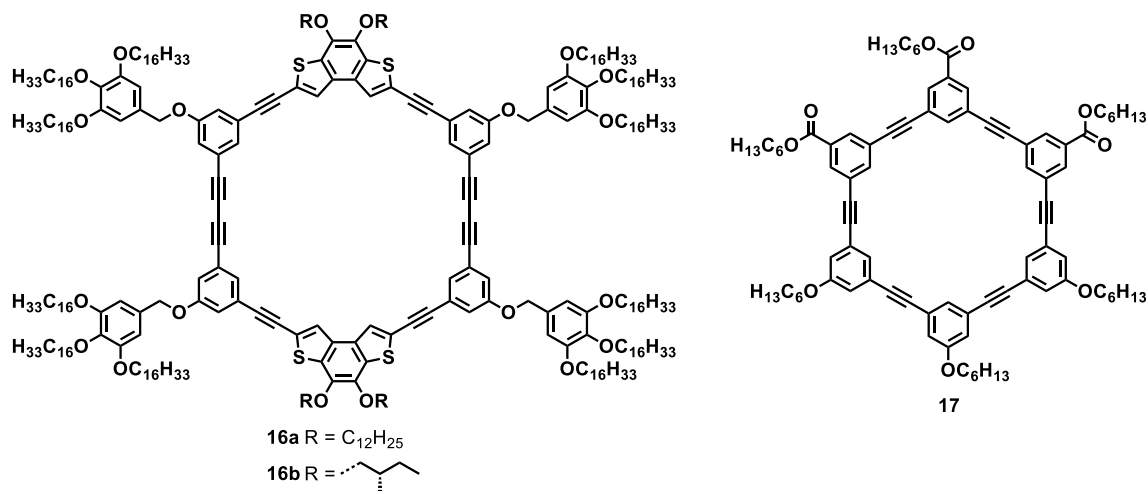


Abbildung 3. Formtreue makrocyclische Mesogene, die in ihren kolumnaren Phasen röhrenförmige Aggregate bilden.

Hohlräume im Kolonnenkern sind jedoch nicht auf monomere Mesogene beschränkt, sondern können auch durch Aggregation terminaler Dipeptideinheiten von Minidendronen entstehen. Durch temperaturabhängige Änderung der Wasserstoffbrückennetzwerke werden dabei zirkulare oder elliptische Aggregate gebildet, wobei sich deren Form sich auf den Kolonnenquerschnitt und somit auf die Symmetrie der Mesophase auswirkt. Während mit einem elliptischen Querschnitt eine rechtwinklige Phase gebildet wird, ordnen sich die Kolonnen mit zirkularer Porenform in einem hexagonalen Gitter an.^[80] Ungar *et al.* zeigen in einer Studie zu dendronartigen Lithiumbenzoatsalzen, dass Diskoten aus jeweils drei dieser Dendrone in Kolonnen stapeln. Eine auf Röntgendaten basierende Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung legt hierbei die Existenz von Freiräumen offen, welche nicht durch die peripheren Ketten gefüllt werden. Mithilfe von Neutronenbeugung konnte festgestellt werden, dass sich deuterierte Alkane in die Zwischenräume einlagern lassen.^[81]

Weißflog *et al.* führten umfassende Untersuchungen an sogenannten Schwabenschwanz-Mesogenen durch.^[82] Exemplarisch für diese Verbindungsklasse ist in Abbildung 4 das Biaryl **18** gezeigt. An einen vergleichsweise langen kalamitischen Kern sind an beiden Enden jeweils zwei Alkylketten angebunden, weshalb das Molekül in der Peripherie breiter ist als im Zentrum. Eine Anordnung in SmA-Phasen mit im Wesentlichen orthogonaler Orientierung der Mesogene zur Schichtebene hätte Freiräume zwischen den Kernen zur Folge. Daher bilden die Mesogene eine SmC-Phase, indem sie tilten und gegeneinander versetzt sind. Gefüllte SmA-Phasen können jedoch durch die Einlagerung von TNF induziert werden.^[83] Lehmann *et al.* berichteten über Metallkomplexe, die aufgrund zu großer sterischer Abstoßung selbst keine LC-Phasen bilden, in Mischungen mit TNF jedoch in SmA-Phasen organisieren.^[84] Palladiumkomplexe mit planarer Geometrie weisen nach Tschierske *et al.* attraktive Wechselwirkungen mit

eingelagertem TNF auf, was die Rotation der Mesogene deutlich einschränkt und ihnen dadurch eine zusätzliche Vorzugsorientierung verleiht.^[85] Anstelle einer SmA-Phase wurde dabei die seltene biaxiale smektische A-Phase (SmA_b) nachgewiesen. Bushby *et al.* erzeugten gefüllte Mesophasen bei kolumnaren Strukturen, in denen beispielsweise die Diskoten **19** und **20** mit exakter 1:1-Stöchiometrie alternierend gestapelt sind (Abbildung 4). Durch das Herausdrehen der äußeren Phenylringe aus der Ebene ist ober- und unterhalb des Hexaazatriphenylenkerns von **19** Freiraum vorhanden, in welchem die kleineren planaren Moleküle **20** Platz finden. Die Mesophasenstabilisierung von 140 °C gegenüber der reinen Verbindung **20** lässt sich nicht alleine durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erklären. Durch die Einlagerung des Triphenylens **20** werden zwischen beiden Komponenten komplementäre polytope Wechselwirkungen (CPI) ausgebildet.^[86,87] Darunter versteht man die Summe aller van-der-Waals- und Multipol-Wechselwirkungen.^[88]

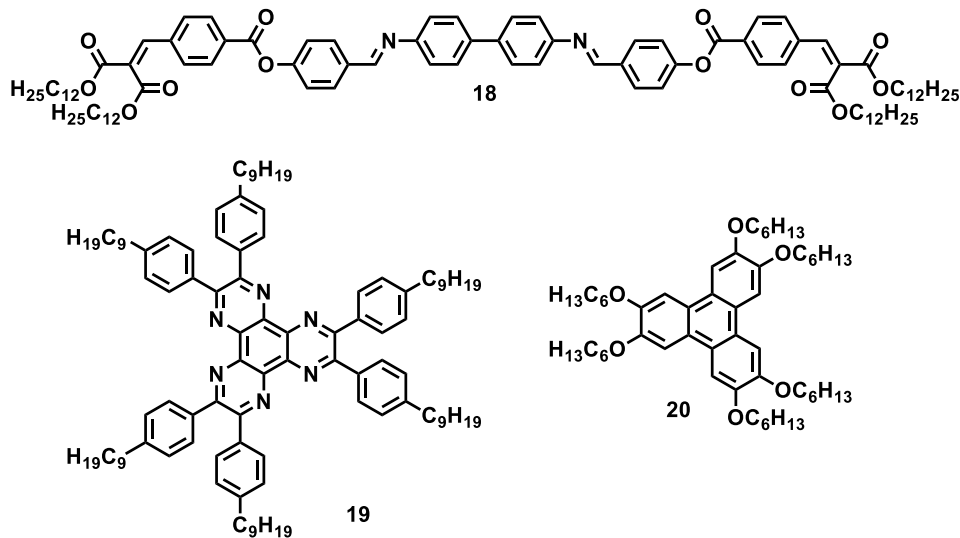


Abbildung 4. Schwalbenschwanzmesogen **18**, das mit TNF eine gefüllte SmA-Phase bildet, sowie die Diskoten **19** und **20**, welche durch alternierende Stapelung in einer kolumnaren Phase über komplementäre polytope Wechselwirkungen (CPI) verfügen.

Die Arbeitsgruppen um Serrano und Janietz studierten die supramolekulare Chemie von Melaminverbindungen. Während diese in reiner Form über Wasserstoffbrücken dimerisieren und durch Nanosegregation stabile Mesophasen bilden, liegen in Gegenwart von Carbonsäuren binäre Komplexe vor (Abbildung 5). Sind dabei am Melaminkern drei Kopfgruppen mit jeweils drei peripheren Ketten vorhanden, so kann dieser als Endorezeptor fungieren. In der Verbindung **21** wird der Gast von der Wirtverbindung weitgehend umschlossen. Jedoch ist die Stabilität der supramolekularen Wechselwirkungen offenbar relativ gering. Der 1:1-Komplex **21** geht bereits bei 34 °C aus einer kolumnar rechtwinkligen Phase in die isotrope Phase über und für Verbindung **22** wurden keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet.^[89] Aufgrund der Bindung direkt am Triazinkern sowie des hohen sterischen Anspruchs der Kopfgruppen kann nur ein Gast aufgenommen werden. Liegen hingegen zwei Aminofunktionen am Zentrum in freier Form vor, werden sie ebenfalls in die Bildung von Wasserstoffbrücken einbezogen, wodurch drei Gäste gebunden werden können. Da die Gäste hierbei in der Peripherie keinen

zusätzlichen Wechselwirkungen mit dem Wirt unterliegen, bezeichnet man die Wirtverbindungen in den 1:3-Komplexen **23** und **24** als Exorezeptoren. Das Supermesogen **23**, in dem die Gäste semiperfluorierte Ketten tragen, weist eine breite kolumnar rechtwinklige LC-Phase auf.^[90] Lee *et al.* nutzten den Exorezeptor in Verbindung **24** als Templat zur Erzeugung nanoporöser kolumnarer Phasen. Nach Photopolymerisation der Acrylateinheiten an den peripheren Ketten der Gäste konnte die Wirtverbindung in mehreren Waschgängen aus den Kolumnen herausgelöst werden, was eine hohe Permeabilität von Stickstoffgas bewirkte. Solche kolumnaren Strukturen könnten somit zur Reinigung von Gasen eingesetzt werden.^[91]

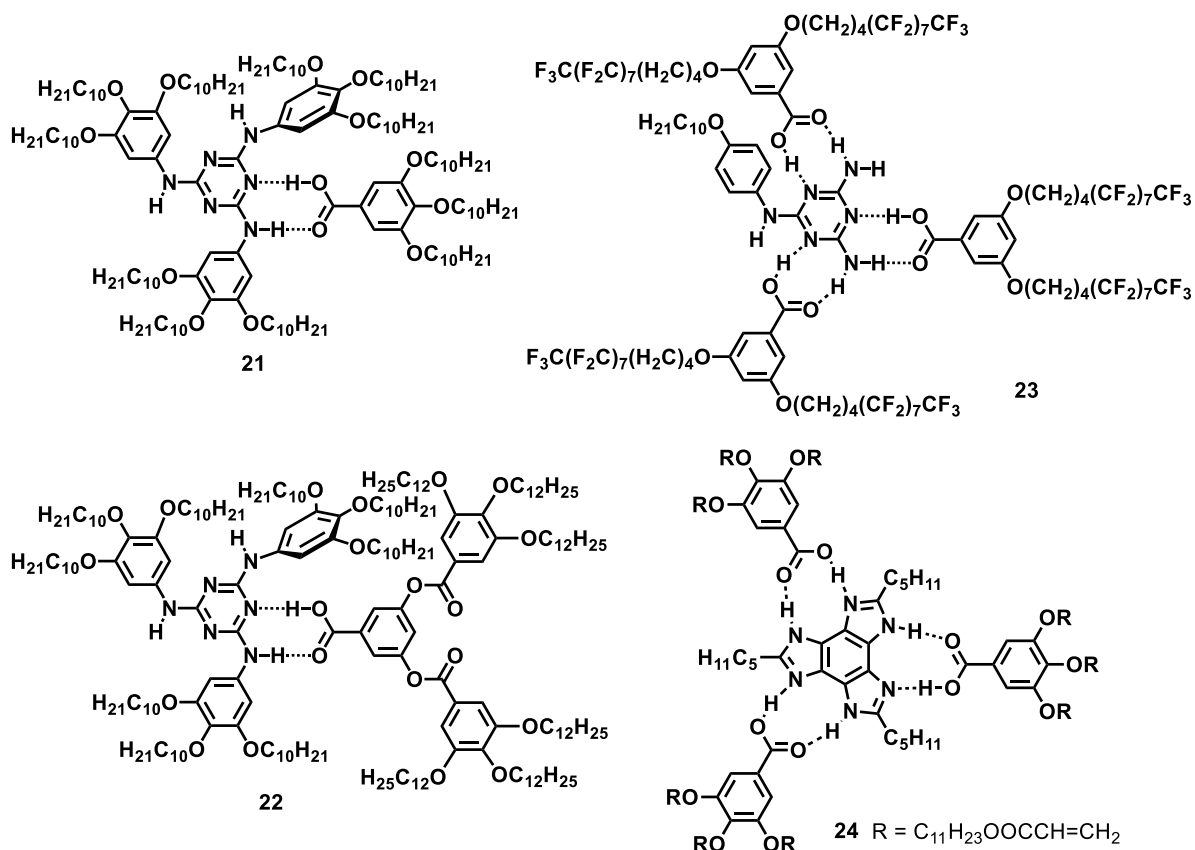


Abbildung 5. Strukturen des 1:1-Komplexes **21** mit einem Melaminkern als Endorezeptor sowie der 1:3-Komplexe **23** und **24**, die jeweils einen dreifachen Exorezeptor als Wirtverbindung enthalten.

Sternförmige Verbindungen mit einem 1,3,5-trisubstituierten Benzolkern weisen konstitutionsbedingt grundsätzlich freie Räume zwischen ihren Armen auf. In kondensierter Materie wie den Mesophasen muss dieser Raum gefüllt werden. Oligobenzoatsterne besitzen ausreichend konformative Freiheit, um die Nanosegregation und Raumfüllung durch Faltung der Arme zu λ - oder *E*-förmigen Konformeren zu optimieren.^[51,92] Dabei werden in Abhängigkeit von Länge der Arme, der Symmetrie und Art der peripheren Ketten eine Vielfalt an Mesophasen erhalten.

Bei den stilbenoiden Sternverbindungen **25** wird eine Faltung aufgrund der formtreuen Oligo(phenylenvinyl)-Arme unterbunden (Abbildung 6). Folglich besitzen die Moleküle eine nahezu planare Struktur. Obwohl eine effiziente Nanosegregation und gleichzeitig eine gute Raumfüllung schwierig zu realisieren sind, ist es bemerkenswert, dass auch die Derivate mit langen Armen und dementsprechend großen Kavitäten zwischen diesen flüssigkristalline

Phasen bilden. Die Kompensation der Freiräume wird in den kolumnaren Phasen mithilfe lateraler Versetzung zur Kolumnenachse, durch Rotation um die Einfachbindungen zwischen den Phenylringen und den Doppelbindungen sowie durch helikales Packen erreicht.^[93] Die formtreue, C_3 -symmetrische Gestalt der Verbindungen **25** macht sie jedoch auch interessant für die Wirt-Gast-Chemie. Meier *et al.* konnten zeigen, dass die Sternverbindungen **26** kleine Moleküle wie Aceton oder Diacetyl zwischen ihren stilbenoiden Einheiten einlagern, wobei es im Fall kurzer Ketten (**26a/b**) zur Co-Kristallisation kommt.^[94] Bei den höheren homologen Sternverbindungen ergibt sich die Möglichkeit, entsprechend größere funktionelle Bausteine zu verwenden. Im Donor-Akzeptor-Aggregat **27** ist Fulleren über einen Linker kovalent an einen der drei Arme gebunden. Durch die Formamphiphilie können die beiden anderen Kavitäten in der kolumnaren Phase von Fullerenen benachbarter Mesogene gefüllt werden, was die Organisation in einer hochgeordneten Tripelhelix möglich macht. Hierdurch ist die Mesophasenstabilität im Vergleich zur Stammverbindung **25c** um über 70 °C erhöht.^[95]

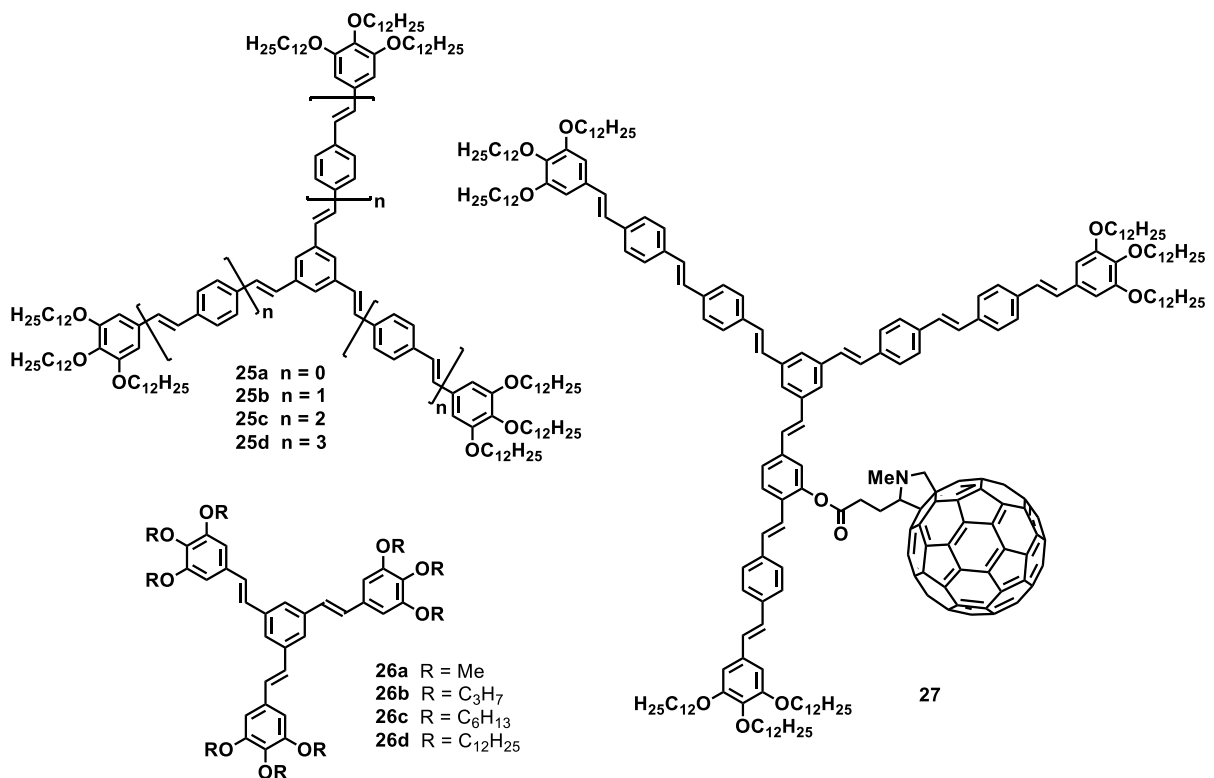


Abbildung 6. Stilbenoide Sternmesogene.

3 ZIELSETZUNG

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sternförmiger Mesogene. Vorangegangene Studien offenbarten für drei- und vierarmige Sternmesogene mit semiflexiblen Armen und Benzolkern, auch im Fall einer durch die Verwendung inkompatibler peripherer Ketten induzierten Nanosegregation, die Ausbildung gefalteter Konformationen in den Mesophasen. Eine Vorhersage über die Selbstorganisation der Mesogene und somit die Kontrolle über geordnete Strukturen war aufgrund eines mesogenen „Origami“ nicht möglich.^[52,53] Daher soll hier zunächst anhand verschiedener molekularer Variationen von Sternstrukturen untersucht werden, wie die Faltung unterbunden und sternförmige Konformationen realisiert werden können.

Eine Möglichkeit zur Modifizierung des Molekülgerüsts ist die Vergrößerung und Versteifung der aromatischen Kerneinheit. Dementsprechend sollen dreiarmlige Amidsterne mit 1,3,5-Triphenylbenzolkern synthetisiert werden (Abbildung 7). Neben dem verglichen mit Benzolkernen erweiterten aromatischen Zentrum sollten in den Mesophasen auch intermolekulare Wasserstoffbrücken der Amidfunktionen die Rigidität erhöhen. Für die kleinere literaturbekannte Verbindung **S1** wurde bereits mesomorphes Verhalten gefunden, jedoch wird die Natur der LC-Phase nicht näher beschrieben.^[96]

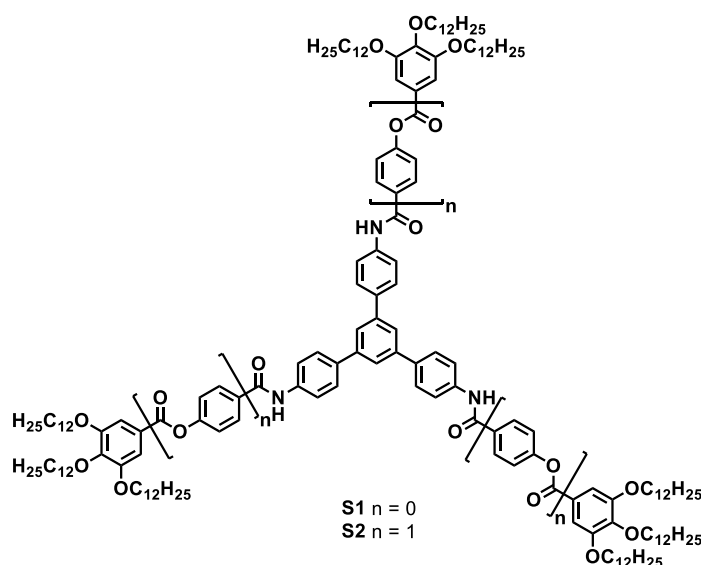


Abbildung 7. Strukturen der dreiarmligen Amidsterne **S1** und **S2**.

Als weitere Strategie ist die sterische Überfrachtung des Molekülzentrums von Interesse. Hierzu sollen semiflexible Sternverbindungen mit hexasubstituiertem Benzolkern synthetisiert werden (Abbildung 8). Für die prinzipielle Untersuchung der Faltung können die Oligoestersterne **S3** und **S4** dienen, wobei sich die Faltungsmöglichkeiten insbesondere durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch des kernnächsten aromatischen Bausteins der Arme verändern sollten. Basierend auf der hierbei verwendeten Kerneinheit sind C_2 - oder C_3 -symmetrische Sternverbindungen, welche sich für einen kontrollierten Einbau zweier verschiedener

funktionaler Einheiten eignen, allerdings äußerst schwierig zugänglich. Deshalb sollen auch die C_3 -symmetrischen Verbindungen **S5-S7** mit einer alternierenden Substitution von Oligobenzotarmen und Arylsubstituenten synthetisiert werden. Die Füllung der intrinsischen Freiräume, der sogenannten Kavitäten, zwischen den Oligobenzotarmen könnte hierbei über supramolekulare Wechselwirkung,^[97] ohne spezifische Wechselwirkung oder über kovalente Anbindung von Carbonsäure-funktionalisierten (Pseudo)-Gästen erfolgen.

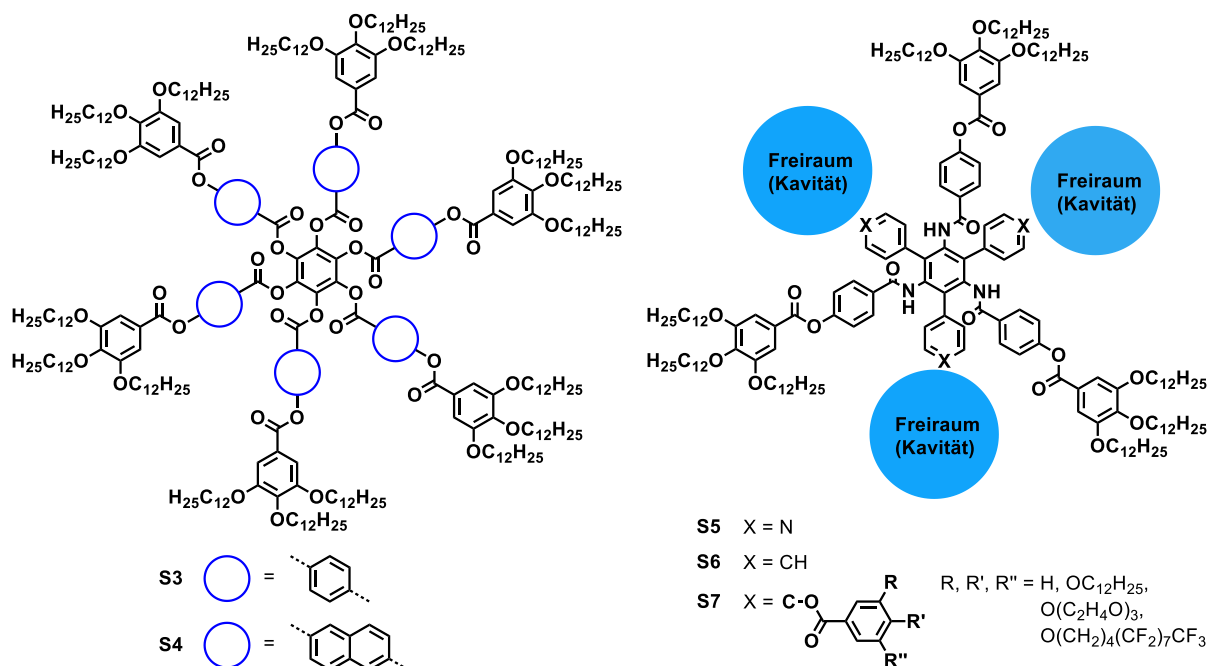


Abbildung 8. Strukturen der semiflexiblen Zielmoleküle mit hexasubstituiertem Benzolkern: Oligoestersterne **S3** und **S4** sowie C_3 -symmetrische Sternverbindungen **S5-S7**.

Als dritte Verbindungsklasse sollen C_3 -symmetrische stilbenoide Sternverbindungen synthetisiert werden, deren Benzolkern alternierend mit Oligo(phenylenvinyl)-Armen und Arylsubstituenten verknüpft ist (Abbildung 9). Aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften eignen sich stilbenoide Verbindungen für verschiedene Anwendungen, beispielsweise als Weißtöner, Laserfarbstoffe oder für optische Schaltprozesse und Datenspeicherung.^[98] In den Zielverbindungen sollen die konjugierten Arme jedoch primär als formtreue Abstandhalter dienen, wodurch eine versteifte Molekülstruktur mit sterischer Überfrachtung am Zentrum kombiniert wird. Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, führt die sterische Überfrachtung bei formtreuen hexasubstituierten Benzolen oftmals zum Verlust der Flüssigkristallinität. Um die Bildung flüssigkristalliner Phasen bei den Zielverbindungen zu begünstigen, sollen daher an jedem Oligo(phenylenvinyl)-Arm drei periphere Ketten angebracht werden. Dies fördert im Allgemeinen zudem die Löslichkeit.^[99] Die formtreuen Oligo(phenylenvinyl)-Arme können nicht falten und garantieren somit die Generierung von drei Kavitäten. Neben der Untersuchung ihrer mesomorphen Eigenschaften sollten die stilbenoiden Sternverbindungen folglich hervorragend für die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen geeignet sein.

Anhand Verbindung **S8** sollen umfassende Studien zur variablen Einlagerung der Benzoesäurederivate **28a-c** über Wasserstoffbrücken in die Kavitäten durchgeführt werden. Flüssigkristalline Endorezeptoren, die drei Gäste supramolekular integrieren können, sind bis jetzt nicht bekannt.^[89] Um die Auswirkung der Endorezeptor-Eigenschaften auf die Komplexstabilität zu ermitteln, sollen mithilfe von NMR-Titrations Bindungskonstanten im Vergleich zu den entsprechenden Komplexen eines C_3 -symmetrischem Exorezeptors bestimmt werden. Der Einfluss inkompatibler peripherer Ketten auf die Nanosegregation ließe sich beispielsweise durch Mischen von **S8** mit der Säure **29**, welche Oligo(ethylenoxy)-Ketten trägt, studieren. Das phenylsubstituierte Derivat **S9** ermöglicht Untersuchungen, ob Gäste auch ohne spezifische Wechselwirkung in die Kavitäten eingelagert werden können. Die thermotropen Eigenschaften der aus **S8** und **28a-c** gebildeten Supermesogene sollen mit denen der Sternverbindungen **S10**, in denen die Arylcarboxyeinheiten als Pseudogäste kovalent über Esterfunktionen an die Wirtverbindung gebunden sind, verglichen werden. Unterschiede im Packungsverhalten, in der Mesophasenstabilität oder der optoelektronischen Eigenschaften wären auf die verschiedenen Bindungsarten zurückzuführen. Zur Einlagerung größerer Gäste soll die Sternverbindung **S11** mit verlängerten Oligo(phenylenvinyl)-Armen ($n = 2$) synthetisiert werden. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen sind als Gastmoleküle dabei insbesondere Chromophore wie das Triphenylenderivat **30**^[100] oder die Anthracencarbonsäure **31**^[101] interessant. Beide Chromophore sind bereits im Arbeitskreis vorhanden.

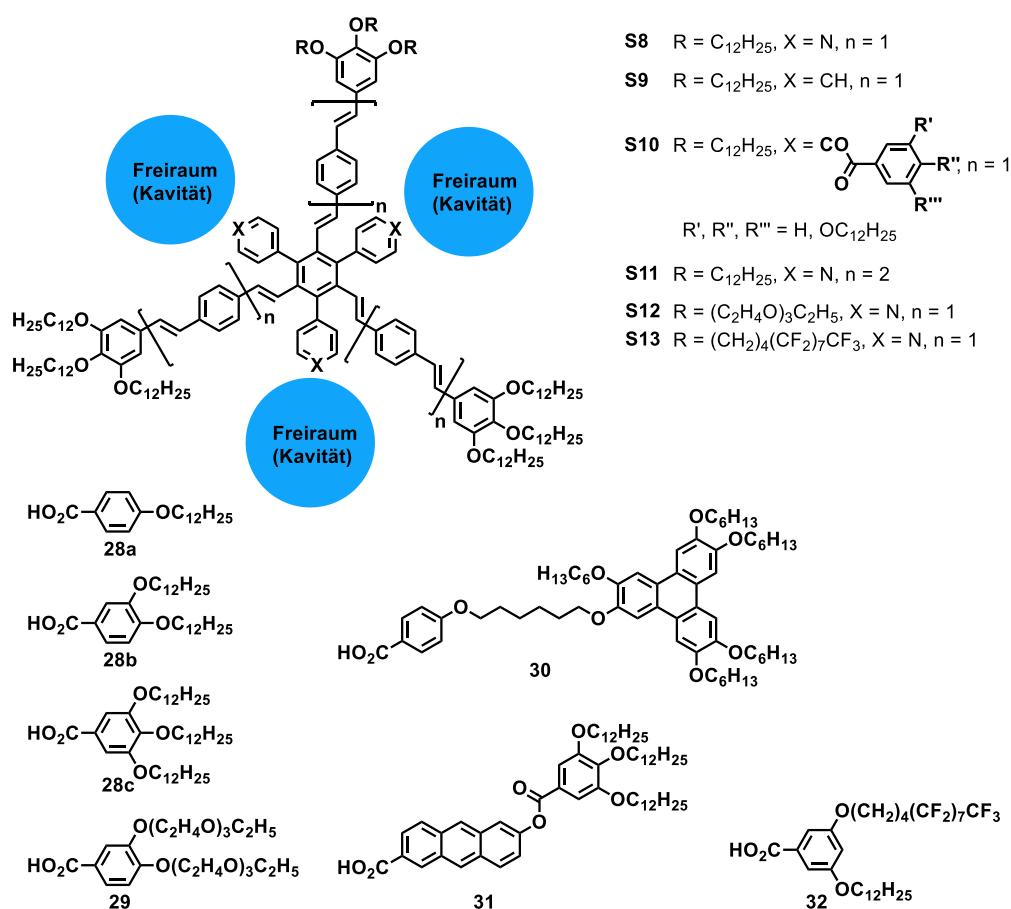


Abbildung 9. Strukturen der sternförmigen, sterisch überfrachteten Zielmoleküle **S8-S13** und der Benzoesäurederivate **28a-c**, **29** und **32** sowie der chromophorhaltigen Carbonsäuren **30** und **31**.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese der C_2 -symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13** mit inkompatiblen peripheren Ketten an einem der drei Oligo(phenylenvinyl)-Arme (Abbildung 9). Während Verbindung **S12** und ihre supramolekularen Komplexe durch den Einbau der Oligo(ethylenoxy)-Ketten vergleichsweise niedrige Klärtemperaturen besitzen sollten,^[102,103] sind für Verbindung **S13** aufgrund des fluorophoben Effekts die Nanosegregation der semiperfluorierten Ketten und eine Erhöhung der Mesophasenstabilität zu erwarten. Zudem soll geklärt werden, ob säurefunktionalisierte Gäste eine Bindungsselektivität bezüglich der unterschiedlichen Kavitäten aufweisen. Besonders interessant erscheint dabei eine Mischung von **S13** mit zwei Äquivalenten der Carbonsäure **32**, die eine semiperfluorierte und eine Alkylkette trägt. Eine selektive Bindung der Gäste in den beiden Kavitäten, die sich in Nachbarschaft zum Oligo(phenylenvinyl)-Arm mit den semiperfluorierten Ketten befinden, sollte zur Nanosegregation der inkompatiblen Ketten und infolgedessen zu einer hochgeordneten Mesophasenstruktur führen.

Der synthetische Zugang zu den stilbenoiden Sternverbindungen wird zunächst an den kleineren phenylsubstituierten Derivaten **S14** erprobt (Abbildung 10). Bei den meisten dreiarmligen Sternmolekülen ähnlicher Größe müssen mindestens neun periphere Ketten zur Induktion flüssigkristalliner Eigenschaften vorhanden sein.^[104] Ein analoger Zusammenhang für hexasubstituierte Benzole soll anhand einiger Beispiele der Verbindungen **S14** und **S15** überprüft werden.

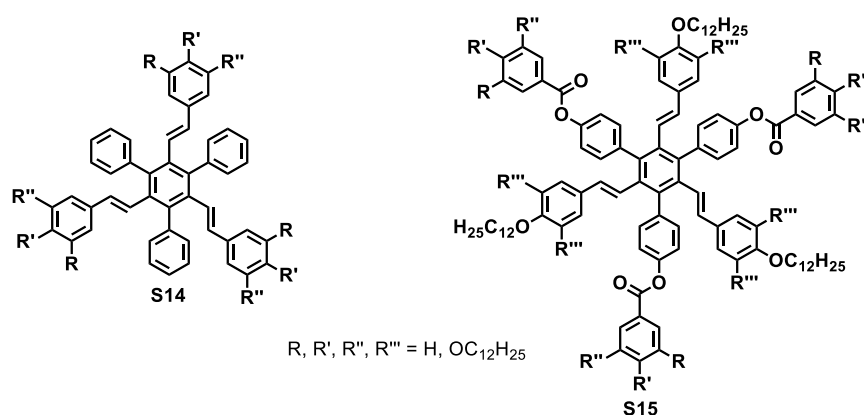


Abbildung 10. Allgemeine Strukturen der kleinen Sternverbindungen **S14** und **S15**.

Die Mesophasen werden mittels Polarisationsmikroskopie, DSC und Röntgenbeugung detailliert charakterisiert. Temperaturabhängige FT-IR-spektroskopische Untersuchungen an dünnen Filmen ermöglichen Aussagen zur Bildung von Wasserstoffbrücken. Zusätzliche Informationen über die Nanosegregation und die Packung der Mesogene sollen für ausgewählte Verbindungen und Mischungen aus Festkörper-NMR-Studien in der Volumenphase erhalten werden.

4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.1 Flüssigkristalle

Der flüssigkristalline Zustand ist ein Aggregatzustand, dessen Ordnungsgrad zwischen dem eines kristallinen Festkörpers und dem einer Flüssigkeit liegt und daher auch als Mesophase bezeichnet wird. Während Kristalle aus einem dreidimensionalen Netzwerk mit festen Positionen der Untereinheiten aufgebaut und anisotrop bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften sind, besteht in Flüssigkeiten nur eine Nahordnung über wenige Moleküle, was isotrope Eigenschaften zur Folge hat. Für Flüssigkristalle ist das Vorliegen einer Orientierungsfernordnung und einer teilweise oder nicht vorhandenen Positionsfernordnung charakteristisch, wobei die genaue Position der Einzelmoleküle nicht exakt definiert ist.^[105] Folglich kombinieren Flüssigkristalle die Fluidität isotroper Flüssigkeiten mit den anisotropen Eigenschaften von Kristallen. Moleküle, die Mesophasen ausbilden können, heißen Mesogene.

Im Allgemeinen ist eine Unterteilung der Mesophasen anhand der Bedingungen, die das mesomorphe Verhalten hervorrufen, in thermotrope und lyotrope Phasen möglich. Lyotrope Mesophasen werden im Allgemeinen von amphiphilen Molekülen in geeigneten Lösungsmitteln innerhalb eines bestimmten Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereichs gebildet. Dabei erfolgt die Organisation der Mesogene in mizellaren Aggregaten, deren Gestalt von den Mesogenen selbst sowie von den äußeren Bedingungen abhängig ist und die Art der gebildeten LC-Phase gewissermaßen vorgibt. Thermotrope Mesophasen hingegen werden innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs in lösemittelfreien Systemen erhalten. Hierbei ist zwischen enantiotropen und monotropen Mesophasen zu unterscheiden. Während enantiotrope Mesophasen thermodynamisch stabil sind und sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen entstehen, sind monotrope Mesophasen thermodynamisch metastabil und werden nur beim Abkühlen einer isotropen Flüssigkeit oder einer enantiotropen Mesophase gebildet. Können Moleküle sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen bilden, werden sie auch als amphitrope Mesogene bezeichnet.^[106]

Um die Beweglichkeit in thermotropen Flüssigkristallen zu gewährleisten, müssen flexible Strukturelemente verwendet werden.^[105] Klassische Mesogene bestehen aus einem rigiden, zumeist aromatischen Kern mit stark anisotroper Form und hoher Polarisierbarkeit sowie terminalen Ketten, welche als eine Art Schmiermittel wirken. Am bekanntesten sind die kalamitischen (stäbchenförmigen) und die diskotischen (scheibenförmigen) Mesogene. Ferner gibt es auch sanidische (brettförmige) und phasmidische Mesogene. Die Selbstorganisation dieser anisometrischen Moleküle beruht im Wesentlichen auf der Anisotropie intermolekularer Wechselwirkungen, vor allem sterischer und Dispersionswechselwirkungen, wodurch es zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen kommt.^[36,37]

Kalamiten lassen sich bei freier Rotation um ihre lange Molekülachse mithilfe eines Zylinders beschreiben. Ist nur an einem Ende des Kerns eine flexible Kette vorhanden, bilden sie oftmals

eine nematische Phase (N), welche die geringste Ordnung aller LC-Phasen aufweist. Die langen Achsen der Mesogene richten sich dabei entlang einer Vorzugsrichtung, dem Direktor \vec{n} aus, weshalb eine Orientierungsfernordnung auftritt (Abbildung 11A). Eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte gibt es in nematischen Phasen jedoch nicht. Dies gilt auch für die diskotisch nematische Phase (N_D), bei der die durchschnittliche Orientierungsrichtung der kurzen Molekülachsen diskotischer Mesogene durch den Direktor \vec{n} wiedergespiegelt wird und die langen Achsen im Mittel parallel zu einer Ebene orientiert sind (Abbildung 11B). Durch die Stapelung diskotischer Moleküle zu kurzen Kolumnen, die nur eine Orientierungsfernordnung infolge paralleler Ausrichtung aufweisen, wird die kolumnar nematische Mesophase (N_C) erhalten (Abbildung 11C).^[36,107]

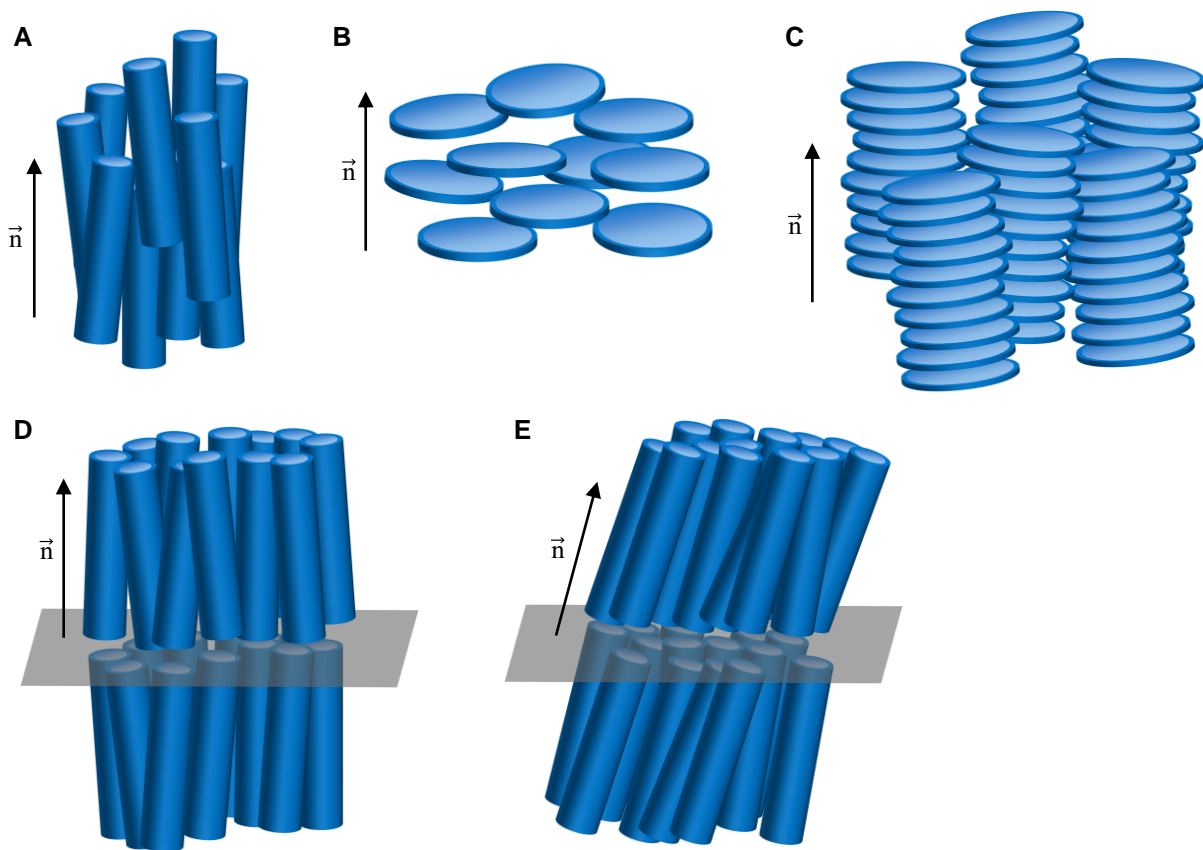


Abbildung 11. Schematische Darstellung typischer nematischer und smektischer Mesophasen: A) nematisch (N), B) diskotisch nematisch (N_D), C) kolumnar nematisch (N_C), D) smektisch A (SmA), E) smektisch C (SmC).

Nehmen calamitische Mesogene zusätzlich zur Orientierungsfernordnung eine eindimensionale Positionsfernordnung ein, führt dies zur Bildung smektischer Phasen (Sm). Diese bestehen aus Schichtstrukturen, in der die inkompatiblen Molekülsegmente segregiert sind. Die Ausbildung smektischer Phasen wird daher insbesondere dann begünstigt, wenn an beiden Enden des stabförmigen Kerns eine flexible Kette vorhanden ist. In einer smektischen A-Phase (SmA) sind die langen Molekülachsen im Mittel orthogonal bezüglich der Schichtebenen orientiert, in einer smektischen C-Phase (SmC) ist der Direktor \vec{n} dagegen leicht zu den Schichten geneigt (Abbildung 11D, E).^[37,105]

Während die Bildung der nematischen Phasen ausschließlich auf die anisometrische Gestalt der Mesogene zurückzuführen ist, beruht die Organisation in smektischen Phasen hauptsächlich auf der Nanosegregation von Kernen und Ketten, d.h. auf der Bildung eigener Kompartimente auf nanoskaliger Ebene.^[108] Solche nanosegregierten Bereiche existieren ebenfalls in kolumnaren Phasen, dem wichtigsten Phasentyp diskotischer Mesogene. Diese stapeln dabei durch sterische Wechselwirkungen sowie π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen zu säulenartigen Strukturen, deren Inneres die Kerne enthält und von den peripheren, flexiblen Ketten umgeben wird.^[107,109]

Das Konzept der Nanosegregation macht die Entstehung von LC-Phasen auch bei Molekülen mit ungewöhnlichen Geometrien oder ohne starre Kerne verständlich. Beispiele für solche nicht-klassischen Mesogene sind Dendrimere,^[110] Bolaamphiphile^[111,112] oder sternförmige Mesogene.^[50] Ihr gemeinsames Merkmal ist ihre Amphiphilie, d.h. sie bestehen aus mindestens zwei chemisch verschiedenen Segmenten, die zu einem bestimmten Grad inkompatibel sind.^[113,114] Der intramolekulare Kontrast kann beispielsweise auf den Kombinationen polar/unpolar, hydrophil/lipophil, Kohlenwasserstoff/fluorierter Kohlenwasserstoff oder rigide/flexibel beruhen, wobei häufig in einem Molekül mehrere Gegensätze vorhanden sind. Zur Optimierung ihrer intermolekularen Wechselwirkungen haben die verschiedenen Segmente das Bestreben räumlich zu segregieren. Da eine makroskopische Phasentrennung aufgrund der kovalenten Verknüpfung verhindert wird, bilden sich in den Mesophasen nanoskalige Kompartimente aus. Deren Gestalt wird dadurch vorgegeben, dass die Grenzflächen zwischen ihnen möglichst gering sind, um die Grenzflächenenergie zu minimieren.^[77,115] Auf Basis der Nanosegregation lässt sich so die Bildung sämtlicher LC-Phasen mit Positionsfernordnung erklären.^[113,115] Die Art der Mesophase wird hierbei hauptsächlich durch das Volumenverhältnis der inkompatiblen Segmente bestimmt. Im Fall binärer Amphiphile mit zwei verschiedenartigen Segmenten entstehen bei etwa gleichen Volumenanteilen smektische Phasen, deren Grenzflächen durch Ebenen repräsentiert werden und dementsprechend nicht gekrümmt sind. Durch die Zunahme des Volumenanteils eines der beiden Segmente, z.B. durch Einführung einer größeren Anzahl oder längerer aliphatischer Ketten, erhöht sich die Grenzflächenkrümmung kontinuierlich, was zu kubisch bikontinuierlichen Strukturen (Cub_V), zylinderförmigen Morphologien in kolumnaren Phasen (Col) und schließlich zu sphärischen Aggregaten in kubisch mizellaren Phasen (Cub_I) führt.^[77,114] Die Phasensequenz $\text{SmA-Cub}_V\text{-Col-Cub}_I$ wird im Allgemeinen für Amphiphile bei Zunahme des Volumenanteils eines Segments beobachtet.^[114] Übergänge zwischen den verschiedenen Phasenarten können dabei nicht nur durch eine Änderung des Substitutionsmusters herbeigeführt werden, sondern auch temperaturbedingt sein. Dies liegt in der Ausdehnung der peripheren Ketten bei steigender Temperatur begründet, wohingegen das Volumen der aromatischen Bausteine nahezu konstant bleibt.^[116,117]

Aus thermodynamischer Sicht liegt die wesentliche Triebkraft der Nanosegregation in der Enthalpie, die bei der Entmischung der inkompatiblen Molekülsegmente frei wird. Zur Entmischung kommt es dann, wenn die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} gemäß Gleichung 4.1 positiv

ist. Die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} ist dabei proportional zur Differenz der kohäsiven Energiedichte ΔCED beider Segmente (Gleichung 4.2). In der Regel werden der Index A den polaren oder rigiden Bereichen und der Index B den unpolaren, flexiblen Ketten zugeordnet. Die Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte entspricht dem Hildebrandt-Löslichkeitsparameter δ , welcher gleichzeitig in Zusammenhang mit der molaren Verdampfungsenergie U und dem molaren Volumen V_{mol} steht (Gleichung 4.3). Für letztere beiden Größen existieren Inkrementtabellen, die eine Berechnung der δ -Werte für die verschiedenen Segmente ermöglichen.^[113,118] Ein höherer Grad der chemischen Inkompatibilität beider Segmente kommt in einer größeren Differenz der Löslichkeitsparameter $\Delta\delta$, welche man gemäß Gleichung 4.4 erhält, zum Ausdruck. Mit einer Zunahme von $\Delta\delta$ gehen eine größere Differenz der kohäsiven Energiedichte ΔCED , eine verstärkte Nanosegregation und dementsprechend eine höhere Klärtemperatur einher.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (4.1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} \sim \Delta \text{CED} = \text{CED}_A - \text{CED}_B \quad (4.2)$$

$$\delta = \sqrt{\text{CED}} = \sqrt{\left(\frac{-U}{V_{\text{mol}}}\right)} \quad (4.3)$$

$$\delta = \delta_A - \delta_B \quad (4.4)$$

Eine Möglichkeit, die Nanosegregation zu verstärken und damit die Mesophasenstabilität zu erhöhen, besteht in einem Austausch von Alkylketten durch semiperfluorierte Ketten. Hierdurch wird die CED in der Peripherie der kolumnaren oder mizellaren Aggregate verringert und die Differenz ΔCED zwischen Kern und Ketten folglich größer. Sind in Mesogenen sowohl semiperfluorierte als auch Alkylketten enthalten, segregieren die semiperfluorierten Ketten aufgrund ihrer sehr geringen CED in eigenen Kompartimenten. Mittels dieses fluorophoben Effekts lässt sich oftmals die Nanomorphologie in den LC-Phasen kontrollieren.^[51,119]

Die Entmischung inkompatibler Segmente ist zwar ein exothermer Prozess, jedoch ist sie entropisch ungünstig und daher vom molekularen Volumen abhängig. Da sich mit zunehmender Molekülgröße weniger Moleküle in einem gewissen Volumen befinden, nimmt der Beitrag der Mischungsentropie und somit der Einfluss des Entropieterms $-T\Delta S_{\text{mix}}$ in Gleichung 4.1 ab. Große Moleküle benötigen demnach eine geringere Inkompatibilität ihrer Segmente als kleine Moleküle, um zu nanosegregieren. Ebenso kann die Vergrößerung von Mesogenen, beispielsweise durch den Einbau zusätzlicher Wiederholungseinheiten in die Arme von Sternmesogenen, gezielt zur Stabilisierung von Mesophasen genutzt werden. Die Größe der Mesogene und die Mischungsentropie werden zusammen mit den enthalpischen Effekten im Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} zwischen den Segmenten A und B berücksichtigt (Gleichung 4.5). Je größer χ_{AB} ist, umso stärker ist die Nanosegregation.^[105,113]

$$\chi_{AB} = \frac{V_{\text{mol}}(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \quad (4.5)$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen handelt es sich um sternförmige Mesogene, die bevorzugt in kolumnaren Strukturen stapeln. Allgemein steigt der intrakolumnare Ordnungsgrad bei Temperaturabnahme aufgrund der geringer werdenden molekularen Mobilität an. Die starken Translations- und Rotationsbewegungen bei hohen Temperaturen führen zu ungeordneten Kolumnen mit einer unregelmäßigen Stapelung der Moleküle (Col_d, Abbildung 12A). Bei niedrigen Temperaturen werden dagegen geordnete Kolumnen (Col_o) gebildet, welche durch eine äquidistante Anordnung der Molekülkerne entlang der Kolumnenachse gekennzeichnet sind (Abbildung 12B). Die flexiblen Ketten sind dabei weiterhin ungeordnet. Darüber hinaus gibt es verschiedene Faktoren, welche zusätzlich eine helikale Korrelation der Mesogene entlang der Kolumnenachse hervorrufen können. Hierzu zählen beispielsweise eine intrinsisch helikale Molekülform wie bei Helicenen, die Bildung von Wasserstoffbrücken oder ein relativ hoher sterischer Anspruch der peripheren Ketten.^[109,120] Besteht eine Positionsfernordnung zwischen den Mesogenen verschiedener Kolumnen, wobei sie lediglich Rotationsbewegungen um die Kolumnenachse ausführen können, liegt ein dreidimensionales Gitter ohne Orientierungsfernordnung vor, welches als kolumnar plastische Phase (Col_p) bezeichnet wird (Abbildung 12C).

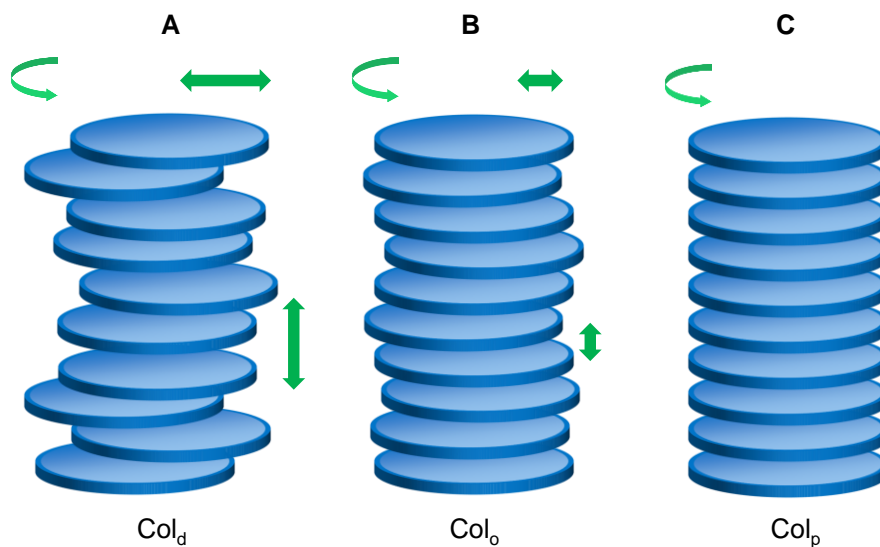


Abbildung 12. Schematische Darstellung des intrakolumnaren Ordnungsgrades und der molekularen Mobilität in einer kolumnar A) ungeordneten, B) geordneten und C) plastischen Phase.

In den Mesophasen sind die Kolumnen parallel zueinander ausgerichtet, wobei sie ein zweidimensionales Gitter mit Positionsfernordnung bilden. Innerhalb einer Kolumne sind die Mesogene jedoch beweglich und besitzen nur eine Nahordnung, weshalb sich kolumnare Phasen als eindimensionales Fluid entlang der Kolumnenachsen und als zweidimensionaler Kristall entlang der Gittervektoren beschreiben lassen. Die Orientierungsrichtung der Kolumnenachsen entspricht dem Direktor \vec{n} der jeweiligen Phase. Abbildung 13 zeigt schematisch häufig vorkommende Symmetrien kolumnarer Phasen.^[36,105]

Charakteristisch für kolumnar hexagonale Mesophasen (Col_h) ist ein kreisförmiger Kolumnenquerschnitt. Dieser Phasentyp wird besonders oft beobachtet, da zum einen viele Mesogene eine annähernd zirkuläre Geometrie aufweisen. Zum anderen können auch nicht-zirkuläre Moleküle so in Kolumnen packen, dass sich ein kreisförmiger Querschnitt ergibt.^[109] In kolumnar rechtwinkligen (Col_r) Mesophasen ist der Querschnitt der Kolumnen dagegen elliptisch, was seinen Ursprung oftmals in einer Neigung der Kerne kreisförmiger Mesogene gegenüber der Kolumnenachse hat. Um dabei eine ausreichende Korrelation des Tiltwinkels zwischen benachbarten Kolumnen zu erhalten, sind stärkere Kern-Kern-Wechselwirkungen als in hexagonalen Gittern notwendig. Die Verwendung längerer peripherer Ketten hat daher schwächere Kern-Kern-Wechselwirkungen und infolgedessen in einigen Fällen die Bildung hexagonaler anstelle rechtwinkliger Mesophasen zur Folge.^[36] Allerdings kann ein zu hoher sterischer Anspruch der Seitenketten wiederum ein Tilten der Mesogene bewirken und somit die Ausbildung eines rechtwinkligen Gitters begünstigen. Für die Bildung einer rechtwinkligen Phase müssen Mesogene aber nicht zwangsläufig getiltet sein. Auch bei vergleichsweise rechteckigen Konformationen der Moleküle, wie sie in nicht-klassischen Mesogenen auftreten, und gleichzeitig eingeschränkter Rotation um die Kolumnenachse kann die Geometrie auf die Kolumnen und das zweidimensionale Gitter übertragen werden.^[109,121] Kolumnen in Mesophasen mit obliquier Symmetrie besitzen analog zu den rechtwinkligen Phasen infolge eines Tilts oder einer nicht-zirkulären Molekülform einen elliptischen Querschnitt, werden jedoch aufgrund der Voraussetzung starker Kern-Kern-Wechselwirkungen selten gebildet.^[36,107]

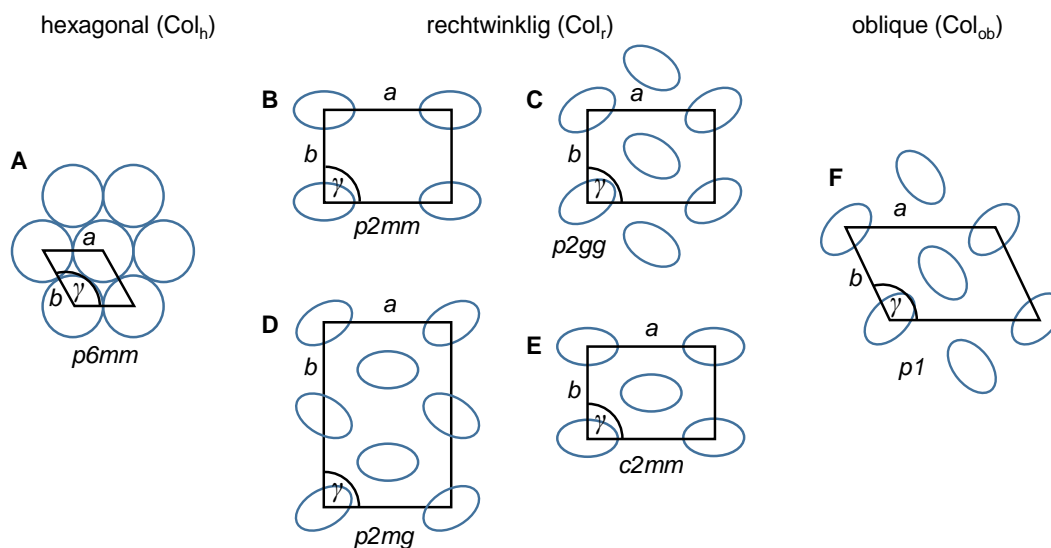


Abbildung 13. Aufsicht auf häufig vorkommende zweidimensionale Gitter kolumnarer Mesophasen mit Angabe der dazugehörigen planaren kristallographischen Gruppen.^[36,105] A) Hexagonal, Col_h , $a = b$, $\gamma = 120^\circ$, B-E) Rechtwinklig, Col_r , $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$, F) Oblique, Col_{ob} , $a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$. Die blauen Umrandungen entsprechen den Kolumnenquerschnitten bei der Projektion in die Ebene.

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist eine der ältesten und zugleich wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von flüssigkristallinen Materialien.^[122,123] Abbildung 14 zeigt schematisch den Aufbau eines Polarisationsmikroskops für orthoskopische Untersuchungen.

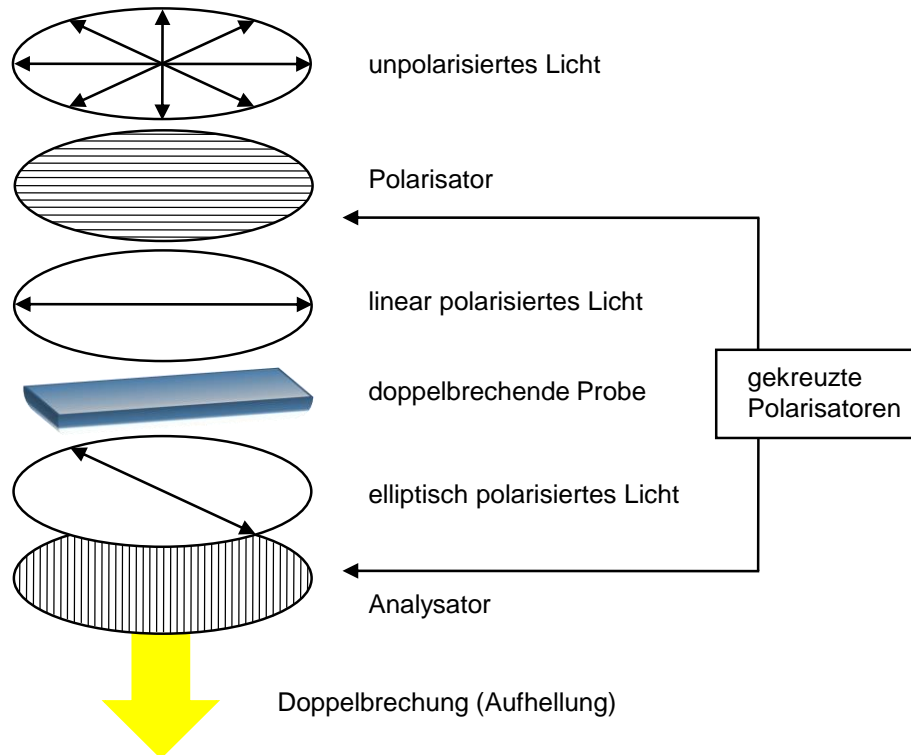


Abbildung 14. Funktionsweise eines Polarisationsmikroskops bei doppelbrechenden Materialien.

Die Probe wird zwischen zwei orthogonal zueinander angeordneten Polarisationsfiltern positioniert. Der Polarisator erzeugt linear polarisiertes Licht, welches auf die Probe trifft. Ist die Probe optisch isotrop (z.B. Flüssigkeiten, kubische Phasen), so wirkt diese nicht doppelbrechend und der Lichtstrahl wird vom Analysator komplett blockiert. Das Bild erscheint für den Betrachter schwarz. Anisotrope Materialien besitzen jedoch zwei zueinander orthogonale optische Achsen, eine langsame (bzw. lange) und eine schnelle (bzw. kurze) Achse. Dabei sind die Brechungsindices entlang beider Achsen, n_{\parallel} und n_{\perp} , verschieden und ihre Differenz entspricht der Doppelbrechung Δn (Gleichung 4.6).^[124]

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o \quad (4.6)$$

Hierbei wird n_o als ordentlicher und n_e als außerordentlicher Brechungsindex bezeichnet. Im anisotropen Medium wird der einfallende Lichtstrahl in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufgeteilt, wobei beide Teilstrahlen senkrecht zueinander orientierte Polarisations Ebenen besitzen. Konventionsgemäß schwingt der elektrische Feldvektor des außerordentlichen Strahls parallel zum Direktor n und der des ordentlichen Strahls senkrecht

dazu. Nach dem Austritt aus der Probe kommt es infolge der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit beider Teilstrahlen zu einer Phasendifferenz und daher zur Entstehung elliptisch polarisierten Lichts. Anschließend können die Komponenten, deren Schwingungsebene in Analysatorrichtung liegt, den Analysator passieren. Aufgrund der dann gleichen Polarisationsrichtung können diese miteinander interferieren und man kann eine sogenannte Textur beobachten. In Ausnahmefällen wie etwa einer homöotropen Probenorientierung oder einer planaren Orientierung mit einem zu einem der Polarisatoren parallelen Brechungsindex erscheint das Material pseudoisotrop. Da die Doppelbrechung von Orientierung und Schichtdicke der Probe abhängig ist, können die Texturen verschiedene Farben besitzen. Viele Texturen sind charakteristisch für bestimmte Mesophasen.^[125] So weisen nematische Mesophasen üblicherweise Schlierentexturen auf, während smektische Phasen häufig fokal-konische Texturen zeigen. Kubische Phasen sind optisch isotrop und zeigen daher keine doppelbrechenden Texturen. Für kolumnare Phasen wiederum sind Mosaiktexturen oder pseudofokal-konische Texturen, wie am Beispiel in Abbildung 15A gezeigt, typisch. Pseudofokal-konische Texturen werden beobachtet, wenn die Kolumnen, wie in Abbildung 15B veranschaulicht, als konzentrische Ringe angeordnet sind. In der daraus resultierenden Textur erscheinen Bereiche, in denen die beiden Brechungsindizes der Mesogene parallel bzw. senkrecht zu den Polarisatoren stehen, als charakteristisches dunkles Kreuz, während Bereiche dazwischen farbig sind. Darüber hinaus kann mithilfe des λ -Kompensators, welcher einen definierten Gangunterschied besitzt und in einem Winkel von 45° zu Polarisator und Analysator steht, die Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Orientierung der Mesogene vergrößert oder verkleinert werden. Pseudofokal-konische Texturen eignen sich daher, um den optischen Charakter einer kolumnaren Phase zu bestimmen ($\Delta n < 0$: optisch negativ, $\Delta n > 0$: optisch positiv). Exemplarisch ist in Abbildung 15C die für eine optisch negative Phase typische Farbfolge bei eingeführtem λ -Kompensator schematisch dargestellt. In den Quadranten I und III addieren sich großen Brechungsindizes der Probe (n_o) und des λ -Kompensators (n_γ), weshalb diese Bereiche blau erscheinen. In den Quadranten II und IV ergibt sich durch die Subtraktion von n_o und n_γ dagegen eine gelbe Färbung. Die Mesogene sind hierbei weniger als 45° gegenüber der Kolumnenachse getiltet. Bei einem größeren Tiltwinkel als 45° hingegen führt die Änderung der Orientierung der Brechungsindizes zu einem Wechsel des optischen Vorzeichens, d.h. die Phase ist optisch positiv. Die Farbfolge der pseudofokal-konischen Textur in den Quadranten I-IV ist dementsprechend umgekehrt (I und III gelb, II und IV blau). Während eines kontinuierlichen Phasenübergangs zwischen einer optisch negativen und einer optisch positiven Phase nehmen die Mesogene zwischenzeitlich im Durchschnitt einen Tiltwinkel von 45° ein. An diesem Punkt weist die Probe keine Doppelbrechung auf, weshalb das gesamte polarisationsmikroskopische Bild dunkel erscheint.

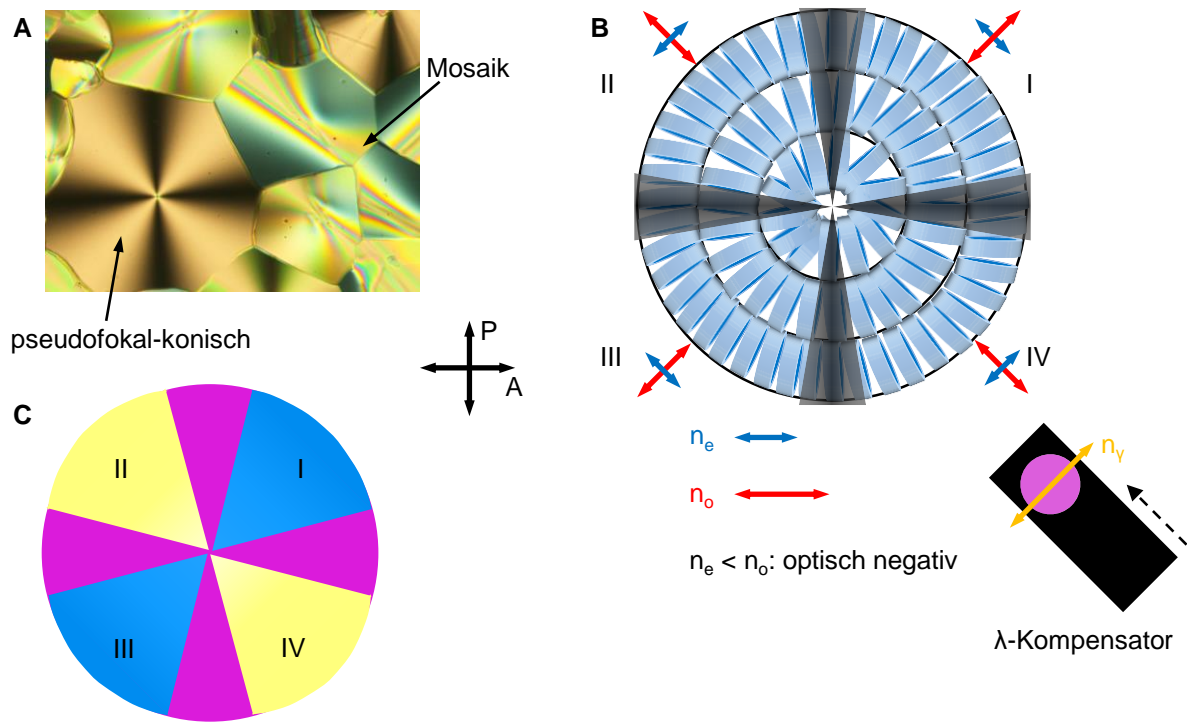


Abbildung 15. A) Mosaik- und pseudofokal-konische Textur einer kolumnaren Phase. B) Schematische Darstellung der Anordnung der Mesogene in einer optisch negativen Phase bei Vorliegen einer pseudofokal-konischen Textur. Zudem sind die Orientierung der Brechungsindizes n_e und n_o in den Quadranten I-IV angegeben sowie ein dunkles Kreuz angedeutet, welches charakteristisch für pseudofokal-konische Texturen im Bereich von Mesogenen mit parallel bzw. senkrecht zu Polarisator (P) und Analysator (A) orientierten Brechungsindizes zu beobachten ist. C) Schematische Darstellung einer pseudofokal-konischen Textur mit λ -Kompensator für eine optisch negative Phase.

Aussagen über den optischen Charakter lassen sich auch mit der Konoskopie machen, sofern eine homöotrop orientierte Probe vorliegt. Bei letzterer ist der Direktor \vec{n} der Mesophase orthogonal zum Substrat orientiert. Im Fall kalamitischer Mesogene befindet sich in dieser Richtung die lange Molekülachse und der größere Brechungsindex, weshalb $n_e > n_o$ und die Phase optisch positiv ist. Diskotische Moleküle richten dagegen in der Regel ihren kleinen Brechungsindex entlang des Direktors \vec{n} aus, so dass $n_e < n_o$ ist und eine optisch negative Phase resultiert. Am Polarisationsmikroskop befindet sich bei der Konoskopie verglichen mit der Orthoskopie zusätzlich eine Bertrandlinse im Strahlengang. Die Lichtstrahlen werden dadurch auf eine Brennebene hinter dem Objekt fokussiert, so dass kein vergrößertes Bild der Probe, sondern ein Interferenzmuster entsteht, welches im Fall einer uniaxialen Mesophase als Isogyrenkreuz erscheint. Dabei entspricht jede Isogyre einem anderen Winkel, in dem das linear polarisierte Licht durch die Probe tritt. Mit dem λ -Kompensator kann der optische Charakter der Probe festgestellt werden. Für optisch negative Materialien subtrahieren sich die großen Brechungsindizes der Probe (n_o) und des λ -Kompensators (n_γ) in den Quadranten I und III, wodurch diese Bereiche gelb erscheinen, und addieren sich in den Quadranten II und IV, wodurch diese Bereiche blau erscheinen (Abbildung 16). Für optisch positive Phasen ergibt sich entsprechend die umgekehrte Farbfolge.

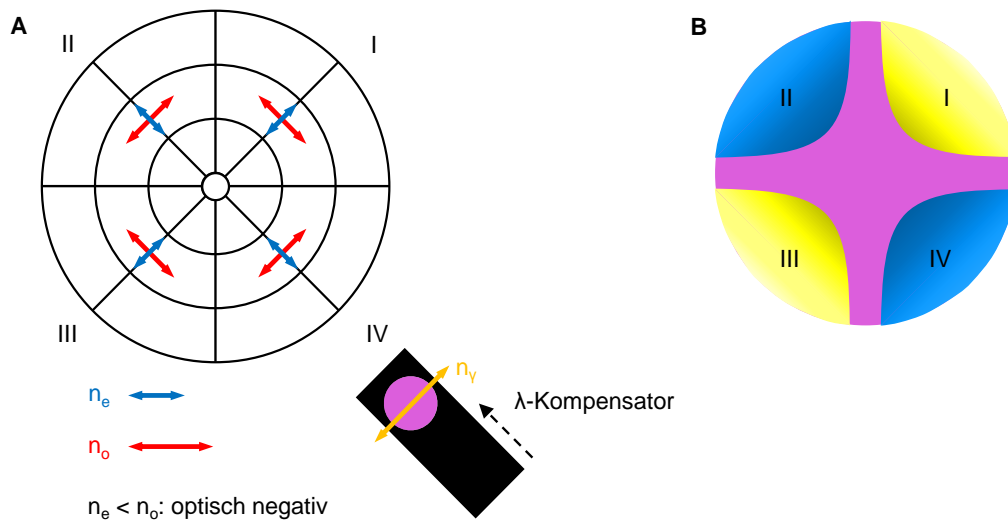


Abbildung 16. A) Schematische Darstellung der Orientierung der Brechungsindizes n_e und n_o für ein homöotrop orientiertes, uniaxiales, optisch negatives Material in den Quadranten I-IV bei der Konoskopie. Durch die Orthogonalität der großen Brechungsindizes n_o und n_y verringert sich die Doppelbrechung in den Quadranten I und III bei Einbringen des λ -Kompensators in den Lichtstrahl. In den Quadranten II und IV vergrößert sich die Doppelbrechung aufgrund der Addition von n_o und n_y entsprechend. B) Schematische Darstellung eines Konoskopiebildes für ein optisch negatives Material bei Verwendung des λ -Kompensators.

Weitere Erkenntnisse können oft durch Scheren der Probe und die damit einhergehende gezielte Orientierung des Materials in eine Richtung gewonnen werden. Flüssigkristalline Phasen lassen sich typischerweise scheren, für kristalline oder glasartige Zustände hingegen ist dies nicht möglich.

4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Bestimmung der genauen Übergangstemperaturen flüssigkristalliner Substanzen erfolgt in der Regel mittels dynamischer Differenzkalorimetrie.^[126] Zudem können auch die Übergangsenthalpien der Phasenumwandlungen bestimmt werden. Der schematische Aufbau eines Differenzkalorimeters ist in Abbildung 17 dargestellt. Dabei können die Probe in einem Aluminiumtiegel und ein leerer Aluminiumtiegel als Referenz entsprechend eines zuvor festgelegten Temperaturprogramms mit konstanter Heizrate synchron erhitzt oder gekühlt werden. Bei Abweichungen von Soll- und Isttemperatur wird die Heizleistung des Ofens angepasst. Während eines Phasenübergangs der Probe muss dieser beim Heizen mehr Energie zugeführt werden als der Referenz, beim Kühlen entsprechend weniger. Diese Unterschiede treten in einem Diagramm, das die Änderung des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, als Peaks hervor. Als Übergangstemperatur wird allgemein die Temperatur bestimmt, bei der sich der Wärmefluss am stärksten ändert (Onset-Temperatur). Aus der Peakfläche kann die Übergangsenthalpie ermittelt werden. Für Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesse treten üblicherweise Enthalpien von ≥ 10 kJ/mol sowie eine Hysterese von ≥ 10 K zwischen Heizen und Kühlen auf, für Umwandlungen zwischen zwei Mesophasen und am Klärpunkt sind Enthalpiewerte von ≤ 10 kJ/mol und eine Hysterese von ≤ 5 K typisch.

Jedoch kann es insbesondere bei großen Molekülen zu Abweichungen von diesen allgemeinen Regeln kommen, da die Phasenübergänge über einen größeren Temperaturbereich verlaufen und daher sehr breit erscheinen. Dies hat häufig vergleichsweise kleine Werte sowohl für die Hysterese als auch für die Übergangsenthalpie zur Folge. In solchen Fällen ist daher die zusätzliche Angabe der Temperaturen der Peakmaxima sinnvoll. Übergänge erster Ordnung können im Allgemeinen anhand ihrer Enthalpieänderung identifiziert werden, Übergänge zweiter Ordnung hingegen erfolgen kontinuierlich über einen so großen Temperaturbereich, dass sie nicht oder nur als kleine Stufe in der DSC-Kurve sichtbar sind. Auch Glasübergänge weisen häufig nur eine mit der Änderung der Wärmekapazität einhergehende Verschiebung der Basislinie auf.

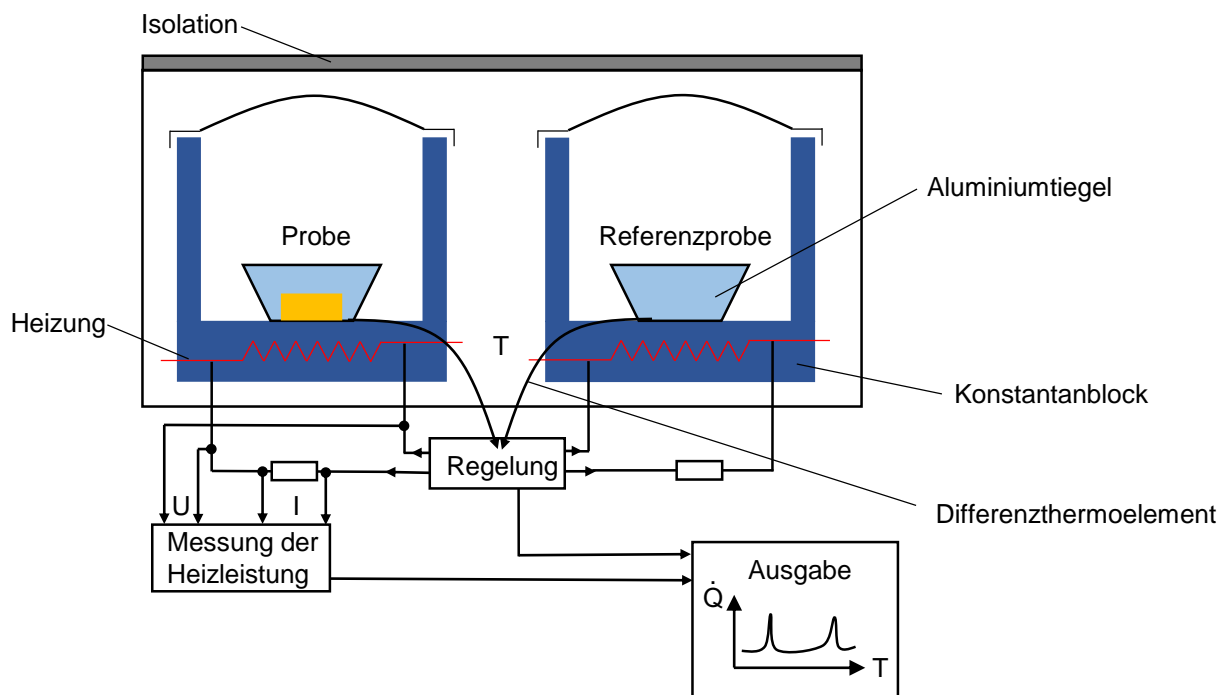


Abbildung 17. Schematische Darstellung einer DSC-Apparatur.

4.2.3 Röntgenstreuung

Zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkristallen wird häufig die Röntgenstreuung eingesetzt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich von Bindungslängen der Moleküle und wird daher an den Elektronenhüllen der Atome gestreut. Bei der Streuung an zwei- oder dreidimensional geordneten Strukturen können Röntgenbeugungsmuster infolge konstruktiver Interferenz detektiert werden. In diesem Fall ist die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 4.7) erfüllt:^[127,128]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.7)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel. Der Zusammenhang ist in Abbildung 18 veranschaulicht.

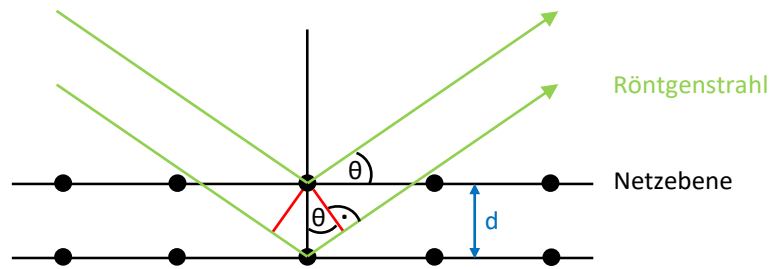


Abbildung 18. Beugung von Röntgenstrahlen an zwei benachbarten Netzebenen.

Während bei Kristallen über den gesamten Winkelbereich scharfe Reflexe erscheinen, werden für Mesophasen aufgrund ihrer geringeren Positionsordnung neben wenigen scharfen Reflexen im Kleinwinkelbereich zumeist diffuse Streusignale beobachtet.^[105] Mithilfe der Scherrer-Gleichung kann aus der Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)$ eines Reflexes die Korrelationslänge L und somit die Anzahl korrelierter Moleküle berechnet werden:^[129,130]

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (4.8)$$

K stellt hierbei den Scherrer-Formfaktor dar. Abbildung 19 zeigt schematisch typische Diffraktogramme eines nicht orientierten Pulvers (A) sowie einer orientierten Faser (B).

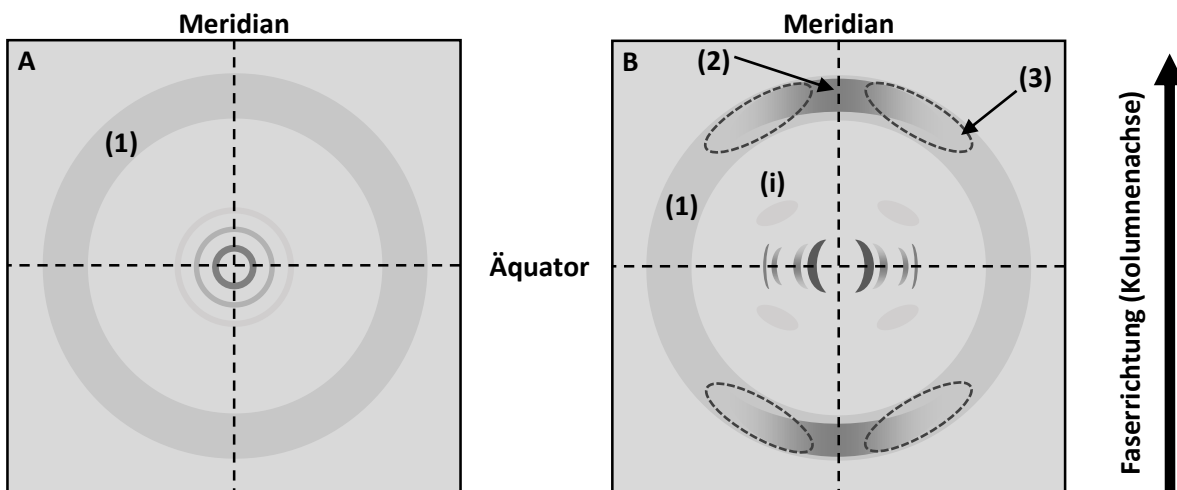


Abbildung 19. Schematische Darstellung von Röntgendiffraktogrammen einer nicht orientierten Pulverprobe (A) und einer orientierten Faser (B).

Das Pulverdiffraktogramm zeigt Reflexe in Form von Ringen. Dagegen kann man bei einem orientierten Material definierte Reflexe beobachten, welche bei ein- und zweidimensionalen Strukturen entlang des Äquators und des Meridians liegen. Im Fall dreidimensionaler Überstrukturen werden zusätzliche Signale (i) gemischter Indices zwischen Äquator und Meridian erhalten.^[127] Auch der Weitwinkelbereich bietet mehr Informationen als der eines Pulverdiffraktogramms. Der breite Halo (1) lässt auf den mittleren Abstand der isotrop verteilten Alkylketten schließen. Meridionale Intensitätsmaxima korrelieren mit dem mittleren Molekül- abstand, wobei ein einziges Signal (2) auf eine orthogonale Orientierung der Moleküle bezüglich der Kolumnenachse hindeutet, eine Aufspaltung in zwei Signale (3) hingegen auf einen

Tilt der Moleküle gegen die Kolumnenachse. Der Tiltwinkel entspricht dabei dem Winkel zwischen Meridian und Maxima. Aus den Reflexen im Kleinwinkelbereich entlang des Äquators kann die zweidimensionale Ordnung einer LC-Phase bestimmt werden.

Die Indizierung ein- und zweidimensionaler Phasen erfolgt dabei üblicherweise nur mit den Millerschen Indices h und k , da für die äquatorialen Reflexe $l = 0$ ist. Für Reflexe auf dem Meridian nehmen h und k den Wert null an. Bei Phasen mit einer dreidimensionalen Ordnung wird in der Regel eine hkl -Indizierung verwendet. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme wird durch die Bragg'sche Gleichung und deren quadratische Formen ermöglicht. Im Folgenden sind die quadratischen Bragg'schen Gleichungen für die in dieser Arbeit vorkommenden Gittertypen aufgelistet:

$$\text{kubisches Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2] \quad (4.9)$$

$$\text{hexagonales Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (4.10)$$

$$\text{orthorhombisches Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.11)$$

$$\text{monoklines Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right] \quad (4.12)$$

$$\text{obliques Gitter} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \gamma} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} \right] \quad (4.13)$$

Aus den Gleichungen wird die Beziehung zwischen den Miller'schen Indices h, k, l einer Netzebenenschar und den Gitterparametern der Kristallsysteme deutlich.^[127] Mit diesen Gleichungen können auch die zu erwartenden Abstandsverhältnisse der Reflexe sowie bei bekannten Gitterparametern die zu erwartenden Positionen der Reflexe bestimmt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist bei monoklinen Elementarzellen γ anstelle von β kein rechter Winkel, was auch eine Vertauschung von b und c sowie der Miller'schen Indices k und l bedingt. Hierdurch vereinfacht sich die Erstellung von Modellen mit dem Programm *Materials Studio* erheblich. Zusätzliche Aussagen über Periodizitäten in Kolumnenrichtung, welche in der Regel auf helikalen Strukturen beruhen, lassen sich häufig aus der Position der Signale (i) zwischen Äquator und Meridian treffen (Abbildung 20). Diese Signale befinden sich dabei auf einer hkl -Schichtlinie parallel zum Äquator. Dabei kann der meridionale Abstand dieser Schichtlinie $2\theta_{00l}$ unter Verwendung von Gleichung 4.14 berechnet werden. Mit der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 4.7) ergibt sich daraus der korrelierende d_{00l} -Wert. Durch Multiplikation mit l erhält man den c -Parameter der Elementarzelle, welcher zumeist der Ganghöhe der Helix entspricht.

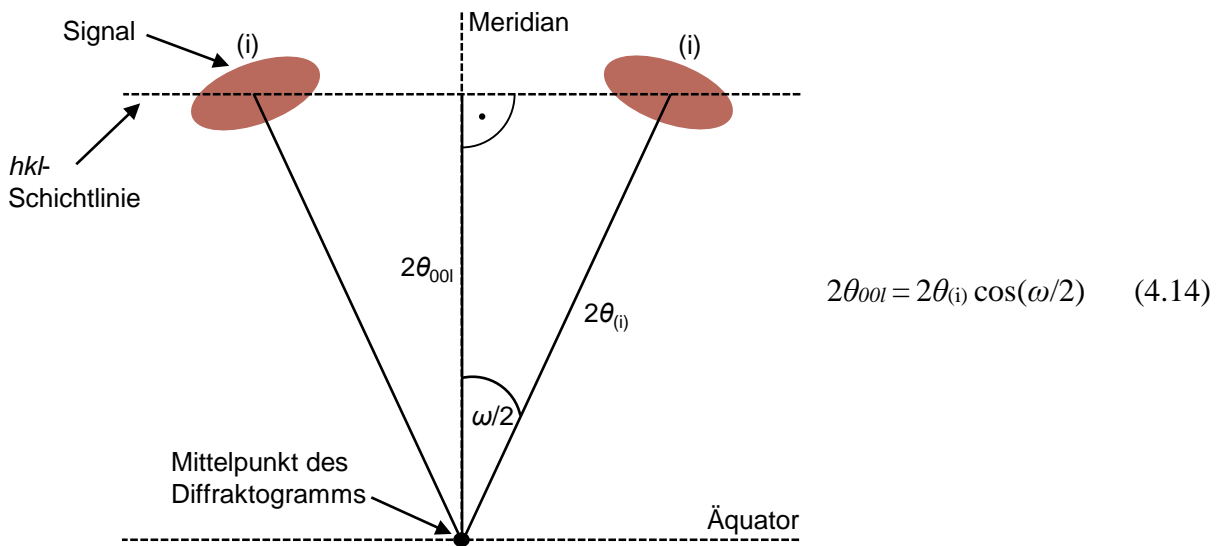


Abbildung 20. Schematische Skizze zur Berechnung von Schichtlinienabständen aus den Positionen der Signale (i) zwischen Äquator und Meridian.

Allgemein wird der Informationsgehalt eines Diffraktogramms vom Abstand zwischen Probe und Detektor bei der Messung beeinflusst, wobei verschiedene Abstände unterschiedliche Vorteile bieten. So wird bei großen Abständen ein Beugungsbild mit hoher Auflösung im Klein- und Mittelwinkelbereich (SAXS bzw. MAXS) generiert, was eine möglichst genaue Bestimmung der Art der Mesophase sowie der Zellparameter ermöglicht. Der Halo im Weitwinkelbereich (WAXS) hingegen wird nur bei Messungen mit kleinen Abständen detektiert. Dementsprechend wird aus Darstellungsgründen teilweise ein WAXS-Diffraktogramm abgebildet, für eine bessere Identifizierung der Reflexe jedoch ein MAXS-Diffraktogramm zur Integration herangezogen.

4.2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie kann in bestimmten Fällen weitere Erkenntnisse über Struktur und Dynamik von Materialien liefern, welche mit Röntgenmethoden nicht zugänglich sind.^[131,132] NMR-Spektren von Festkörpern zeigen im Allgemeinen schlecht aufgelöste, breitbandige Signale. Hierfür gibt es im Wesentlichen drei Ursachen:

1. Die direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kernen beruhen auf den magnetischen Momenten der Kerne. Diese erzeugen ein lokales Magnetfeld, das durch den Raum auf andere, sich in der Umgebung befindende Kerne wirkt. In Abhängigkeit von ihrer Orientierung ergeben sich zusammen mit dem äußeren Magnetfeld unterschiedliche Gesamtfelder für äquivalente Kerne in verschiedenen Molekülen.
2. Die chemische Verschiebung ist ebenfalls eine anisotrope Größe. Da in einem Festkörper die Mobilität der Moleküle eingeschränkt oder ganz unterbunden ist, besitzen sie eine unterschiedliche Orientierung bezüglich des äußeren Magnetfeldes. Die induzierten Elektronenströme sind

folglich in jedem Molekül verschieden. Für die gleichen Kerne in verschiedenen Molekülen variieren daher auch die Abschirmung und somit die Resonanzfrequenz.

3. Kerne mit einem Spin $I \geq 1$ (zum Beispiel ^{14}N) besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, welches mit am Kernort vorhandenen elektrischen Feldgradienten wechselwirken kann. Dies führt zu einer Variation der Relaxationszeiten.

Im Vergleich zu gelösten Molekülen können sich diese anisotropen Wechselwirkungen in Festkörpern nicht durch schnelle Bewegungen ausmitteln. Jedoch lässt sich die Richtungsabhängigkeit aller drei Eigenschaften durch den Term $(1-3\cos\theta)$ beschreiben. Wird eine Probe im Winkel $\theta = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.74^\circ$, dem sogenannten magischen Winkel, zum äußeren Magnetfeld in schnelle Rotation (bis zu 70 kHz) versetzt, so nehmen im zeitlichen Mittel alle Moleküle und damit auch alle Kerndipole diesen Winkel an. Dadurch werden letztlich alle Beiträge der anisotropen Wechselwirkungen null und die Linienbreiten reduziert. Bei dieser als Magic-Angle-Spinning bezeichneten Methode können somit prinzipiell auch Spektren erhalten werden, die die gleiche Auflösung wie Spektren in Lösung aufweisen. Um das Auftreten von Seitenbanden zu vermeiden, muss die Rotationsfrequenz des Spinners größer sein als die Breite des zu messenden Spektrums.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie stellen die sehr langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 als Folge der eingeschränkten oder sogar ganz eingefrorenen Rotationen im Festkörper dar. Dementsprechend sind auch lange Wartezeiten zwischen den einzelnen Pulsen notwendig. Die Aufnahme hochaufgelöster Spektren führt daher insbesondere bei Isotopen mit geringer natürlicher Häufigkeit zu langen Messzeiten. Diese können durch die Methode der Kreuzpolarisation stark verkürzt werden.^[133] Dabei wird die Magnetisierung von ^1H -Kernen zum Beispiel auf ^{13}C -Kerne übertragen und die hohe natürliche Häufigkeit sowie die relativ kurzen T_1 -Zeiten der ^1H -Kerne genutzt. Zudem steigt die Signalintensität aufgrund des Verhältnisses der gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma(^1\text{H}) \approx 4\gamma(^{13}\text{C})$ auf maximal das Vierfache an.

Die beschriebenen Techniken können ebenfalls in der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie, beispielsweise zur Aufnahme von ^1H - ^{13}C -HETCOR-Spektren, angewendet werden.

4.2.5 Modellierung von Mesophasen

Die wesentliche Grundlage zur Erstellung von Modellen der Mesophasen liefern die Röntgen-daten. Für kolumnare Mesophasen ermöglichen die Gitterparameter a (hexagonal) bzw. a und b (rechtwinklig/orthorhombisch) die Berechnung der Querschnittsfläche A und bei bekannter Höhe h auch des Volumens V einer Elementarzelle (Abbildung 21, Gleichungen 4.15 und 4.16).

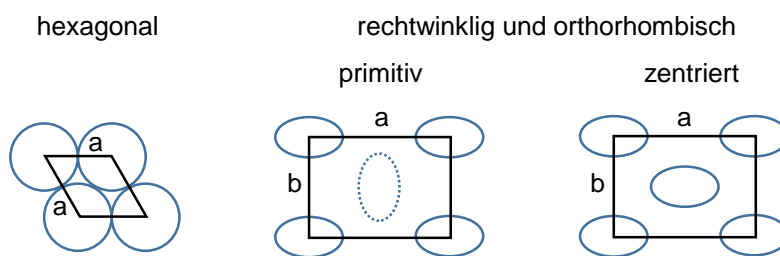


Abbildung 21. Zweidimensionale Bravais-Gitter für kolumnare Phasen mit hexagonaler und rechteckiger Symmetrie.

$$\text{hexagonales Gitter} \quad V = a^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot h \quad (4.15)$$

$$\text{rechteckiges Gitter} \quad V = a \cdot b \cdot h \quad (4.16)$$

Die Höhe h entspricht dabei im Fall zweidimensionaler Phasen dem mittleren Molekülabstand in Kolumnenrichtung und bei Phasen mit dreidimensionaler Korrelation dem Zellparameter c . Letzterer ist insbesondere bei helikalen Strukturen von Bedeutung und wird bei solchen im Rahmen dieser Arbeit anstelle des h -Parameters oder zusätzlich zu diesem angegeben.

Die Dichte der Mesophasen kann auf verschiedene Arten ermittelt werden. Die aufwendigste, aber auch genaueste Methode ist die experimentelle Bestimmung. Desweiteren kann anhand der tatsächlichen und der berechneten Kristalldichte einer strukturell ähnlichen, bekannten Substanz ein Korrekturfaktor angegeben werden. Dieser wird dann auf die berechnete Kristalldichte des neuen Materials angewendet. Für den Fall dreidimensionaler Phasen mit bekanntem Volumen der Elementarzelle kann man die Anzahl der Moleküle so abschätzen, dass sich für die Dichte ein Wert von ungefähr 1.00 g/cm^3 ergibt. Diese Größenordnung ist typisch für die meisten organischen Materialien und auch flüssigkristallinen Verbindungen. Daher kann bei Mesophasen, deren Zellvolumen nicht aus den Röntgendaten hervorgeht, eine Dichte von etwa 1.00 g/cm^3 angenommen werden. Anschließend kann mithilfe von Gleichung 4.17 das Volumen eines willkürlich gewählten Kolumnenabschnitts mit der Molekülzahl Z ermittelt werden (Abbildung 22). Durch Umstellen der Gleichungen 4.15 bzw. 4.16 lässt sich folglich die Höhe h dieses Kolumnenabschnitts berechnen. Weiterhin kann das Gesamtvolumen des betrachteten Kolumnenabschnitts in Teilvolumina des aromatischen Kolumnenkerns und der aliphatischen Kettenbestandteile aufgeteilt werden. Letzteres ergibt sich nach Gleichung 4.18 wiederum aus der Volumensumme aller Methylen- und Methylgruppen, wobei deren temperaturabhängiger Ausdehnung durch die Gleichungen 4.19 und 4.20 Rechnung getragen wird.^[116] Nach Berechnung des aromatischen Kernvolumens durch Umstellen von Gleichung 4.17 kann für kolumnar hexagonale Phasen somit auch dessen Radius bestimmt werden (Gleichung 4.21). Der Vergleich dieses experimentellen Wertes mit dem entsprechenden Radius, der an einem Molekülmodell mit sternförmiger Konformation gemessen werden kann, ermöglicht häufig Aussagen zur Anordnung oder Konformation der Mesogene in der kolumnaren Packung.

$$V = \frac{Z \cdot M}{\rho \cdot N_A} = V_{\text{Kern}} + V_{\text{Ketten}} \quad (4.17)$$

$$V_{\text{Ketten}} = n \cdot V_{\text{CH}_2} + m \cdot \Delta V_{\text{CH}_3} \quad (4.18)$$

$$V_{\text{CH}_2} = 26.5616 + 0.02023 \cdot T \quad (4.19)$$

$$\Delta V_{\text{CH}_3} = 27.14 + 0.01713 \cdot T + 0.0004181 \cdot T^2 \quad (4.20)$$

$$r_{\text{Kern}} = \sqrt{\frac{V_{\text{Kern}}}{\pi \cdot h}} \quad (4.21)$$

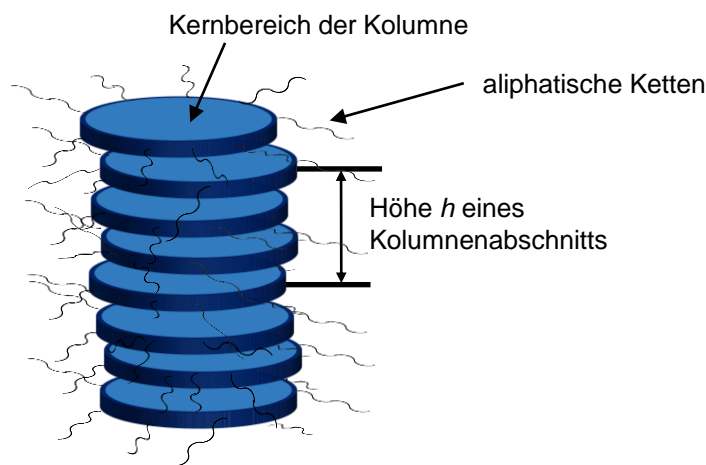


Abbildung 22. Berechnung diverser Parameter in einem definierten Bereich einer kolumnaren Mesophase.^[116] Z: Anzahl der Mesogene in einem definierten Kolumnenabschnitt, ρ : Dichte, N_A : Avogadro-Konstante, M : Molare Masse eines Mesogens, V : Volumen des definierten Kolumnenabschnitts, V_{Kern} : Volumen des aromatischen Kolumnenkerns, V_{Ketten} : Volumen der aliphatischen Ketten, V_{CH_2} : Volumen einer CH_2 -Gruppe, ΔV_{CH_3} : Volumen einer CH_3 -Gruppe, r_{Kern} : Radius des aromatischen Kolumnenkerns. h : Höhe des definierten Kolumnenabschnitts.

Die Modellierung der Phasen kann mit dem Programm *Materials Studio* der Fa. *Accelrys* durchgeführt werden. Hierzu werden zunächst die Moleküle in der aus den Daten der Röntgenbeugung bestimmten Zelle so positioniert, dass sowohl die Nanosegregation inkompatibler Segmente als auch eine gute Raumfüllung erreicht werden. Eventuellen Tiltwinkeln oder rotatorischen Versetzungen der Mesogene bezüglich der Kolumnenachsen muss dabei ebenfalls Rechnung getragen werden. Die Struktur wird in der Regel mittels Kraftfeldrechnungen (COMPASS) des Moduls „Forceite Plus“ geometrieoptimiert, bis die Konvergenzkriterien erfüllt sind. Mit der Funktion „Anneal“ kann bei Bedarf zwischen einzelnen Geometrieoptimierungen ein Tempern der Mesophase simuliert werden. So lassen sich auch Packungsanordnungen und Konformationen herbeiführen, welche die Überwindung großer Energiebarrieren erfordern. Um letztlich als stabiles, in der Realität denkbare Modell gelten zu können, müssen

nach Abschluss aller Optimierungsschritte die van-der-Waals-Kräfte eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Mesogenen repräsentieren. Sie müssen also negativ sein. Anschließend lässt sich das geometrieoptimierte Modell als PDB-Datei exportieren. Mit dieser können im Programm *Clearer*^[134] mithilfe der Funktion „Fibre Diffraction Simulation“ Röntgendiffraktogramme simuliert werden. Hierzu werden für die Faserachse die Werte (0,0,1), für die Faserunordnung $\sigma(\theta)$ 0.1 oder 0.2 Radiant sowie für das Stichprobenintervall 1 Pixel eingestellt. Als Zellparameter werden die experimentellen Daten verwendet und die Kristallgröße und der Kontrast werden so angepasst, dass das simulierte und das experimentelle Beugungsbild möglichst gut übereinstimmen. Die Simulation unterliegt jedoch gewissen Einschränkungen. Die geometrieoptimierten Modelle werden immer in einer P1-Zelle ohne Symmetrieelemente erstellt, so dass ihre Symmetrie letztlich nicht mit derjenigen der realen Struktur übereinstimmen muss. Zudem kann die Mobilität der Mesogene, insbesondere der aliphatischen Ketten, in den Mesophasen nicht berücksichtigt werden. Daher legt *Clearer* eine periodische kristalline Struktur aus identischen Elementarzellen für die Simulation zugrunde, während sich in der Realität alle Elementarzellen etwas unterscheiden. Der Vergleich mit den experimentellen Daten ermöglicht in der Regel dennoch eine Aussage, ob das Modell als gute Beschreibung der realen Packung dienen kann.

4.2.6 Bestimmung von Bindungskonstanten

In der supramolekularen Chemie ist häufig die thermodynamische Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe von Interesse. Eine Quantifizierung erfolgt über die jeweilige Bindungskonstante K_a . Die Vorgehensweise zur Bestimmung von K_a ist im Folgenden exemplarisch für einen 1:1-Komplex WG, der im dynamischen Gleichgewicht mit dem Wirt W und dem Gast G vorliegt, erläutert. Für das Gleichgewicht 4.22 lässt sich K_a gemäß Gleichung 4.23 angeben:



$$K_a = \frac{[WG]}{[W][G]} \quad (4.23)$$

Die Konzentrationen des Wirts und des Gasts können dabei in Abhängigkeit von den Gesamtkonzentrationen $[W]_0$ bzw. $[G]_0$ beschrieben werden (Gleichung 4.24 und Gleichung 4.25):

$$[W] = [W]_0 - [WG] \quad (4.24)$$

$$[G] = [G]_0 - [WG] \quad (4.25)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 4.23 ergibt sich für die Bindungskonstante K_a :

$$K_a = \frac{[WG]}{([W]_0 - [WG])([G]_0 - [WG])} \quad (4.26)$$

Nach Umstellen dieser Gleichung erhält man eine quadratische Gleichung, die lediglich eine relevante reelle Lösung mit folgender Formulierung für die Gleichgewichtskonzentration [WG] besitzt:^[135]

$$[\text{WG}] = \frac{1}{2} \left\{ [\text{W}]_0 + [\text{G}]_0 + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left([\text{W}]_0 + [\text{G}]_0 + \frac{1}{K_a}\right)^2 - 4[\text{W}]_0[\text{G}]_0} \right\} \quad (4.27)$$

Die Konzentration [WG] lässt sich normalerweise, d.h. bei Gleichgewichten mit einem schnellen Austausch, nicht direkt bestimmen. Allerdings ist durch Methoden, die auf Titrationsexperimenten beruhen, eine indirekte Bestimmung möglich. Während einer solchen Titration wird zumeist die Gesamtkonzentration des Wirts $[\text{W}]_0$ konstant gehalten und die Gesamtkonzentration des Gasts $[\text{G}]_0$ sukzessiv erhöht. Dabei ändern sich durch die zunehmende Komplexierung bestimmte physikalische Eigenschaften, was spektroskopisch erfasst werden kann. Bei der UV-Vis-Spektroskopie, welche die Gegenwart eines Chromophors voraussetzt, wird das Verhalten einer Absorptionsbande im Titrationsverlauf beobachtet. Mit der NMR-Spektroskopie können hingegen Erkenntnisse aus der chemischen Verschiebung eines oder mehrerer Protonen des Wirts gewonnen werden. In diesem Fall wird die Änderung der chemischen Verschiebung gegen das Verhältnis $R = [\text{G}]_0/[\text{W}]_0$ aufgetragen, wodurch sich eine Titrationskurve ergibt, die auch als Bindungsisotherme bezeichnet wird. Für eine hohe Genauigkeit der Bindungskonstante sollten möglichst viele Messpunkte in einem Bereich generiert werden, in dem der Aggregationsgrad α zwischen 0.2 und 0.8 liegt.^[135-138] Hierzu muss die Konzentration $[\text{W}]_0$ so gewählt werden, dass für das Produkt $K_a[\text{W}]_0 < 1$ gilt.^[136,137] Anderenfalls wird die Bindungsisotherme zu steil. Die Größenordnung der Bindungskonstante wird, in der Regel auf Basis von Literaturdaten oder eigener Vorergebnisse, vor der Durchführung der Titration abgeschätzt. Dies ist nicht nur wichtig für die Auswahl der Konzentrationen der beteiligten Komponenten, sondern auch für die Auswahl einer geeigneten spektroskopischen Methode. Während bei der UV-Vis-Spektroskopie das Arbeiten mit sehr kleinen Konzentrationen und demnach sehr großen Bindungskonstanten möglich ist, können NMR-spektroskopisch nur Werte bis 10^5 l/mol mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.^[135,138]

Aufgrund des schnellen Austausches erscheinen die NMR-Signale als gemittelte Werte der chemischen Verschiebung des Wirts und des Komplexes:

$$\delta = (1-x)\delta_{\text{W}} + x\delta_{\text{WG}} \quad (4.28)$$

Hierbei stellen δ_{W} und δ_{WG} die chemischen Verschiebungen des Wirts bzw. des Komplexes dar, x entspricht dem Molenbruch des Wirts in komplexierter Form. Die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ nimmt folglich proportional mit dem Anteil des Komplexes zu und erreicht bei vollständiger Komplexbildung ihren maximalen Wert $\Delta\delta_{\text{max}}$:

$$\Delta\delta = \delta - \delta_W \quad (4.29)$$

$$\Delta\delta_{\max} = \delta_{WG} - \delta_W \quad (4.30)$$

Im Quotienten beider Werte spiegelt sich daher der Aggregationsgrad α wider:

$$\alpha = \frac{[WG]}{[W]_0} = \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}} \quad (4.31)$$

Durch Umstellen nach der Konzentration $[WG]$ lässt sich diese in Gleichung 4.27 ersetzen und die Differenz der chemischen Verschiebung kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{\max}}{2[W]_0} \left\{ [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left([W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4[W]_0[G]_0} \right\} \quad (4.32)$$

Gleichung 4.32 beschreibt die beobachtete Veränderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von den zwei bekannten Größen $[W]_0$ und $[G]_0$ sowie den zwei unbekannt Parameter $\Delta\delta_{\max}$ und K_a . Die beiden unbekannt Parameter und somit auch die Bindungskonstante des 1:1-Komplexes werden in der Praxis mittels nichtlinearer Kurvenanpassung bestimmt. Letztere verzichtet im Gegensatz zu linearen Regressionsmethoden auf Näherungsannahmen und erzielt daher Ergebnisse mit einer größeren Aussagekraft und einer höheren Genauigkeit.^[135,138] Bei Bedarf liegt ein weiterer Vorteil der nichtlinearen Kurvenanpassung in ihrer grundsätzlichen Anwendbarkeit auf Komplexe sämtlicher Stöchiometrien.^[138]

Weiterhin können die Titrationskurven mit den zu erwartenden Bindungsisothermen für bestimmte Stöchiometrien verglichen werden, wodurch Hinweise auf die Stöchiometrie des gebildeten Komplexes erhalten werden können.^[139] Da im Fall sehr großer Bindungskonstanten zunächst nahezu alle Gäste von den Wirten gebunden werden, kommt es bei der Auftragung einer zur Konzentration des Komplexes proportionalen Messgröße gegen das Verhältnis R zunächst zu einem linearen Anstieg. Am Äquivalenzpunkt entsteht ein Knick in der Bindungsisotherme, da sich der Wert der physikalischen Messgröße infolge der vollständigen Komplexbildung nicht mehr ändert. Daher entspricht das Konzentrationsverhältnis R an dieser Stelle dem Stoffmengenverhältnis der beiden Komponenten des Komplexes. Bei geringen Komplexstabilitäten nimmt dagegen die Steigung der Kurven relativ gleichmäßig ab, was Rückschlüsse auf mögliche Stöchiometrien schwierig macht. Allgemein ist das Gleichgewicht eines supramolekularen Komplexes mit beliebigen stöchiometrischen Koeffizienten n und m seiner beiden Einzelkomponenten wie folgt definiert:



$$K' = \frac{[W_nG_m]}{[W]^n[G]^m} = \frac{[W_nG_m]}{([W]_0 - n[W_nG_m])^n ([G]_0 - m[W_nG_m])^m} \quad (4.34)$$

Hierbei lässt sich die Konzentration des Komplexes $[W_n G_m]$ entsprechend Gleichung 4.35 durch einen Term ersetzen, welcher den Aggregationsgrad α enthält. Zudem kann das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen $[G]_0$ und $[W]_0$ im Quotienten R zusammengefasst werden (Gleichung 4.36):

$$[W_n G_m] = \frac{\alpha [W]_0}{n} \quad (4.35)$$

$$R = \frac{[G]_0}{[W]_0} \quad (4.36)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 4.34 und weiteren Umformungen erhält man für das Verhältnis R folgenden Ausdruck, wobei für eine ausführliche Herleitung auf die Literatur [139] verwiesen wird:

$$R = \left[n K' [W]_0^{n+m-1} \frac{(1-\alpha)^n}{\alpha} \right]^{\frac{1}{m}} + \frac{m\alpha}{n} \quad (4.37)$$

In der Regel werden Bindungsisothermen durch Auftragung des Aggregationsgrades α gegen R erstellt. Anhand der allgemeinen Gleichung 4.37 können Bindungsisothermen für verschiedene Stöchiometrien simuliert werden, deren Verlauf sich durch Variation des Produkts $K' [W]_0^{n+m-1}$ ändern lässt. Die Bindungskonstante eines Komplexes ergibt sich aus der Isotherme, welche die größte Übereinstimmung mit der experimentellen Titrationskurve zeigt. Exemplarisch ist in Abbildung 23 ein Diagramm mit simulierten Kurven für 1:3-Komplexe dargestellt.

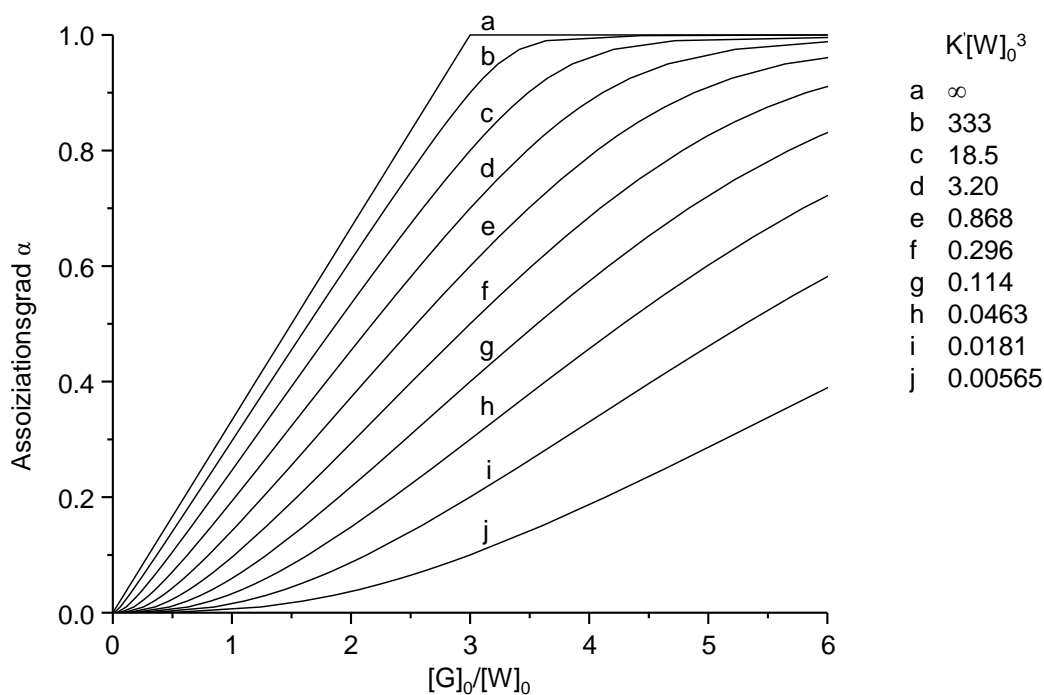


Abbildung 23. Simulierte Bindungsisothermen a-j für Komplexe mit 1:3-Stöchiometrie ($n = 1$, $m = 3$). Linie a repräsentiert die Kurve für eine vollständige Komplexbildung. Die Werte für $K[W]_0^3$ wurden der Literatur [139] entnommen.

Die Werte für den Aggregationsgrad α erhält man oftmals aus spektroskopischen Daten. Hierzu muss im Fall einer NMR-Titration die maximale Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\max}$ aus einer separaten Messung mit einem entsprechenden Überschuss des Gasts ermittelt werden. Dies setzt wiederum voraus, dass eine Konzentration des Gasts $[G]_0$ erreicht werden kann, bei der eine vollständige Komplexbildung zu erwarten ist.

5 SYNTHESEPLANUNG

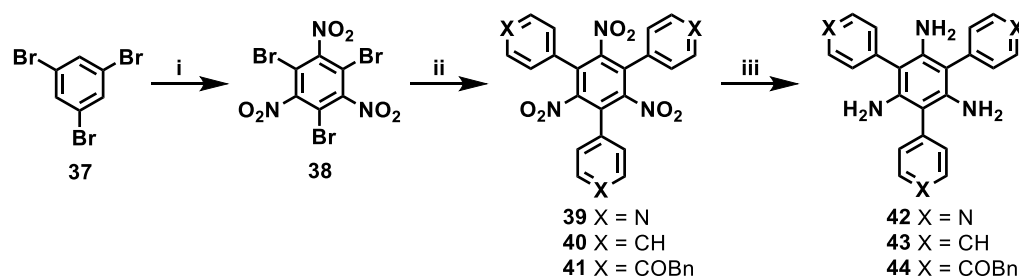
Der bekannte Amidstern **S1** soll in Anlehnung an die Literaturvorschrift [96] synthetisiert werden. Schlüsselschritt ist die Cyclotrimerisierung von 4-Nitroacetophenon (**33**) unter sauren Bedingungen zu 1,3,5-Tris(4-nitrophenyl)benzol (**34**). Nach Reduktion der Nitrogruppen wird der Kernbaustein 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol (**35**) unter Steglich-Bedingungen mit 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (**28c**) dreifach amidiert. Zur Darstellung von **S2** muss im letzten Schritt entsprechend der um eine Benzoateinheit verlängerte Arm eingesetzt werden.

Sechsfach substituierte Benzole mit sechs gleichen oder nur zwei verschiedenen Substituenten sind oftmals über die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen zugänglich.^[140-142] Allerdings ist für die Cyclotrimerisierungsprodukte unsymmetrisch substituierter Alkine ein 1,2,4-Substitutionsmuster im Vergleich zu einer alternierenden 1,3,5-Substitution statistisch im Verhältnis 3:1 bevorzugt, weshalb die C_3 -symmetrischen Produkte zumeist in geringen Ausbeuten gebildet werden. Auch elektronenreiche Substituenten wirken sich negativ auf die Ausbeuten aus.

Häufiger erfolgt die Darstellung hexasubstituierter Benzole durch die Anbindung der Arme an ein gemeinsames Benzolzentrum. Hexahydroxybenzol (**36**), das durch Reduktion von 2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzochinon erhalten wird, kann zum Beispiel nach der Steglich-Methode vollständig und in hoher Ausbeute mit aromatischen Carbonsäuren verestert werden.^[143] Analog sollten sich auch die Sternverbindungen **S3** und **S4** synthetisieren lassen. Die besondere Herausforderung bei der Synthese hexasubstituierter Benzole liegt in der sterischen Überfrachtung am Molekülzentrum, weshalb die Verknüpfung mit konjugierten Armen unter Beteiligung übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen oftmals zur Bildung von unvollständig substituierten Nebenprodukten führt und sich die Isolierung der gewünschten Produkte äußerst schwierig gestaltet.^[144] Daher sind in der Regel aufwendige Synthesestrategien erforderlich, um hinsichtlich der Untersuchung von Materialeigenschaften eine ausreichende Reinheit zu gewährleisten. Für die Synthese von Hexa(phenylethynyl)benzolen sind beispielsweise zwei aufeinanderfolgende Sonogashira-Kupplungen geeignet, wobei zunächst in einem divergenten Schritt die sechs Dreifachbindungen mit dem Benzolzentrum verknüpft werden.^[144] Zur Darstellung von Hexa(phenylethynyl)benzolen, welche sich nach einer sechsfachen Heck-Reaktion nicht von Nebenprodukten trennen lassen,^[145] wurde eine Kombination aus einer dreifachen Heck- und einer dreifachen Wittig-Horner-Reaktion entwickelt.^[146]

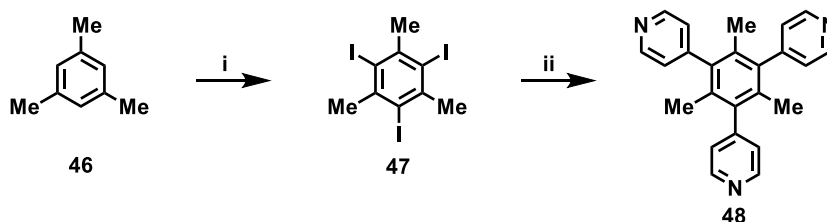
Um die C_3 -symmetrischen Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit zu synthetisieren, ist ebenfalls ein gezielter Aufbau der zwei unterschiedlichen Arme notwendig. Hierbei gilt es zu beachten, dass am Kernbaustein in jedem Reaktionsschritt eine orthogonale Funktionalisierung beider Substituentenarten gegeben sein muss. Die Darstellung der hexasubstituierten Benzole **S5-S7** mit semiflexiblen Armen soll über eine konvergente Route erfolgen, für die zunächst die Kernbausteine **42-44** synthetisiert werden müssen (Schema 1). Hierzu wird im ersten Schritt

die literaturbekannte vollständige Nitrierung von 1,3,5-Tribrombenzol (**37**) durchgeführt.^[147] Die Einführung der Aryleinheiten an Verbindung **38** sollte durch dreifache Suzuki-Kupplung, welche allgemein mit vielen funktionellen Gruppen verträglich ist, mit unterschiedlichen Arylboronsäuren unter Bildung der Triarylbenzolgerüste **39-41** möglich sein.^[148,149] Für die Reduktion der Nitrogruppen stehen zahlreiche Reagenzien zur Auswahl.^[150,151] Anschließend ist die Umsetzung der Kerne **42-44** mit Oligobenzoatarmen unter Steglich-Bedingungen zu den Zielverbindungen **S5-S7** geplant, wobei im Fall von **44** die vorherige Entfernung der Benzylschutzgruppen erforderlich ist.



Schema 1. Aufbau der Kernbausteine **42-44**. (i) KNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$, $130\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) Suzuki-Kupplung; (iii) Reduktion.

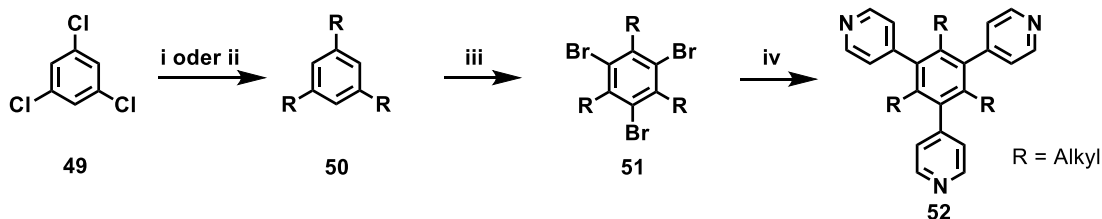
Als einfachster 1,3,5-Trispyridylbenzolkern für die Untersuchung des *exo*-Bindungsprozesses von Carbonsäuren soll zunächst 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzol (**45**) durch dreifache Suzuki-Kupplung von 1,3,5-Tribrombenzol (**37**) mit 4-Pyridylboronsäure in Anlehnung an Literatur [152] dargestellt werden. Mit dieser Methode soll ebenfalls Verbindung **47**, welche gemäß Literatur [153] durch dreifache Iodierung von Mesitylen (**46**) erhalten werden kann, in 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(4-pyridyl)benzol (**48**) überführt werden (Schema 2).



Schema 2. Zweistufige Synthese von **48** ausgehend von Mesitylen (**46**). (i) I_2 , H_5IO_6 , H_2SO_4 , AcOH , H_2O , $90\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) 4-Pyridylboronsäure, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , K_2CO_3 , DMF , $90\text{ }^\circ\text{C}$.

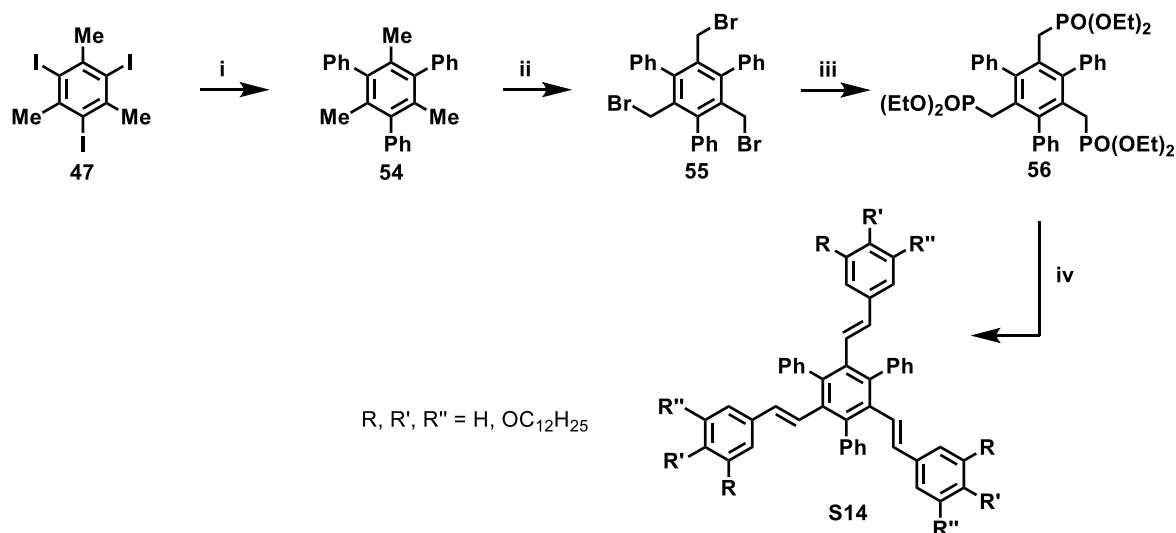
Für eine zuverlässige Bestimmung von Bindungskonstanten mittels NMR-Titration müssen sich alle Komponenten vollständig in Lösung befinden. Falls die Wirtverbindungen **45** und **48** diese Voraussetzung nicht erfüllen, müssten zur Erhöhung der Löslichkeit vermutlich längere Alkylketten zwischen den Pyridylringen eingeführt werden. Die Darstellung der C_3 -symmetrischen Exorezeptoren **52** erfordert zunächst die Synthese der alkylierten Vorläufer **50**, welche sich durch übergangsmetallkatalysierte Aryl-Alkyl-Kupplungen herstellen lassen (Schema 3). Für solche Reaktionen eignen sich nicht nur bromierte oder iodierte, sondern auch chlorierte Aromaten. Eine Variante ist die von Fürstner *et al.* entwickelte Kupplung von Organomagnesiumverbindungen unter Eisenacetylacetonat-Katalyse.^[154,155] Eine weitere literaturbekannte

Möglichkeit für diesen Reaktionstyp ist die Methode von Tamborski,^[156] bei der anstelle des Eisen- ein Nickelkatalysator zum Einsatz kommt. So wurde beispielsweise 1,3,5-Trichlorbenzol (**49**) von Estep *et al.* in guter Ausbeute zu 1,3,5-Trihexylbenzol (**53**) umgesetzt.^[157] Nach dreifacher Kernbromierung der Intermediate **50** erfolgt die abschließende Einführung der Pyridylringe auch in diesem Fall mittels einer Suzuki-Kupplung.



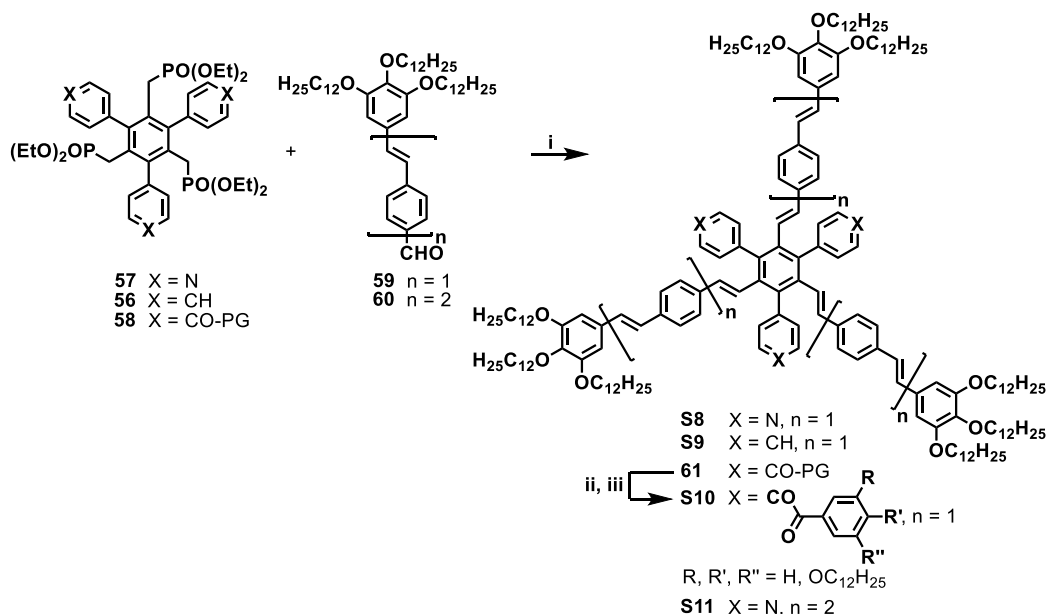
Schema 3. Darstellung von 2,4,6-Trialkyl-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzolen als dreifache Exorezeptoren. (i) RMgBr, Fe(acac)₃, THF/NMP; (ii) RMgBr, Ni(dppp)Cl₂, Et₂O, Δ; (iii) Fe, Br₂, RT; (iv) Suzuki-Kupplung.

Die Oligo(phenylenvinyl)-Arme in stilbenoiden Sternverbindungen werden zumeist über die Wittig-Horner-Reaktion generiert, deren Vorteile in der (*E*)-Selektivität der erzeugten Doppelbindungen sowie in den hohen Ausbeuten liegen.^[99,158] Die Aryleinheiten zwischen den Oligo(phenylenvinyl)-Armen sollen wiederum durch Suzuki-Kupplung an das Benzolzentrum gebunden werden. Für die Synthese der kleinen Sternverbindungen **S14** kann 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol (**47**), das bereits als Zwischenstufe bei der Darstellung des Trispyridylbenzols **48** durch dreifache Kerniodierung von Mesitylen (**46**) erhalten wird (Schema 2), als Ausgangsstoff dienen (Schema 4). Hierzu soll zunächst die Umsetzung mit Phenylboronsäure zu Verbindung **54** durch dreifache Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure stattfinden. Der Aufbau der stilbenoiden Doppelbindungen soll in Analogie zu bekannten dreiarmigen Sternverbindungen mittels der Wittig-Horner-Reaktion erfolgen,^[99] was eine Funktionalisierung der drei Methylgruppen als Phosphonsäureester erfordert. Dies lässt sich vermutlich in einer Sequenz aus radikalischer Bromierung unter Bildung des Intermediats **55** und anschließender Transformation durch Arbuzov-Reaktion zum Trisphosphonat **56** realisieren. Die Umsetzung mit ausgewählten Benzaldehyden in einer dreifachen Wittig-Horner-Reaktion würde schließlich zu den Sternverbindungen **S14** führen und gleichzeitig einen möglichen Zugang zu weiteren C₃-symmetrischen hexasubstituierten Benzolen in der vorliegenden Arbeit aufzeigen.



Schema 4. Darstellung der Sternverbindungen **S14**. (i) Suzuki-Kupplung mit PhB(OH)₂; (ii) NBS, DBPO, CCl₄, Δ; (iii) P(OEt)₃, 130 °C; (iv) Wittig-Horner-Reaktion mit ausgewählten Benzaldehyden.

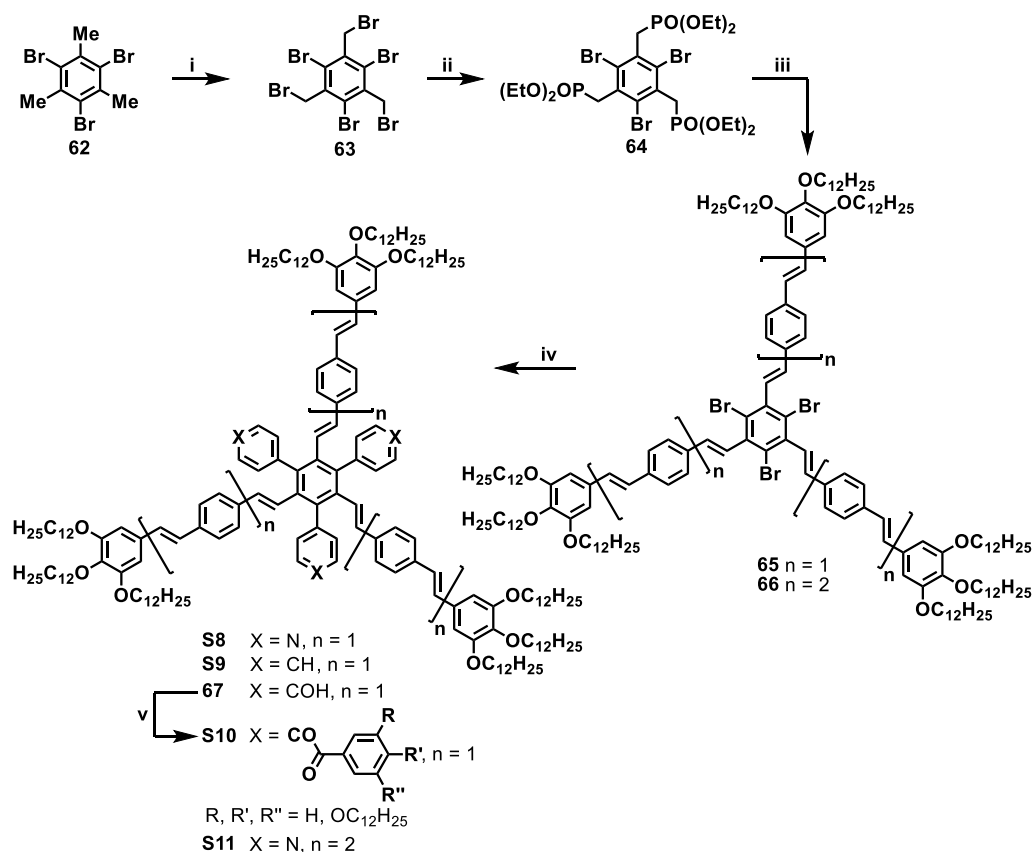
Das Trisphosphonat **56** soll ferner beispielsweise zur Synthese der größeren Sternverbindung **S9** mit zwei Doppelbindungen pro Oligo(phenylenvinyl)-Arm durch Umsetzung mit dem Aldehyd **59** genutzt werden (Schema 5). Aufbauend auf dieser konvergenten Synthesestrategie ist ebenfalls die Darstellung der Endorezeptoren **S8** und **S11** sowie der Ester **S10** denkbar. Die hierfür benötigten Kernbausteine **57** und **58** müssten analog zu **56** über die in Schema 4 gezeigte Syntheseroute zugänglich sein, indem lediglich die Boronsäure bei der Suzuki-Kupplung mit **47** variiert wird. Hierbei ist vermutlich der Einsatz von Schutzgruppen (PG) an den Hydroxyfunktionen entscheidend, um unerwünschte Nebenreaktionen infolge der Spaltung von O-H-Bindungen im Zuge der radikalischen Bromierung zu unterbinden. Durch dreifache Wittig-Horner-Reaktion der Kerne mit den Aldehyden **59** bzw. **60** gelänge man zu den sternförmigen Zielverbindungen, wobei zur Synthese der Ester **S10** noch die Freisetzung der Hydroxyfunktionen und die anschließende Veresterung mit entsprechenden Benzoesäurederivaten erforderlich wären.



Schema 5. Darstellung der Sternverbindungen **S8-S11** über eine konvergente Syntheseroute. (i) KO^tBu, THF; (ii) Entschützung; (iii) Steglich-Veresterung mit säurefunktionalisierten Kopfgruppen.

In Schema 6 ist ein weiterer konvergenter Syntheseanatz für die Sternverbindungen **S8-S11** gezeigt, bei dem die beiden unterschiedlichen Substituenten in umgekehrter Reihenfolge mit dem Benzolzentrum verknüpft werden, d.h. zunächst wird das stilbenoide Gerüst der Sternverbindungen aufgebaut. Hierzu wird Verbindung **62** aus Mesitylen (**46**) durch Kernbromierung entsprechend der Literatur [159] dargestellt, um bei der radikalischen Bromierung der Methylgruppen eine mögliche Zersetzung, welche bei Verwendung der iodierten Spezies **47** infolge einer Spaltung der vergleichsweise schwachen Kohlenstoff-Iod-Bindung auftreten könnte, zu umgehen. Anschließend kann die hexabromierte Verbindung **63** durch Arbuzov-Reaktion in das Trisphosphonat **64** überführt werden. Eine dreifache Wittig-Horner-Reaktion mit den Aldehyden **59** bzw. **60** ergäbe die Sternverbindungen **65** bzw. **66**, an die in verschiedenen Suzuki-Kupplungen die Aryleinheiten zwischen den Armen angebracht werden müssten. Die Ester **S10** ließen sich wieder durch Steglich-Veresterung im letzten Schritt erhalten.

Im Vergleich zur ersten konvergenten Syntheseroute (Schema 5) liegt der Vorteil hier eindeutig im späten Zeitpunkt der Einführung der Arylringe, wodurch die über vier Stufen gebildete Verbindung **65** als gemeinsames Intermediat für die weitere Synthese der Sternverbindungen **S8-S10** verfügbar wäre und sich folglich die Gesamtanzahl der Synthesestufen verringern würde. Nachteilig hingegen könnte sein, dass der hohe sterische Anspruch der Oligo(phenylen-vinyl)-Arme lange Reaktionszeiten oder geringe Ausbeuten bei der Suzuki-Kupplung zur Folge haben könnte oder die Bildung unvollständig gekuppelter Nebenprodukte begünstigen könnte, was die Isolierung der Zielverbindungen aufgrund der Größe der Moleküle vermutlich erheblich erschweren würde.

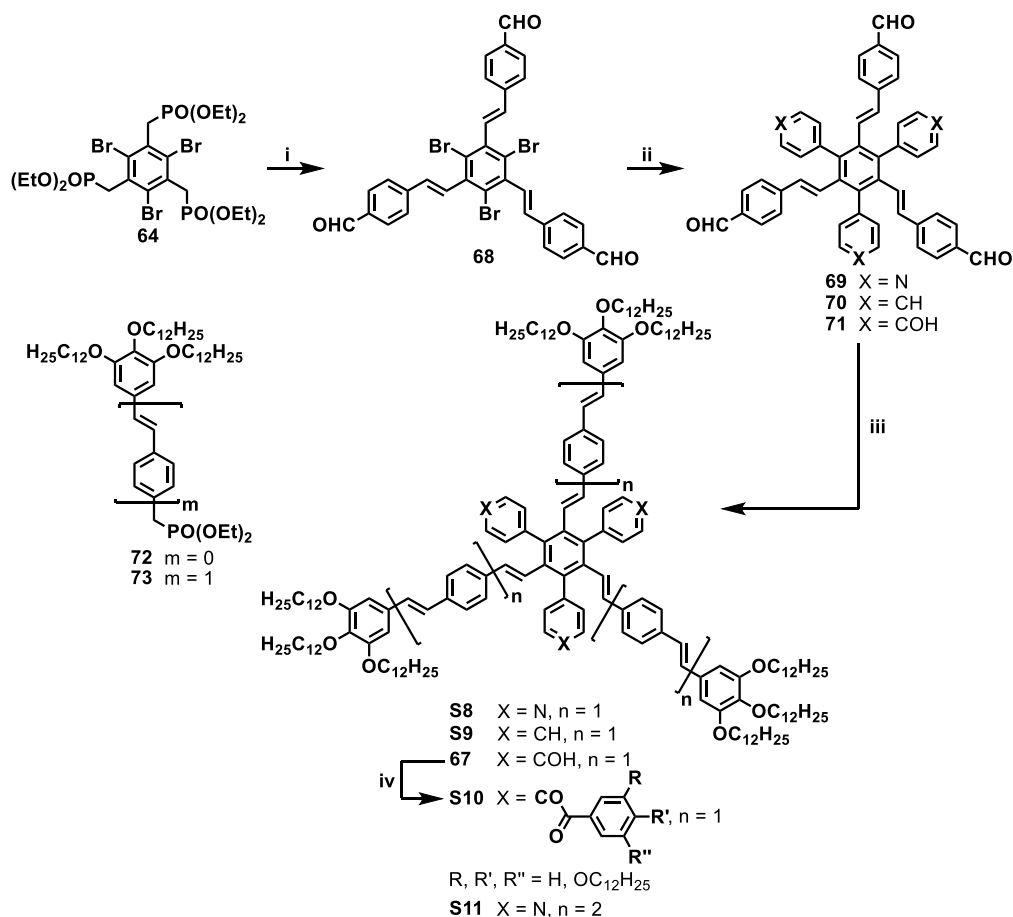


Schema 6. Darstellung der Sternverbindungen **S8-S11** über eine konvergente Syntheseroute. (i) Br₂, CH₂Cl₂, hv; (ii) P(OEt)₃, 130 °C; (iii) **59** oder **60**, KOtBu, THF; (iv) Suzuki-Kupplung; (v) Steglich-Veresterung mit säurefunktionalisierten Kopfgruppen.

Eine Alternative zu den beiden konvergenten Syntheseansätzen stellt die Erweiterung des Kernbausteins **64** in einem divergenten Schritt mit Terephthalaldehydmono(diethylacetal) dar (Schema 7). Durch saure Aufarbeitung sollten sich dabei die Acetalschutzgruppen spalten und direkt der Trisaldehyd **68** isolieren lassen. Nach dreifacher Suzuki-Kupplung unter Bildung der Verbindungen **69-71** erscheinen diese geeignet für eine dreifache Wittig-Horner-Reaktion mit den Phosphonaten **72** bzw. **73** im abschließenden konvergenten Schritt. Zur Synthese der Verbindungen **S10** müssten auch hier abschließend die Hydroxygruppen von **67** verestert werden. Während die Darstellung der Kopfgruppe **72** literaturbekannt ist,^[160] soll der Stilbenarm **73** durch deren Verlängerung in einer Wittig-Horner-Reaktion und erneute Funktionalisierung als Phosphonat synthetisiert werden.

Vorteilhaft bei dieser Kombination aus divergenter und konvergenter Synthesestrategie wäre, dass die sterischen Wechselwirkungen an den reaktiven Zentren bei keiner Stufe so groß wie bei den rein konvergenten Synthesen wären. Allerdings ist aufgrund der Erweiterung des Kerns eine zusätzliche Stufe erforderlich.

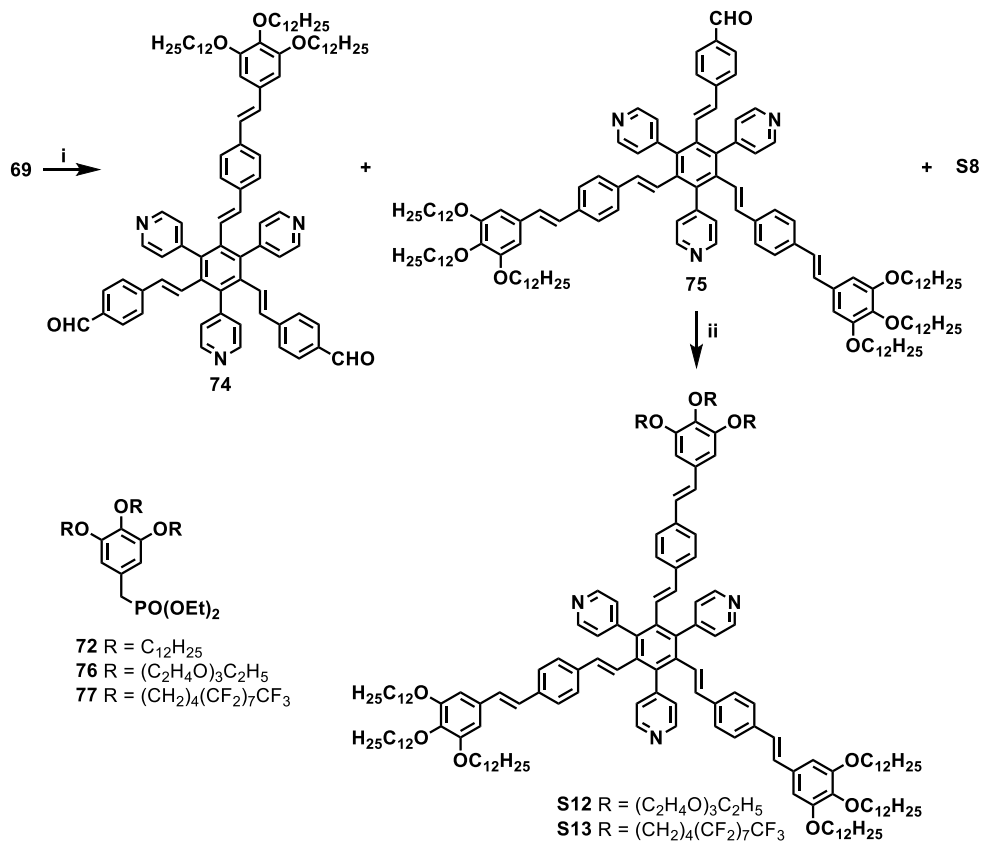
Eine Vorhersage darüber, welche der vorgestellten Syntheserouten die Zielverbindungen **S8-S11** letztlich am effizientesten darzustellen vermag, ist nicht möglich. Dies müssen die entsprechenden Experimente zeigen.



Schema 7. Darstellung der Sternverbindungen **S8-S11** mithilfe eines divergenten Schritts zur Erweiterung des Kerns. (i) Terephthalaldehydmono(diethylacetal), KO t Bu, THF, dann 2 N HCl; (ii) Suzuki-Kupplung; (iii) **72** oder **73**, KO t Bu, THF; (iv) Steglich-Veresterung mit säurefunktionalisierten Kopfgruppen.

Die kleineren Ester **S15** (vgl. Kapitel 3, Abbildung 10) sollen basierend auf erfolgreichen Reaktionsbedingungen zur Synthese der größeren Derivate **S10** dargestellt werden.

Für die Entwicklung einer Synthese der C₂-symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13** könnte ebenfalls der Trisaldehyd **69** genutzt werden (Schema 8). Um lediglich zwei der drei Aldehydfunktionen in einer Wittig-Horner-Reaktion mit der Kopfgruppe **72** umzusetzen, wird diese im Unterschuss, d.h. in weniger als drei Äquivalenten, eingesetzt. Hierbei ist jedoch davon auszugehen, dass ein Gemisch aus dem Dialdehyd **74**, der gewünschten Zwischenstufe **75**, der C₃-symmetrischen Sternverbindung **S8** und nicht umgesetztem Edukt entstehen kann. Die Reaktionsbedingungen müssen dementsprechend für eine möglichst hohe Ausbeute an **75** optimiert werden. In einer zweiten Wittig-Horner-Reaktion wird die verbleibende Aldehydgruppe mit den Kopfgruppen **76** bzw. **77** umgesetzt. Letztere sollen in Analogie zu **72** dargestellt werden,^[160] wobei die Synthese der zur Veretherung benötigten semiperfluorierten und Oligo(ethylenoxy)-Ketten gemäß der Literaturvorschriften [161-163] erfolgt.



Schema 8. Darstellung der C_2 -symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13** mit inkompatiblen peripheren Ketten an den Oligo(phenylvinyl)-Armen durch sukzessive Umsetzung von **69** mit zwei verschiedenen Kopfgruppen. (i) **72** (< 3 Åq.), KO t Bu, THF; (ii) **76** oder **77**, KO t Bu, THF.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Synthese

6.1.1 Synthese der Kopfgruppen

Die literaturbekannten Kopfgruppen **28a-c**^[164-166] mit Carbonsäurefunktion sowie **78a-d**^[167,168] mit Aldehydfunktion tragen als terminale Ketten ausschließlich Dodecyloxyketten und wurden in Anlehnung an entsprechende Synthesevorschriften dargestellt (Abbildung 24).

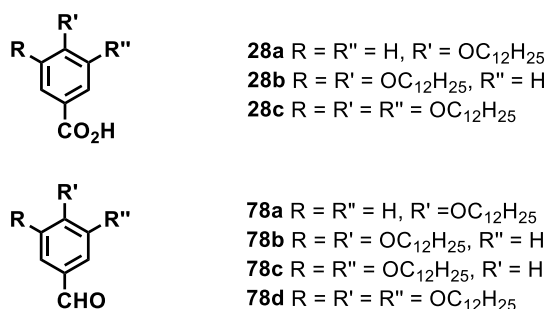
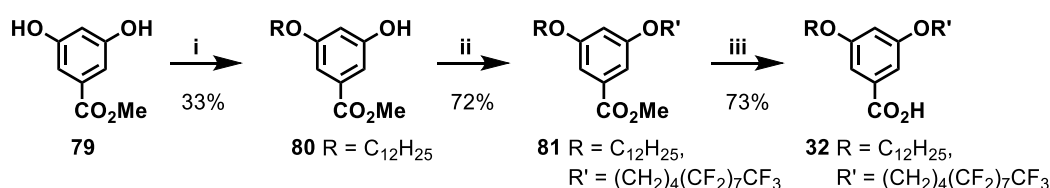


Abbildung 24. In dieser Arbeit verwendete Kopfgruppen **28a-c** sowie **78a-d**, welche als einzige Kettenart Dodecyloxyketten besitzen.

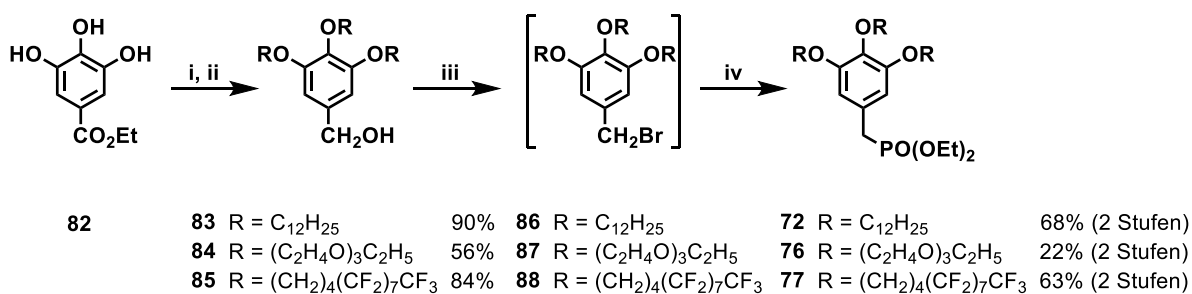
Das Benzoesäurederivat **32** mit verschiedenen Ketten war in einer dreistufigen Reaktionssequenz beginnend von 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**79**) zugänglich (Schema 9). Die Monoalkylierung mit Bromdodecan im ersten Schritt verlief jedoch unselektiv, wobei das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 33% neben nicht umgesetztem Edukt und dialkylierter Spezies erhalten wurde. Um die Alkylierung der zweiten Hydroxygruppe mit 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-Perfluordodecyltosylat zu ermöglichen, wurde dieses nach bekanntem Verfahren aufgebaut.^[161,162] Die anschließende Veretherung mit K₂CO₃ in DMF zu Verbindung **81** sowie die Verseifung der Esterfunktion in Dioxan unter Bildung der Benzoesäure **32** verliefen in guten Ausbeuten.



Schema 9. Darstellung der Kopfgruppe **32** mit zwei unterschiedlichen Ketten. (i) C₁₂H₂₅Br, K₂CO₃, DMF, 50 °C; (ii) 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-Perfluordodecyltosylat, K₂CO₃, DMF, 50 °C; (iii) KOH, Dioxan/H₂O (4:1), 105 °C, dann konz. HCl, 60 °C.

Zum Aufbau von stilbenoiden Einheiten mittels Wittig-Horner-Reaktionen wurden die Phosphonsäurediethylester **72**, **76** und **77** ausgehend von Gallussäureethylester (**82**) synthetisiert, indem zunächst die Hydroxyfunktionen über S_N2-Reaktionen mit den jeweiligen terminalen Ketten verknüpft wurden (Schema 10). Dabei erfolgte die Synthese der zur Veretherung benötigten Oligo(ethylenoxy)- bzw. semiperfluorierten Ketten gemäß Literaturvorschriften.^[161-163]

Die vollständige Reduktion der Estergruppe mit LiAlH_4 in THF ergab die Benzylalkohole **83-85**, welche in Anlehnung an die Literatur [169] mit PBr_3 in die Benzylbromide **86-88** überführt wurden. Da letztere sich zersetzungsempfindlich bezüglich säulenchromatographischer Aufreinigung zeigten, wurden die Rohprodukte direkt in die folgenden Arbuzov-Reaktionen mit Triethylphosphit eingesetzt. Für die Phosphonate, von denen **72** und **76** literaturbekannt sind,^[160,170] sind dementsprechend Ausbeuten über zwei Stufen angegeben. Die niedrige Ausbeute für Verbindung **76** basiert auf der schwierigen säulenchromatographischen Trennung. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da die isolierten 22% für alle weiteren Umsetzungen genügten.



Schema 10. Synthese der Phosphonat-Kopfgruppen **72**, **76** und **77** ausgehend von Gallussäureethylester (**82**).
 (i) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , DMF, 50°C ; (ii) LiAlH_4 , THF, Δ ; (iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iv) $\text{P}(\text{OEt})_3$, 130°C .

6.1.2 Synthese der Arme

Für einige Untersuchungen dieser Arbeit wurde auf die Oligobenzoatarme **89** und **90** der Arbeiten von M. Lehmann und M. Jahr zurückgegriffen (Abbildung 25).^[92,171,172] Diese wurden analog hergestellt.

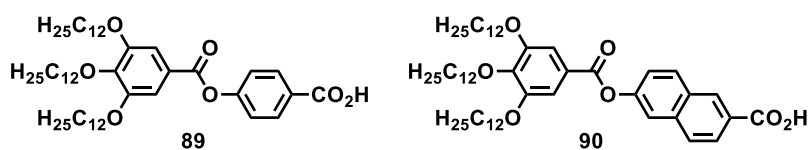


Abbildung 25. Oligobenzoatarme **89** und **90**.

Auch der Stilbenaldehyd **59** wurde gemäß literaturbekannter Vorschrift aufgebaut (Abbildung 26).^[158]

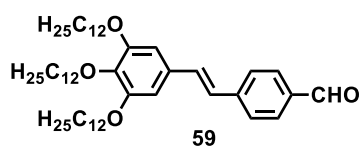
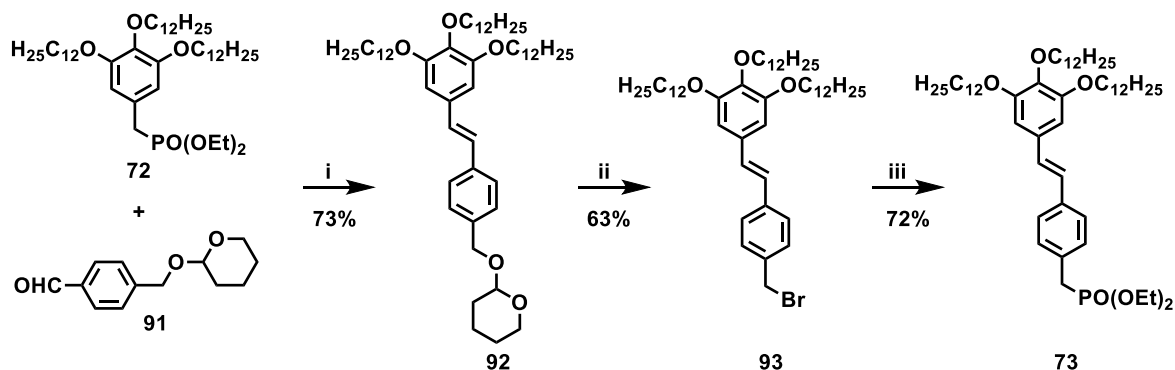


Abbildung 26. Stilbenaldehyd **59**.

Soll der Stilbenarm anstelle einer Aldehydfunktion eine endständige Benzylphosphonateinheit besitzen, so bietet sich der THP-Ether **91**^[158,173] für eine Wittig-Horner-Reaktion mit der

Kopfgruppe **72** an. Die entsprechende Umsetzung lieferte die Verbindung **92** in einer Ausbeute von 73%. Solche THP-geschützten Benzylalkohole können mit einer Kombination aus Triphenylphosphin und Brom, welche *in situ* Triphenylphosphindibromid bilden, direkt in die entsprechenden Benzylbromide überführt werden.^[174-176] Hierdurch gelang auch die Synthese des Stilbens **93** in guter Ausbeute (Schema 11). Nach der abschließenden Arbuzov-Reaktion in Triethylphosphit wurde das Phosphonat **73** isoliert.



Schema 11. Darstellung des Stilbenarms **73** durch Triphosphindibromid-vermittelte THP-Etherspaltung und anschließende Arbuzov-Reaktion. (i) KO t Bu, THF, 0°C \rightarrow RT; (ii) PPh $_3$, Br $_2$, CH $_2$ Cl $_2$, RT; (iii) P(OEt) $_3$, 130 °C.

6.1.3 Synthese von Amidinen des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (**35**)

Eine Verbindungsklasse von Zielmolekülen waren dreiarmlige Amidsterne mit zentraler 1,3,5-Triphenylbenzoleinheit. Zur Synthese sollte das Triamin **35** als Schlüsselintermediat dienen (Schema 12). Zunächst wurde versucht, dieses durch die literaturbekannte Methode aus Cyclotrimerisierung von 4-Nitroacetophenon (**33**) und anschließender Reduktion der Nitrogruppen von **34** darzustellen.^[96,177] Im ersten Schritt wurde dabei bereits mit verschiedenen Varianten (SiCl $_4$ /EtOH,^[96] SnCl $_4$ /TosOH,^[178] SOCl $_2$ /EtOH^[179]) eine gute Ausbeute erzielt. Allerdings wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus unbekanntem Gründen nicht die Kerneinheit **34** gebildet, sondern unter allen Reaktionsbedingungen ein Gemisch aus dem Edukt **33** und dem Dypnon **94** erhalten. Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich durch Aldolkondensation von nur zwei Eduktmolekülen erklären und wurde NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen (Abbildung 27). Im Tieffeldbereich des 1 H-NMR-Spektrums erscheinen vier AA'BB'-Systeme für die beiden aromatischen Einheiten sowie ein charakteristisches Quartett bei 7.17 ppm (gelb markiert) für das einzige olefinische Proton. Dieses koppelt in einer 4J -Kopplung mit der Methylgruppe, die ihrerseits dementsprechend ein Duplett bei 2.64 ppm (hellgrün) zeigt. Eine Weiterreaktion des Dypnons wurde vermutlich aufgrund seiner Unlöslichkeit in Alkoholen unterbunden.^[180]

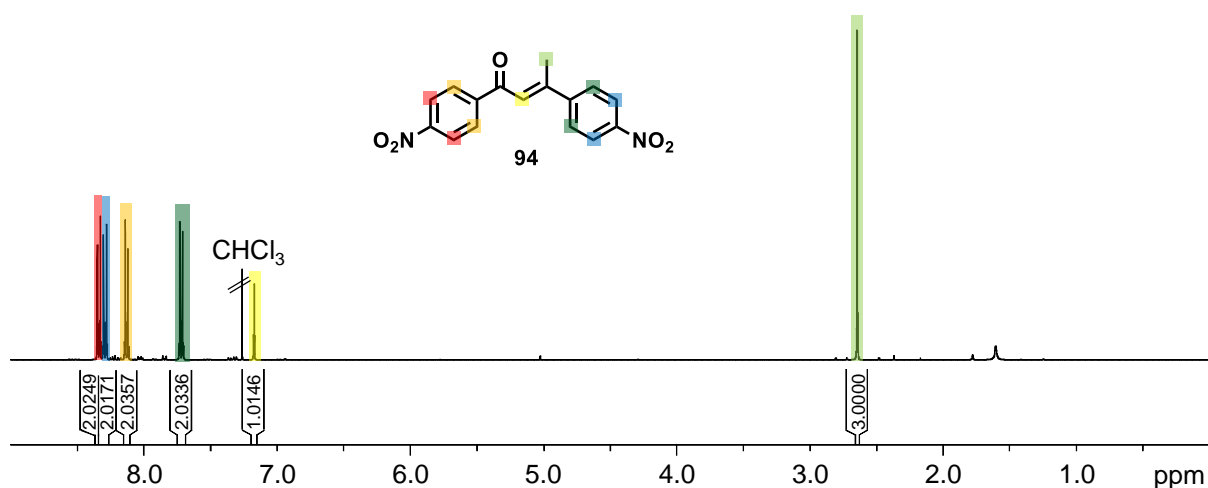
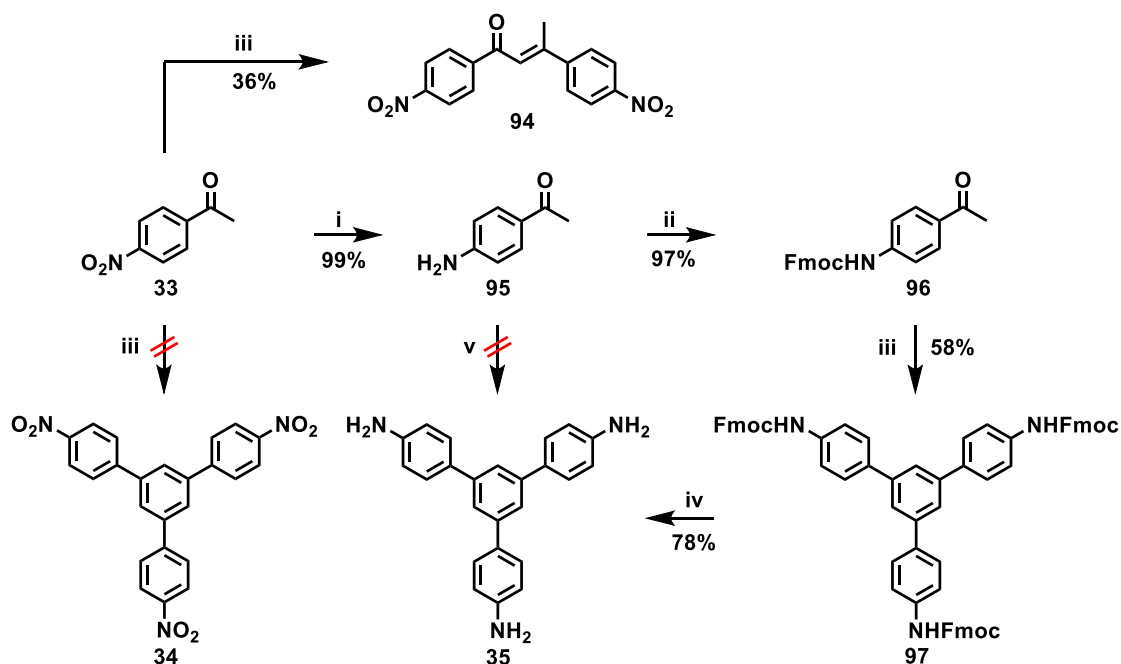


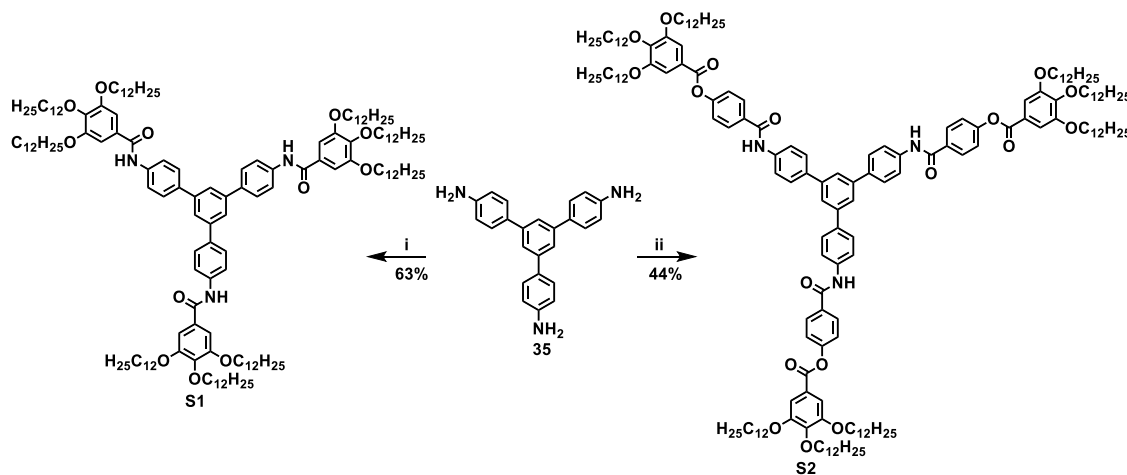
Abbildung 27. ¹H-NMR-Spektrum des Dypnons **94**.

In der Literatur ist auch die durch 4-Toluolsulfonsäure katalysierte Cyclotrimerisierung von 4-Aminoacetophenon (**95**) beschrieben, allerdings sind die Ausbeuten dabei nur moderat.^[181,182] Daher wurde zunächst die Nitrogruppe der Ausgangsverbindung **33** mit Eisen in stark saurem Milieu reduziert, wobei 4-Aminoacetophenon (**95**) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert wurde. Beim anschließenden Erhitzen in einem lösungsmittelfreien Gemisch mit 4-Toluolsulfonsäure wurde dünnschichtchromatographisch jedoch die Bildung zahlreicher Nebenprodukte beobachtet. Eine Identifizierung und Isolierung des gewünschten Aromaten **35** war daher nicht möglich. Aufgrund der freien Aminofunktion könnten zum einen Oxidationsprozesse eine Rolle spielen, zum anderen stellt sie ein potentielles Nucleophil dar. Durch Maskierung mit der säurestabilen Fmoc-Gruppe wurde das Amin **95** in Verbindung **96** überführt. Hier blockieren die elektronenziehenden Carbamatgruppen das Stickstoff-Nucleophil und verringern gleichzeitig die Oxidationsempfindlichkeit. Die Kondensation von **96** zur C₃-symmetrischen Schlüsselverbindung **97** unter vergleichsweise milden Bedingungen (SOCl₂/EtOH) verlief in zufriedenstellender Ausbeute von 58%. Die abschließende Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppen mit Piperidin in DMF führte zum Triamin **35**.^[183]



Scheme 12. Synthese der Kerneinheit **35**. (i) Fe, HCl, EtOH, Δ ; (ii) Fmoc-Cl, NaHCO₃, Dioxan/H₂O, RT; (iii) SOCl₂, EtOH, Δ ; (iv) Piperidin, DMF, RT; (v) TosOH, 145 °C.

Dieses wurde für die Darstellung der Sternverbindungen **S1** und **S2** durch Amidbildung mit den Oligobenzoaten **28c** bzw. **89** unter Steglich-Bedingungen eingesetzt (Schema 13). Die bekannte Verbindung **S1** wurde dabei im Vergleich zur in der Literatur [96] beschriebenen Umsetzung von **35** mit dem entsprechenden Säurechlorid in etwas geringerer Ausbeute erhalten.



Scheme 13. Synthese der Amidsterne **S1** und **S2**. (i) **28c**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT; (ii) **89**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT.

Exemplarisch für die gelungene Synthese zeigt Abbildung 28 einen Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des großen Amidsterns **S2** im Bereich der aromatischen Protonen. Die vier Signalsätze für die beiden AA'BB'-Systeme des Kerns (blau bzw. grün) und des Benzoatarms (gelb bzw. violett) konnten anhand zweidimensionaler Spektren (COSY, HSQC, HMBC) eindeutig zugeordnet werden. Einer davon überlagert mit dem Singulett der amidischen Protonen

bei 7.99 ppm (magenta), ein anderer mit dem Singulett bei 7.78 ppm (rot), welches den Protonen am zentralen Benzolring zugeordnet werden kann. Ein drittes Singulett ist bei 7.42 ppm (braun) für die Protonen der Kopfgruppe zu beobachten.

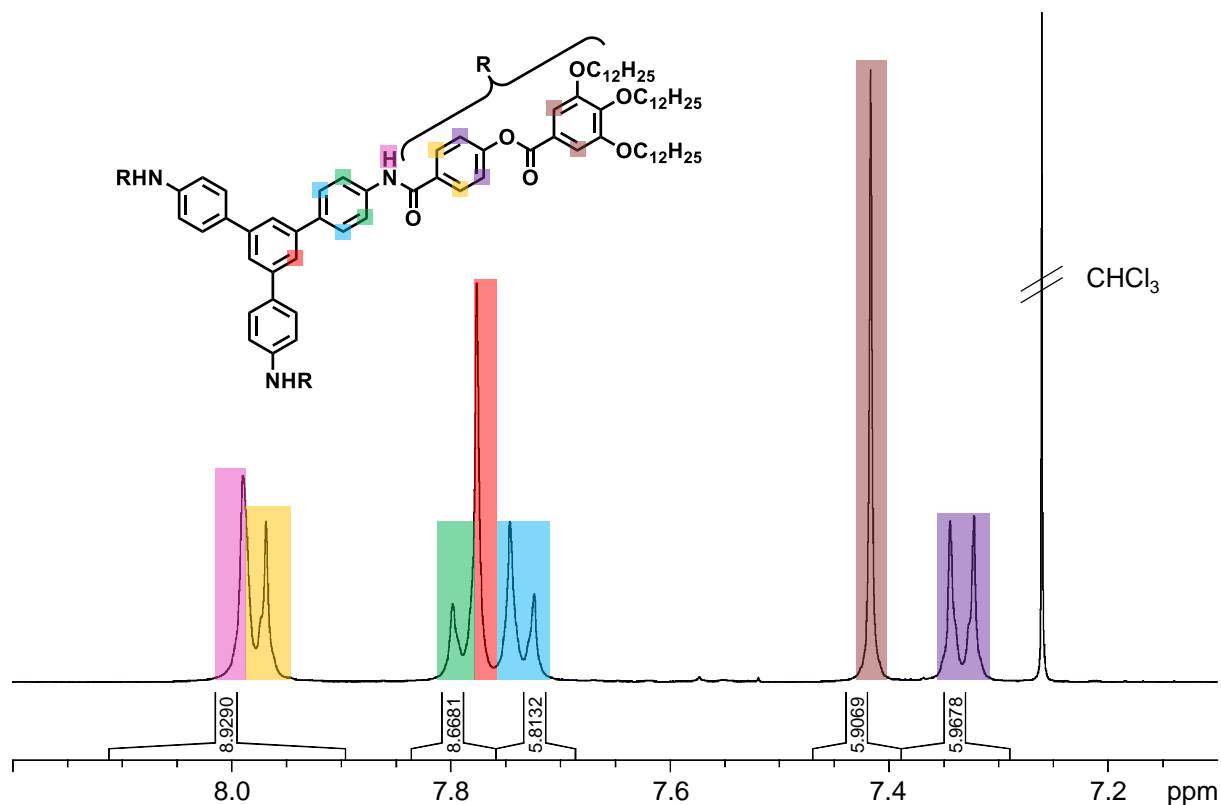


Abbildung 28. Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Amidsterns **S2**. Das Protonensignal des zentralen Benzolrings (rot) überlagert mit dem Signal des AA'BB'-Systems der benachbarten Phenylringe (grün). Das Signal des AA'BB'-Systems der Benzoateinheit (gelb) wird durch das Singulett der amidischen Protonen (pink) überlagert.

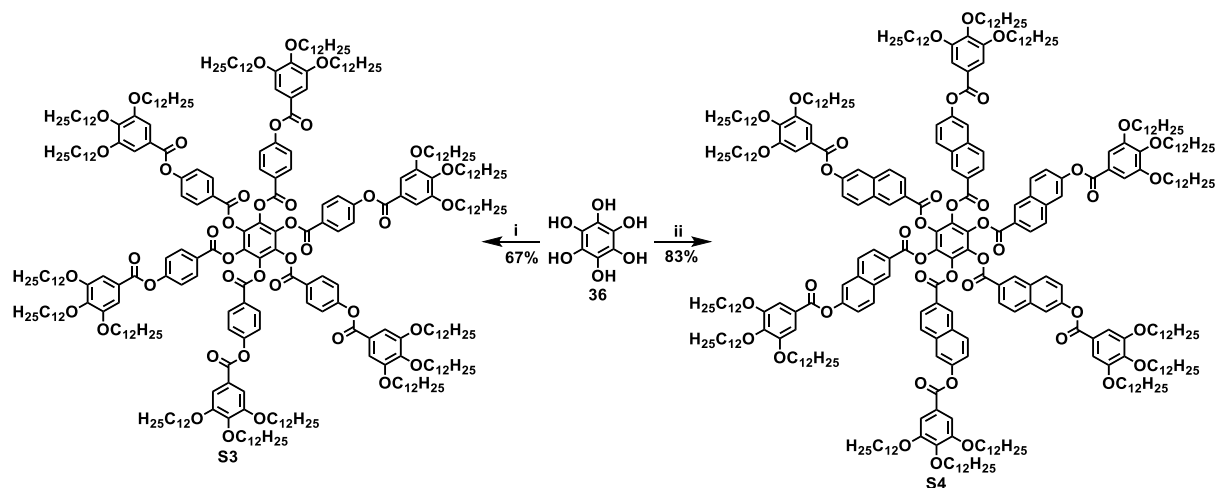
6.1.4 Synthese hexasubstituierter Benzole

Im Fokus dieser Arbeit steht die anspruchsvolle Synthese von alternierend, hexasubstituierten Mesogenen mit unterschiedlichen Armen. Für einen gezielten Aufbau dieser C₃-symmetrischen Verbindungen muss bei der Darstellung der Kerne also die Möglichkeit zur orthogonalen Funktionalisierung der alternierenden Arme in den weiteren Syntheseschritten berücksichtigt werden.

6.1.4.1 Semiflexible Oligobenzoatsterne des Hexahydroxybenzols (**36**)

Einen Beleg, dass nucleophile Gruppen direkt am Zentrum hexasubstituierter Benzole trotz hohen sterischen Anspruchs umgesetzt werden können, liefert die sechsfache Veresterung von Hexahydroxybenzol (**36**), welches gemäß Literatur [143] aus 2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzoquinon dargestellt werden kann und im Arbeitskreis bereits vorhanden war. Dies ermöglichte die Synthese der Verbindungen **S3** sowie **S4** in guten Ausbeuten (Schema 14). Die

Reaktionszeiten betragen zwar mehrere Tage, jedoch wurde auf die vollständige Umsetzung aller Hydroxygruppen geachtet, da eine Abtrennung von nur fünffach verestertem Edukt nicht ohne Weiteres möglich ist. Der Nachweis erfolgte dabei mittels Massenspektrometrie (MALDI), bei der ausschließlich ein Signal für das jeweilige Produkt zu beobachten ist und demnach auch keine Esterspaltung stattfindet (Abbildung 29).



Schema 14. Veresterung von Hexahydroxybenzol (**36**) zu den Sternverbindungen **S3** und **S4**. (i) **89**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT; (ii) **90**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT.

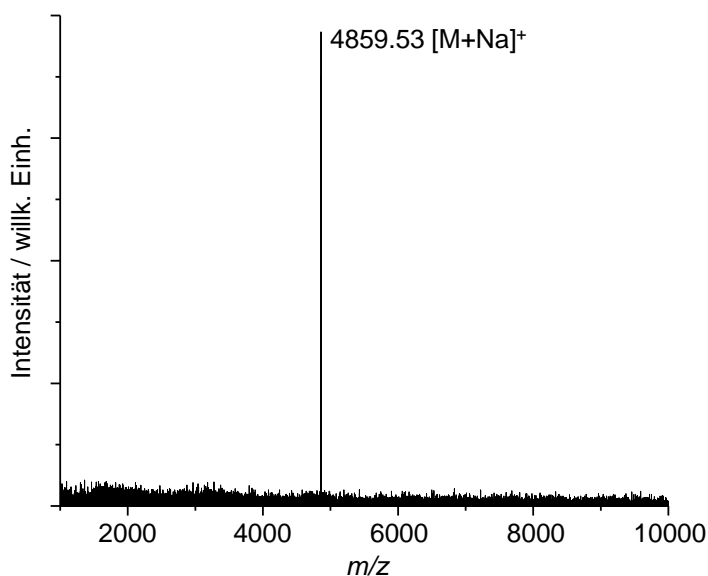


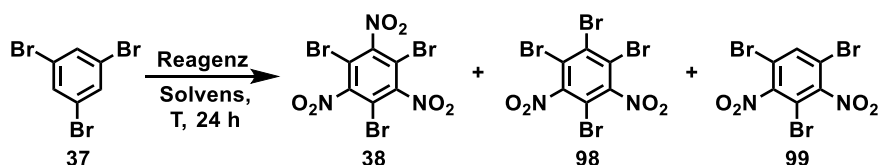
Abbildung 29. MALDI-Spektrum der Sternverbindung **S3**, gemessen mit positiver Spannungspolarität.

6.1.4.2 Hexasubstituierte Benzole auf Basis von 1,3,5-Triamino-2,4,6-triarylkernen

Um die Sternverbindungen **S5-S7** zu synthetisieren, sollte zur Darstellung der Kernbausteine zunächst 1,3,5-Tribrombenzol (**37**) in Anlehnung an Literatur [147] mit KNO₃ in konzentrierter H₂SO₄ vollständig nitriert werden (Tabelle 1, Versuch 1). Hierbei wurde aus unbekanntem Gründen jedoch nicht das gewünschte Produkt **38** gebildet, sondern der vierfach bromierte Aromat **98** sowie durch unvollständige Nitrierung die Verbindung **99** erhalten. Aufgrund der

geringen Löslichkeit des Produktgemisches war die Trennung der Komponenten nur in geringen Anteilen möglich. Außerdem zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur **99** ein Protonensignal, so dass kein genaues Produktverhältnis angegeben werden kann. Die Identifizierung der verschiedenen Verbindungen erfolgte über $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren und einen Vergleich der Schmelzpunkte mit literaturbekannten Werten.^[147,184] Unter gleichzeitiger Zuhilfenahme der Dünnschichtchromatographie konnte so zumindest eine qualitative Aussage über die Produktverhältnisse getroffen werden. Demnach war in Versuch 1 Verbindung **99** das Hauptprodukt und **98** das Nebenprodukt. Während die Bildung von **99** durch den Verzicht auf einen SO_3 -Überschuss begünstigt sein könnte, wurde auf die bevorzugte Entstehung von **98** ab Temperaturen von $130\text{ }^\circ\text{C}$ bereits in früheren Arbeiten verwiesen.^[184] In den weiteren Versuchen 2-4 wurde jeweils das gewünschte Produkt **38** erhalten, wobei sich die Verwendung von rauchender HNO_3 anstelle von KNO_3 als entscheidend für eine gute Ausbeute sowie die Reduzierung des Anteils der Verbindungen **98** und **99** herausstellte (Versuch 4).^[185]

Tabelle 1. Versuche zur Nitrierung von 1,3,5-Tribrombenzol (**37**).

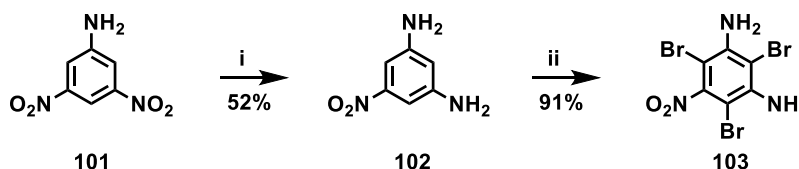


Versuch	Reagenz [Äq.]	Solvens	T [$^\circ\text{C}$]
1	KNO_3 [8.0]	H_2SO_4 (konz.)	135
2	KNO_3 [8.0]	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ (20%)	120
3	KNO_3 [8.0]	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ (30%)	125
4	HNO_3 (100%)	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ (20%)	120

Im nächsten Schritt sollte Verbindung **38** in Suzuki-Kupplungen mit Phenylboronsäure umgesetzt werden. Jedoch konnten in mehreren Testversuchen keine Substanzen isoliert werden, welche auf eine erfolgreiche Kupplung schließen lassen. Einzig durch Homokupplung der Boronsäure entstandenes Biphenyl konnte identifiziert werden. In der Literatur sind auch einige Varianten zur Kupplung von chlorierten Aromaten beschrieben.^[186] Diese eignen sich insbesondere bei elektronenarmen Aromaten, da die C-Cl-Bindung dann stark genug für eine oxidative Addition an den Katalysator aktiviert ist. Daher wurde entsprechend einer Literaturvorschrift 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol (**100**) synthetisiert.^[184] Bei der Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure konnte allerdings ebenfalls nur die Bildung von Biphenyl nachgewiesen werden. Zierer *et al.* berichten über die Umsetzung von **100** in einer Kupfer-vermittelten Ullmann-Kupplung mit Iodbenzol.^[187] Auf diese Weise konnte 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triphenylbenzol (**40**) auch in der vorliegenden Arbeit in guter Ausbeute von 60% erhalten werden. Die

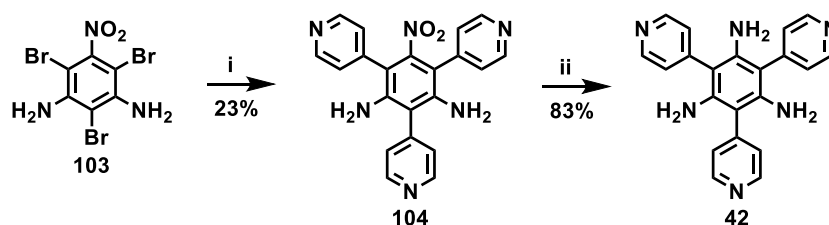
Nitrogruppen von **40** konnten jedoch mit verschiedenen allgemein bewährten Reduktionsmitteln (Fe/HCl , SnCl_2 , H_2/Pd , LiAlH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nicht in Aminofunktionen umgewandelt werden.^[150,151]

Aufgrund der Schwierigkeiten bei jedem Reaktionsschritt in der von 1,3,5-Tribrombenzol (**37**) ausgehenden Synthese wurde 3,5-Dinitroanilin (**101**) als Edukt für eine alternative Strategie gewählt (Schema 15). Um die Bromierung zu erleichtern, musste die Elektronendichte im aromatischen Ring erhöht werden. In der Literatur ist eine Methode beschrieben, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Hydrazinhydrat und von der Temperatur die selektive Reduktion von ein, zwei oder drei Nitrogruppen zulässt.^[188] Mit den Bedingungen für die Reduktion einer Nitrogruppe konnte 3,5-Diaminonitrobenzol (**102**) in einer Ausbeute von 52% neben 45% reisolierbarem Edukt **101** erhalten werden. Die weitere Zugabe von Hydrazinhydrat nach einem Tag bewirkte keine Steigerung des Umsatzes. Verbindung **102** wurde in Anlehnung an Literatur [189] in ausgezeichneter Ausbeute von 91% dreifach bromiert.



Schema 15. Synthese von **103** ausgehend von 3,5-Dinitroanilin (**101**). (i) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Aktivkohle, MeOH , RT; (ii) Br_2 , H_2O , konz. HCl , AcOH , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

In Suzuki-Kupplungen des Aromaten **103** mit Phenylboronsäure wurde eine Verbindung isoliert, deren genaue Struktur jedoch auch mittels zweidimensionaler NMR-Techniken nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Umsetzung von **103** mit 4-Pyridylboronsäure in Anlehnung an Literatur [190] entstand hingegen das Produkt der Dreifachkupplung **104** (Schema 16). Die darauffolgende Reduktion mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu 1,3,5-Triamino-2,4,6-tris(4-pyridyl)benzol (**42**) verlief mit einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen zwar langsam, jedoch wurde das gewünschte Produkt in einer guten Ausbeute von 83% isoliert. Da im Gegensatz zu 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triphenylbenzol (**40**) hier die Reduktion einer Nitrofunktion möglich ist, sind vermutlich nicht sterische, sondern stereoelektronische Faktoren für den Reaktionsverlauf entscheidend. Die erfolgreiche Synthese des Kernbausteins **42** wurde durch NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Signale für jeweils sechs Protonen (Abbildung 30). Hierbei weist das Singulett bei 3.32 ppm, das sich den Aminogruppen zuordnen lässt, eine für diese Funktionalität typische Breite auf (rot markiert). Die beiden Signalsätze im aromatischen Bereich gehören zu den AA'BB'-Systemen der Pyridylringe (blau bzw. grün). Durch den -I-Effekt des Pyridylstickstoffs sind die *ortho*-Protonen (grün) stärker entschirmt und besitzen daher eine höhere chemische Verschiebung als diejenigen in *meta*-Position.



Schema 16. Synthese von **42** durch Suzuki-Kupplung von **103** und anschließende Reduktion der Nitrogruppe. (i) 4-Pyridylboronsäure, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Na₂CO₃, DMF, H₂O, 100 °C; (ii) SnCl₂ · 2 H₂O, EtOAc, Δ.

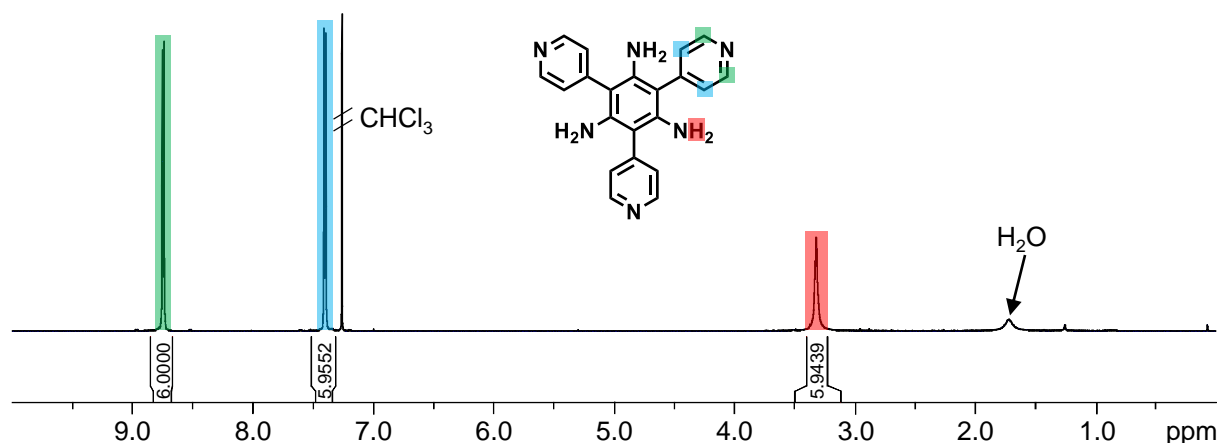
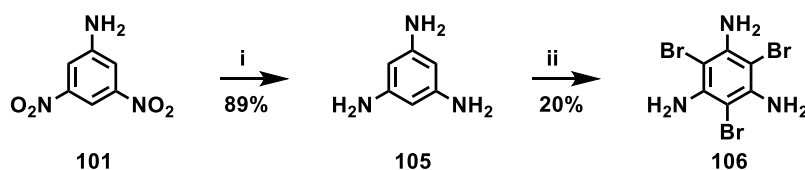


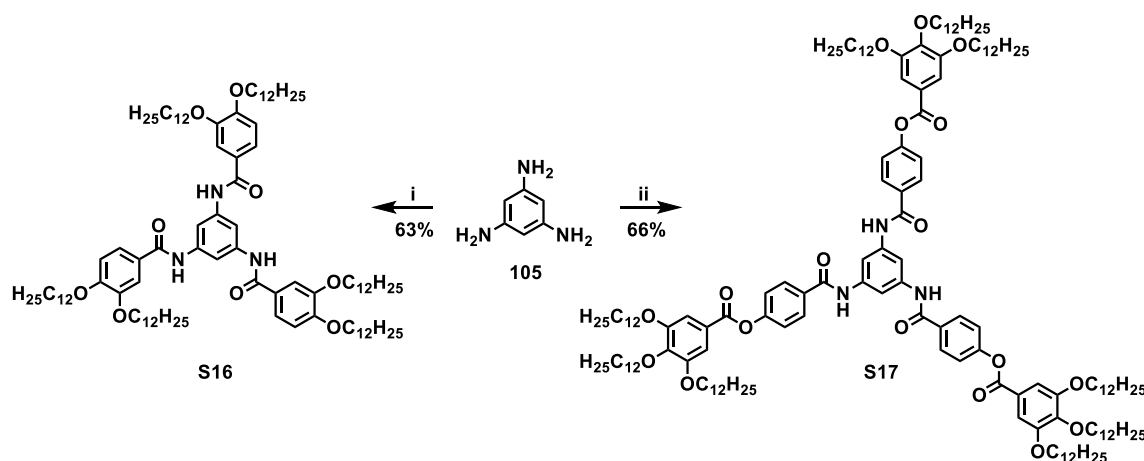
Abbildung 30. ¹H-NMR-Spektrum der Kerneinheit **42**.

Der Kerbaustein **42** sollte durch Amidbildung mit Carbonsäuren in die sternförmigen Zielmoleküle überführt werden. Unter Steglich-Bedingungen (DCC, DPTS, CH₂Cl₂) fand jedoch keine Reaktion mit den Säurederivaten **28c** und **89** statt, wobei neben dem Edukt nur das entsprechende Säureanhydrid isoliert wurde. Vermutlich wird die Amidbildung aufgrund der sterischen Hinderung durch die Pyridylringe verhindert. Die hexasubstituierten Benzole **103** sowie **106**, das wie in Schema 17 gezeigt dargestellt wurde, konnten ebenfalls nicht in Amide überführt werden, was belegt, dass die Amidbildung an sterisch überfrachteten Benzolkernen nicht möglich ist.



Schema 17. Synthese von 2,4,6-Tribrom-1,3,5-triaminobenzol (**106**) aus **101**. (i) H₂, Pd/C, THF, RT; (ii) Br₂, H₂O, konz. HCl, AcOH, 0 °C → RT.

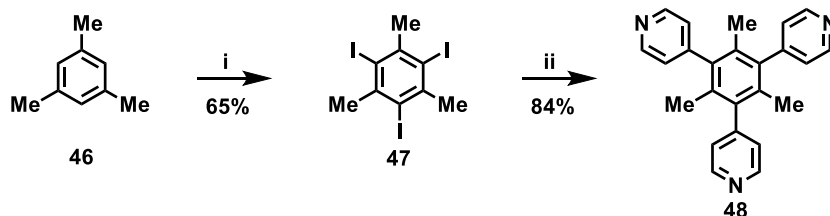
Um dies zu bestätigen, wurde 1,3,5-Triaminobenzol (**105**) unter denselben Reaktionsbedingungen sowohl mit der Kopfgruppe **28b** als auch dem Benzoatarm **89** umgesetzt. Dabei wurde das Edukt jeweils in guter Ausbeute in die Amidsterne **S16** bzw. **S17** überführt (Schema 18).



Schema 18. Synthese von **S16** und **S17** durch Amidierung von 1,3,5-Triaminobenzol (**105**). (i) **28b**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , RT; (ii) **89**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , RT.

6.1.4.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzolen

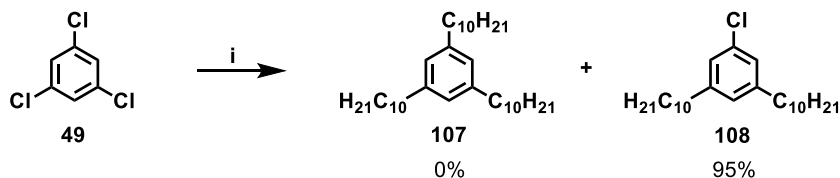
Zur Untersuchung eines *exo*-Bindungsprozesses von Carbonsäuren sollte als Kernbaustein ein 1,3,5-Trispyridylbenzol ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten synthetisiert werden. Als einfachster Vertreter dieser Verbindungen wurde 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzol (**45**) durch dreifache Suzuki-Kupplung in Anlehnung an Literatur [152] dargestellt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnte Verbindung **47**, welche gemäß Literatur [153] durch dreifache Iodierung von Mesitylen (**46**) erhalten wurde, in 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(4-pyridyl)benzol (**48**) überführt werden (Schema 19).



Schema 19. Zweistufige Synthese von **48** ausgehend von Mesitylen (**46**). (i) I_2 , H_5IO_6 , H_2SO_4 , AcOH, H_2O , 90°C ; (ii) 4-Pyridylboronsäure, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , K_2CO_3 , DMF, 90°C .

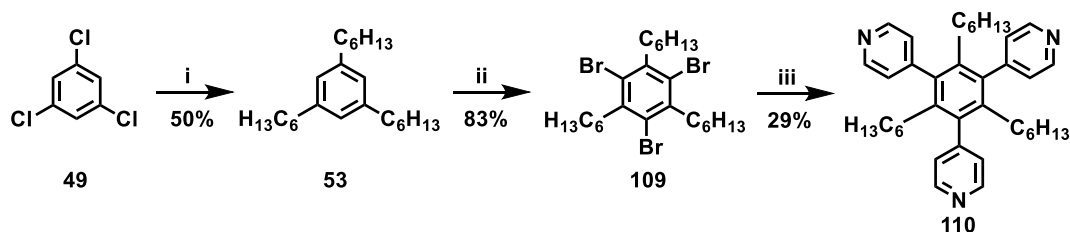
Die Verbindungen **45** und **48** schmelzen bei sehr hohen Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) unter Zersetzung. Darüber hinaus bildet das unsubstituierte Trispyridylbenzol **45** vermutlich infolge seiner starken Kristallisationsneigung auch keine Wasserstoffbrückenkomplexe mit Carbonsäuren, während für Wirt-Gast-Mischungen von **48** nur bei hohen Temperaturen ($> 250^\circ\text{C}$) anhand von homogenen Texturen unter dem Polarisationsmikroskop auf eine Komplexierung geschlossen werden konnte. Zudem besitzen beide Wirtverbindungen eine geringe Löslichkeit, was eine Bestimmung von Bindungskonstanten im Rahmen von NMR-Titrationen nicht zulässt. Daher war es das Ziel, durch Modifizierung der Alkylreste die Übergangstemperaturen zu senken und die Löslichkeit zu erhöhen. Dies sollte in erster Linie durch die Verlängerung der Alkylketten möglich sein. Für die Synthese der C_3 -symmetrischen

Exorezeptoren mit drei Alkylketten wurde im ersten Schritt zunächst die von Fürstner *et al.* entwickelte Kupplung von Organomagnesiumverbindungen unter Eisenacetylacetonat-Katalyse auf die Reaktion von 1,3,5-Trichlorbenzol (**49**) mit kommerziell erhältlicher Decylmagnesiumbromid-Lösung angewendet (Schema 20).^[154,155] Dabei wurden jedoch selektiv nur zwei der drei Chlorsubstituenten gekuppelt, wodurch der Aromat **108** entstand.



Schema 20. Chlor-Alkyl-Austausch an 1,3,5-Trichlorbenzol (**49**). (i) $C_{10}H_{21}MgBr$ (1.0 M in Hexan), $Fe(acac)_3$, THF/NMP (4:1).

Die Methode von Tamborski^[156] unter Nickelkatalyse hingegen lieferte für die Reaktion mit einem Hexylgrignard gemäß Estep *et al.*^[157] 1,3,5-Trihexylbenzol (**53**), wobei die Verwendung von frisch hergestelltem Grignardreagenz im Vergleich zur kommerziell in Hexan erhältlichen Lösung die Durchführung in reinem Diethylether erlaubt (Schema 21). Dies erwies sich als entscheidend für eine Ausbeutesteigerung von 24% auf 50%. Anschließend wurden die restlichen Wasserstoffatome am Kern in einer elektrophilen aromatischen Substitution unter Bildung der Verbindung **109** durch Bromsubstituenten ersetzt. Bei der abschließenden Suzuki-Kupplung wurde das Trispyridylbenzol **110** in einer Ausbeute von 31% isoliert. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde in diesem Fall verzichtet.

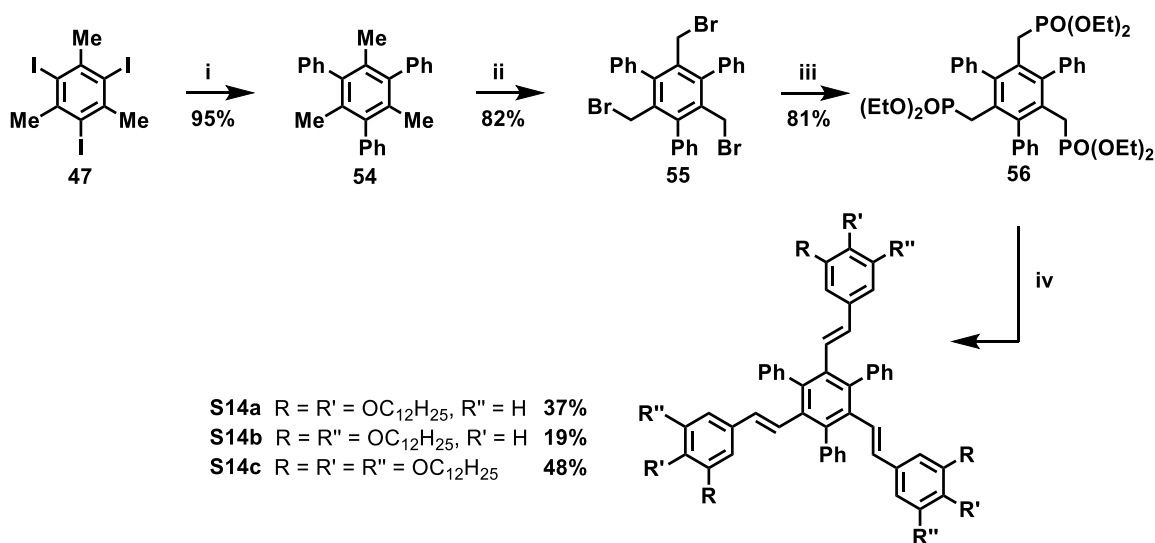


Schema 21. Synthese von 2,4,6-Trihexyl-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (**110**). (i) Mg, $C_6H_{13}Br$, $Ni(dppp)Cl_2$, Et_2O , Δ ; (ii) Fe, Br_2 , RT; (iii) 4-Pyridylboronsäure, $Pd(OAc)_2$, PPh_3 , K_2CO_3 , DMF, 90 °C.

6.1.4.4 Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylenvinylen)-Armen

1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol (**47**), das bei der Darstellung des Exorezeptors **48** (vgl. Abschnitt 6.1.4.3) durch dreifache Kerniodierung von Mesitylen (**46**) erhalten wurde, diente ebenfalls als Ausgangsstoff für die Synthese der sternförmigen Verbindungen mit Oligo(phenylenvinylen)-Armen. Die Einführung von Arylsubstituenten wurde anhand von Phenylringen als einfachstem Vertreter erprobt (Schema 22). Hierzu wurde **47** in Anlehnung an Literatur [191] in einer Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure zum Aromaten **54** umgesetzt, wobei neben der hervorragenden Ausbeute von 95% ein weiterer Vorteil in der schnellen und kostengünstigen Aufreinigung des Produkts durch Umkristallisation aus EtOAc liegt. Daher stellt

diese Methode eine sehr gute Alternative zu den bislang bekannten Synthesen von **54** durch Ringtransformation eines Pyryliumsalzes oder durch Palladium-katalysierte Cyclotrimerisierung von 1-Phenyl-1-propin dar.^[192,193] Die anschließende Bromierung der benzylichen Methylgruppen durch radikalische Kettenreaktion mit NBS lieferte den Aromaten **55** in guter Ausbeute von 82%. Durch Arbuzov-Reaktion in P(OEt)₃ wurde dieser in das Trisphosphonat **56** überführt, welches somit als Kerneinheit für die Umsetzung mit Aldehyd-funktionalisierten Armbausteinen in Wittig-Horner-Reaktionen zur Verfügung stand. Durch entsprechende Reaktion mit den Kopfgruppen **78b-d** konnte die Synthese der kleinsten Zielverbindungen **S14a-c** erfolgreich abgeschlossen werden.



Schema 22. Synthese der Sternverbindungen **S14a-c**. (i) PhB(OH)₂, Pd(OAc)₂, PPh₃, K₂CO₃, Dioxan, Δ; (ii) NBS, DBPO, CCl₄, Δ; (iii) P(OEt)₃, 130 °C; (iv) **78b-d**, KO^tBu, THF, 0 °C → RT.

Die stilbenoiden Sternverbindungen **S14a-c** ließen sich mittels NMR-Spektroskopie eindeutig identifizieren, wobei die Charakterisierung auch hier massenspektrometrisch untermauert wurde. Exemplarisch ist in Abbildung 31 ein Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **S14c** mit einer Zuordnung der Signale gezeigt. Alle Protonensignale der Phenylringe überlagern sich gegenseitig in einem Bereich zwischen 7.27-7.43 ppm (gelb markiert). Das Singulett bei 5.88 ppm kann den Protonen der Kopfgruppen zugewiesen werden (rot). Desweiteren finden sich zwei Dupletts für die olefinischen Protonen (blau bzw. grün) mit einer Kopplungskonstante von 16.6 Hz, was die *E*-Konfiguration der Doppelbindungen belegt. Zudem sind diese Signale, vor allem das des äußeren Protons (blau), im Vergleich zur Stammverbindung ohne Phenylgruppen stark hochfeldverschoben.^[99] Dies lässt auf eine Rotation der Phenyleinheiten aus der Molekülebene und einen damit einhergehenden Anisotropieeffekt auf die Protonen der Doppelbindung schließen. An späterer Stelle in diesem Kapitel wird dieser Effekt im Bezug auf die stilbenoiden hexasubstituierten Benzole genauer besprochen.

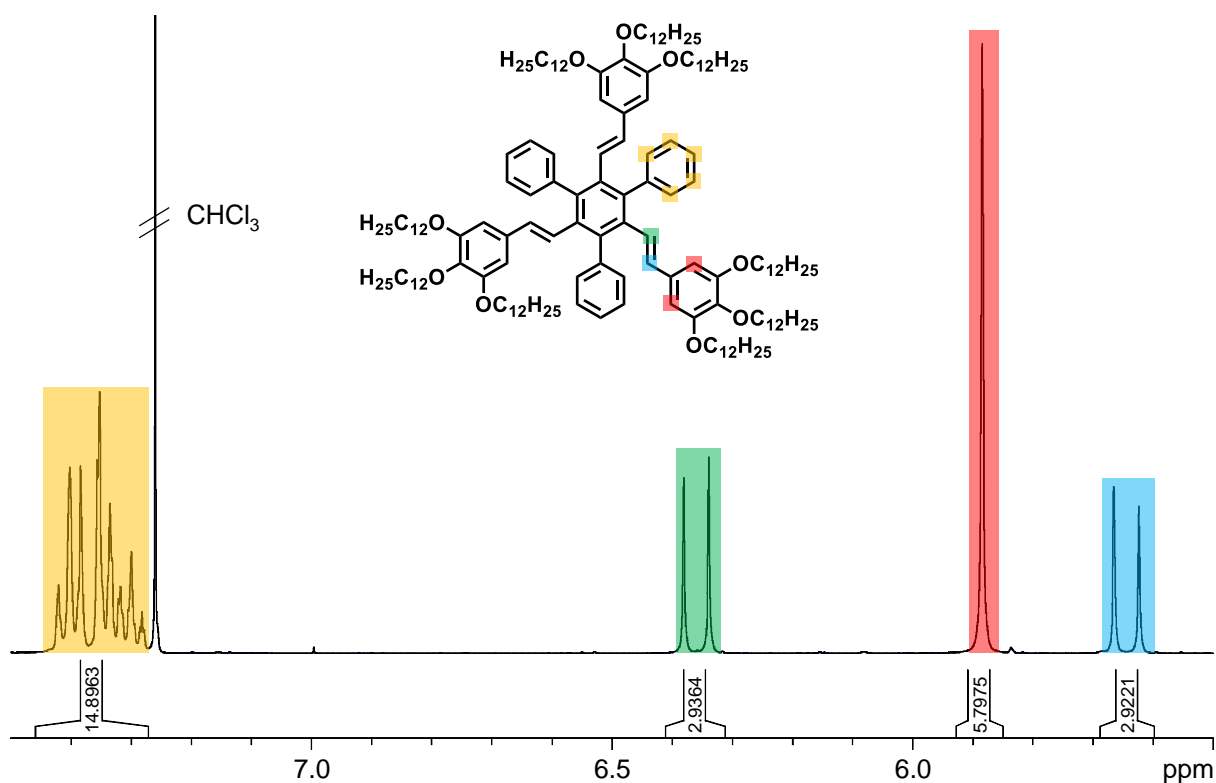
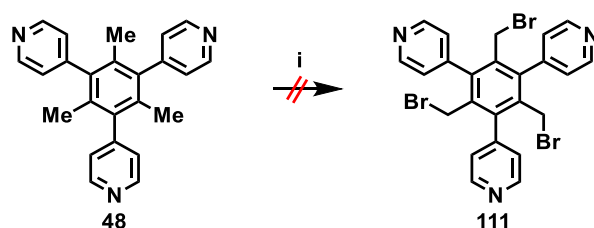


Abbildung 31. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Sternverbindung **S14c**.

Um Gäste über Wasserstoffbrückenbindungen in Freiräume zwischen den Oligo(phenylenvinyl)-Armen einzulagern, bedarf es zum einen des Einbaus von Pyridylringen anstelle der Phenylsubstituenten, zum anderen aber auch der Verlängerung der stilbenoiden Armeinheiten. Daher sollte der Aromat **111** durch radikalische Bromierung der Methylgruppen des Kernbausteins **48**, welcher im Zuge der Synthese von *exo*-Rezeptoren (vgl. Abschnitt 6.1.4.3) erhalten wurde, dargestellt werden (Schema 23). Die Isolierung eines, in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffes deutet jedoch auf die Bildung von Oligomeren oder Polymeren hin, welche möglicherweise durch Alkylierung der Pyridylstickstoffe schon unter den „sauerer“ Bedingungen der Bromierung entstehen.



Schema 23. Versuchte Synthese von **111**. (i) NBS, DBPO, CCl_4 , Δ .

Daher wurde in einer anderen konvergenten Syntheseroute versucht, erst die Oligo(phenylenvinyl)-Arme aufzubauen und dann die Pyridylringe einzuführen. Hierzu wurde zunächst die dreifache Kernbromierung von Mesitylen (**46**) zu 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol (**62**) in einer lösungsmittelfreien Reaktion gemäß Literatur [159] durchgeführt. Selbige Autoren beschreiben auch die Seitenkettenbromierung von **62** unter Bildung von Verbindung **63** durch radikalische Substitution mit Br_2 in CH_2Cl_2 .^[159] Bei analoger Durchführung wurden

überraschenderweise aber auch die nicht vollständig umgesetzten Nebenprodukte **112** und **113** gefunden (Tabelle 2, Versuch 1). Abbildung 32 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemischs. Mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle konnte weder bei weiterer Zugabe von Brom noch bei erneuter Verwendung des isolierten Produktgemischs unter identischen Bedingungen ein Reaktionsfortschritt festgestellt werden. Aufgrund der ähnlichen Größe und Polarität der Komponenten gestaltete sich die chromatographische Aufreinigung sehr aufwendig, weshalb auf eine Isolierung der Einzelkomponenten verzichtet wurde. Das Gemisch wurde stattdessen direkt mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ zu den stärker polaren und daher leichter trennbaren Phosphonaten **64** und **114** umgesetzt (Schema 24). Diese ließen sich mittels Säulenchromatographie einfach isolieren. Für die radikalische Bromierung wird häufig auch das im Vergleich zu elementarem Brom weniger problematische NBS verwendet, allerdings dient bei diesen Reaktionen häufig CCl_4 als Lösungsmittel. Dieses wird aus Umweltschutzgründen mittlerweile kaum noch verwendet und war zum entsprechenden Zeitpunkt nicht verfügbar. Jedoch findet man in der Literatur auch Beispiele für die radikalische Bromierung mit NBS in CHCl_3 .^[194] Diese Variante erwies sich auch bei der Synthese von **63** als sehr erfolgreich (Versuch 2). Im Vergleich zu Versuch 1 konnte durch erneute Zugabe von NBS ein Reaktionsfortschritt bis zur Bromierung aller Methylgruppen und damit die selektive Bildung von **63** bewirkt werden. Auch die denkbare Entstehung von Benzal bromiden blieb vermutlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs aus.

Tabelle 2. Versuche zur radikalischen Bromierung der Methylgruppen von **62**.

Reaction scheme: **62** $\xrightarrow[\text{Solvens, T}]{\text{Reagenz, hv}}$ **63** + **112** + **113**

Versuch	Reagenz [Äq.]	Solvens	T [°C]	63 [%]	112 [%]	113 [%]
1	Br_2 [3.80]	CH_2Cl_2	60	52 ^[a]	23 ^[a]	< 1 ^[a]
2	NBS [4.50] / DBPO [0.03]	CHCl_3	75	91	-	-

[a] Die Ausbeuten wurden anhand der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum berechnet.

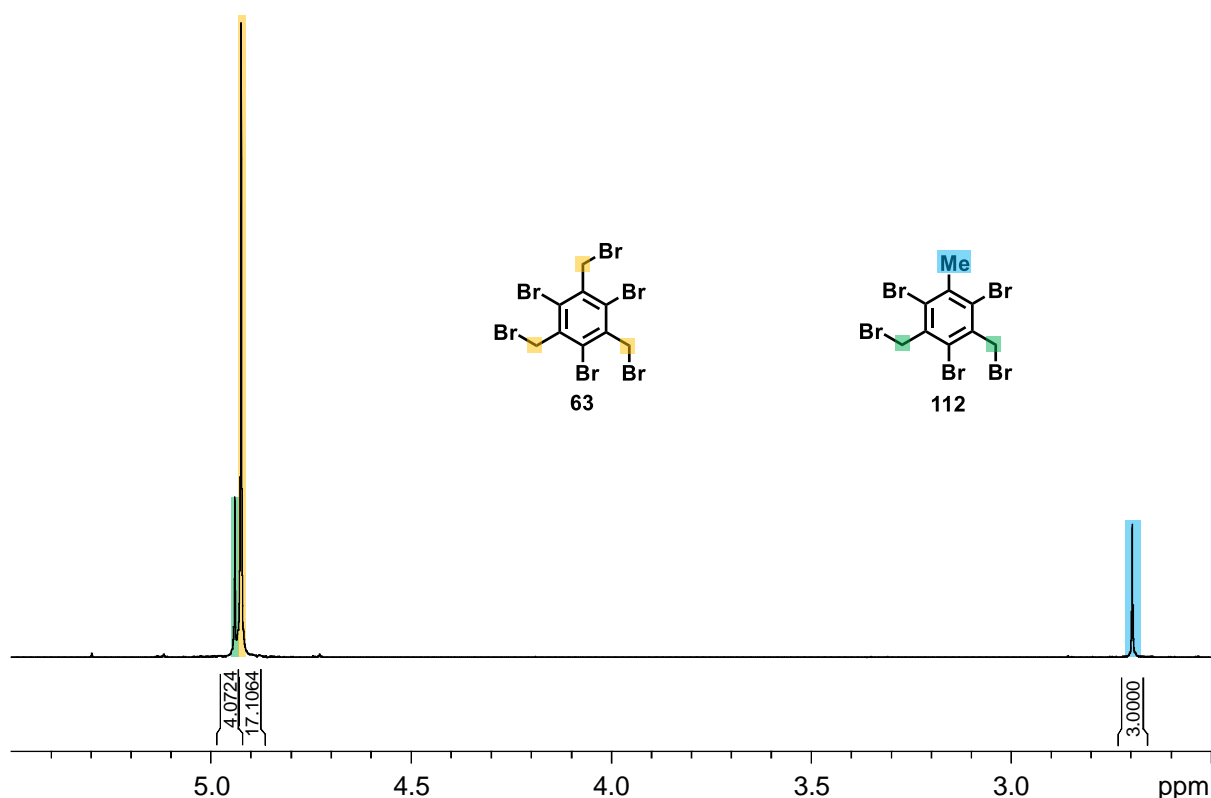
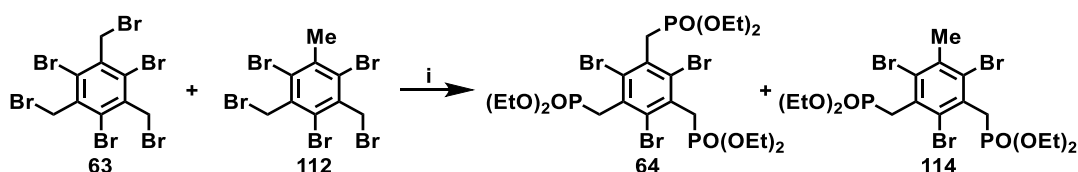
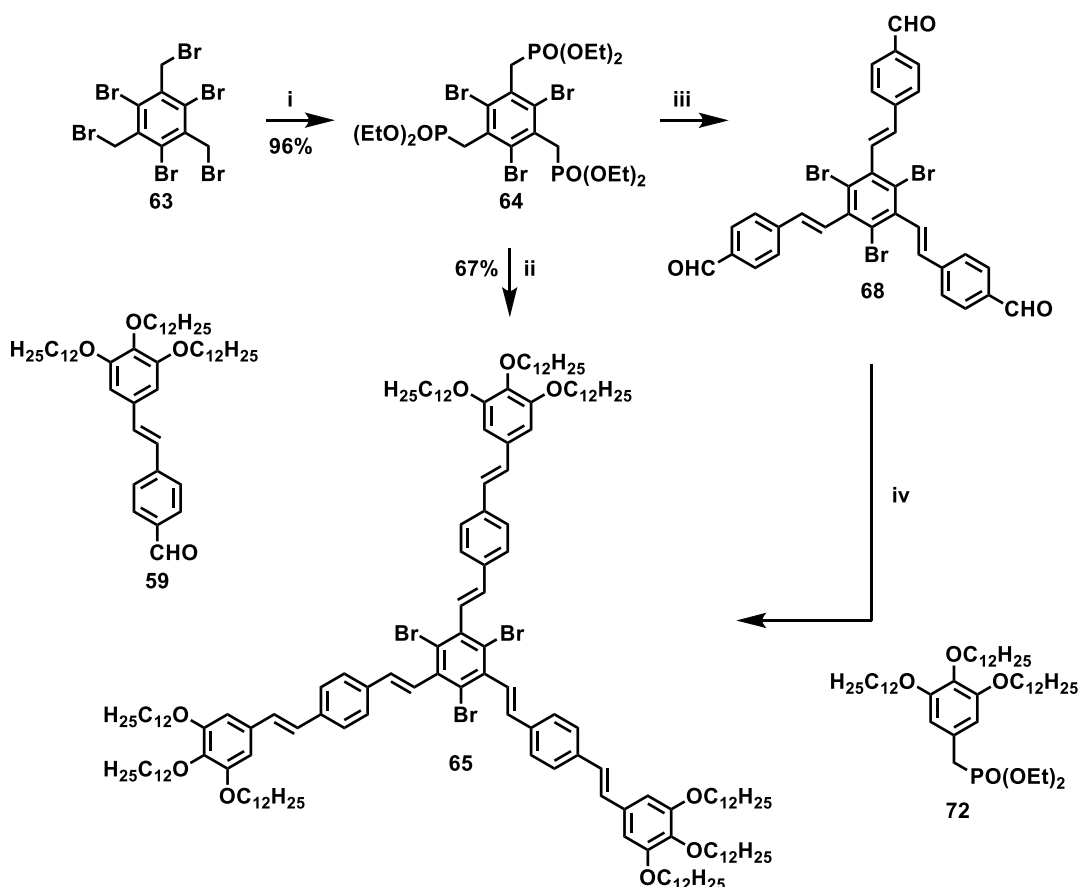


Abbildung 32. ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs der Seitenkettenbromierung von **62** mit Br_2 .



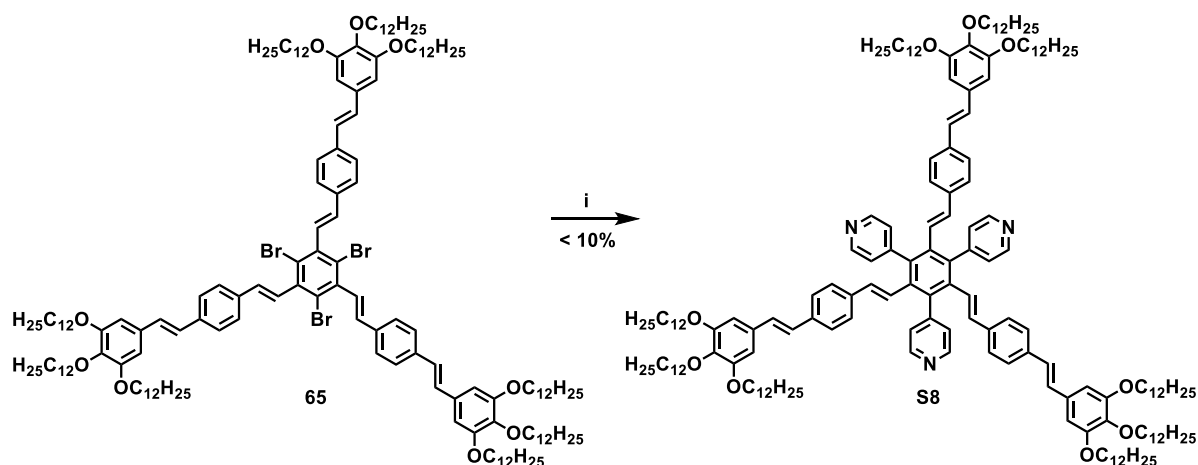
Schema 24. Umsetzung des Produktgemischs der radikalischen Bromierung mit Brom zu den entsprechenden Phosphonaten. (i) $\text{P}(\text{OEt})_3$, $140\text{ }^\circ\text{C}$.

Nach der Umwandlung von **63** zum ebenfalls literaturbekannten Trisphosphonat **64**^[195] im Zuge einer Arbuzov-Reaktion wurde durch anschließende Wittig-Horner-Reaktion mit dem Stilbenaldehyd **59** die Sternverbindung **65** erhalten (Schema 25). Hierbei enthielt das Produkt jedoch nicht entfernbare Verunreinigungen, deren Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten. Deshalb wurde eine divergente Synthesestrategie verfolgt, bei der zunächst der Trisaldehyd **68** durch Umsetzung von **64** mit Terephthalaldehyd(monodiethylacetal) und darauffolgender saurer Acetalspaltung gebildet wurde. Jedoch konnte auch für diese Verbindung keine vollständige Aufreinigung erzielt werden, da die geringe Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln keine Isolierung mittels Säulenchromatographie zuließ. Beim Versuch der Umkristallisation in EtOH kam es zur partiellen Umwandlung der Carbonyl- in Acetalfunktionen und damit zu einer Erhöhung der Zahl der Komponenten der Mischung, was das Reinigungsproblem verkomplizierte. Bei der Umsetzung des verunreinigten Trisaldehyds mit der Phosphonat-Kopfgruppe **72** und der anschließenden Reinigung konnte schließlich auch kein Produkt in ausreichender Reinheit isoliert werden.



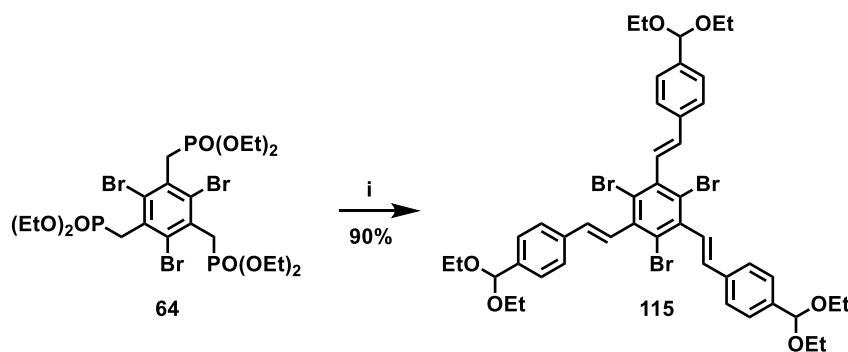
Schema 25. Synthese der Sternverbindung **65** über die konvergente und die divergente Route. (i) $P(OEt)_3$, $130\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) **59**, $KOtBu$, THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iii) Terephthalaldehydmono(diethylacetal), $KOtBu$, THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, dann 2 N HCl ; (iv) **72**, $KOtBu$, THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Dennoch wurde auch die Suzuki-Kupplung von **65** mit 4-Pyridylboronsäure durchgeführt, da die im Vergleich zum Edukt erhöhte Polarität der Sternverbindung **S8** eine erleichterte Aufreinigung erwarten ließ (Schema 26). Laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle waren nach dreitägiger Reaktionszeit allerdings mehrere Produkte entstanden, was auf die unvollständige Kupplung der Kohlenstoff-Brom-Bindungen schließen lässt. Aufgrund der langen Reaktionsdauer kann die Hydrodehalogenierung der bromierten Positionen als Nebenreaktion an Bedeutung gewinnen, wodurch eine Weiterreaktion verhindert wird. Obwohl bei der Dünnschichtchromatographie eine gute Trennung beobachtet wurde, konnte bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung keines der Produkte in ausreichender Reinheit isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Analytik der einzelnen Fraktionen lässt jedoch vermuten, dass die Ausbeute der Zielverbindung **S8** kleiner als 10% war. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine vollständige Umsetzung in diesem Fall durch eine hohe sterische Hinderung in der Nähe des Benzolkerns unterbunden wird.



Schema 26. Suzuki-Kupplung von **65** mit 4-Pyridylboronsäure. (i) 4-Pyridylboronsäure, Pd(OAc)₂, PPh₃, K₂CO₃, DMF, 90 °C.

Somit zeigt letztere Vorgehensweise, dass das Zielmolekül **S8** über konvergente Syntheserouten schwierig zugänglich ist. Daher wurde der von **64** ausgehende divergente Ansatz so variiert, dass das Trisacetal **115** nicht *in situ* hydrolysiert, sondern isoliert wurde (Schema 27). Dieses besitzt im Vergleich zum Trisaldehyd **68** deutliche Vorteile bezüglich der Löslichkeit und damit auch der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie. Obwohl mit dieser Methode laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle reines Produkt isoliert werden konnte, traten bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung in Deuteriochloroform und selbst in einem in *d*⁶-Benzol gemessenen ¹H-NMR-Spektrum Signale zwischen 9.8 und 10.1 ppm auf, welche sich durch die Entstehung eines Gemisches infolge der Spaltung einer oder mehrerer Acetalfunktionen aufgrund von Säurespuren erklären lassen. Da die Stabilität von Verbindung **115** nach der chromatographischen Isolierung nicht sicher gewährleistet werden konnte, wurde sie sofort in den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

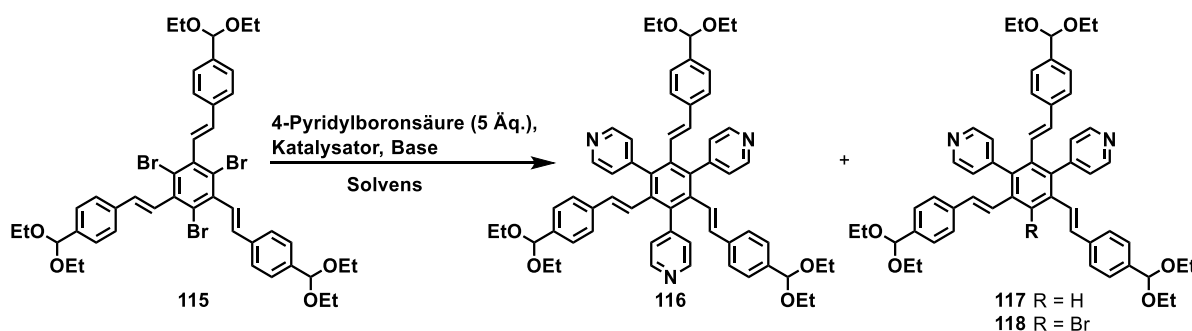


Schema 27. Synthese des Trisacetals **115** durch Wittig-Horner-Reaktion. (i) Terephthalaldehydmono(diethylacetal), KO^tBu, THF, 0 °C → RT.

In basischem Milieu hingegen sind Acetale generell stabil. Dies ist ein wichtiges Kriterium für die Umsetzung der Verbindung **115** in Suzuki-Reaktionen. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen, die schon bei der Synthese von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (**48**) erfolgreich waren,^[152] gewählt (Tabelle 3, Versuch 1). Einziger Unterschied war die frische Herstellung des Katalysators Pd(PPh₃)₄ aus Pd(OAc)₂ und PPh₃ in Lösung. Das gewünschte

Produkt **116** wurde jedoch nur in geringer Ausbeute von 16% erhalten. Zudem entstanden die Verbindungen **117** und **118** durch nur zweifache Suzuki-Kupplung sowie partielle Hydrodehalogenierung, wobei eine Trennung beider Substanzen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit nicht möglich war. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte daher über das Integralverhältnis in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Für die hydrodehalogenierte Spezies **117** ist dabei ein Signal in Form eines Singulets bei 8.08 ppm charakteristisch, welches dem Proton am Benzolzentrum zugeordnet werden kann. Dagegen zeigt die bromierte Verbindung **118** kein solches Signal. Zur Optimierung der Ausbeute wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Besonders häufig werden für die Suzuki-Kupplung von 4-Pyridylboronsäure $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ oder $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ als Katalysator eingesetzt. Beide Optionen wurden hier getestet, wobei Base und Solvens jeweils nach den ausgewählten Literaturvorschriften angepasst wurden.^[190,196] Mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und Wasser wurde nur eine geringfügige Verbesserung der Aubeute erreicht (Versuch 2). Wurde jedoch $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ in Dioxan und Wasser verwendet, konnte nicht nur die Ausbeute für das gewünschte Trispyridylbenzol **116** erheblich gesteigert, sondern auch der Anteil der Nebenprodukte **117** und **118** verringert werden (Versuch 3). Hierbei ist möglicherweise der besonders große sogenannte Bisswinkel, den der zweizählige Diphosphanligand dppf mit dem Zentralatom Palladium bildet ($\angle \text{P-Pd-P}$), von entscheidender Bedeutung, da durch diesen die reduktive Eliminierung beschleunigt wird.^[197]

Tabelle 3. Versuche zur dreifachen Suzuki-Kupplung von **115** mit 4-Pyridylboronsäure.

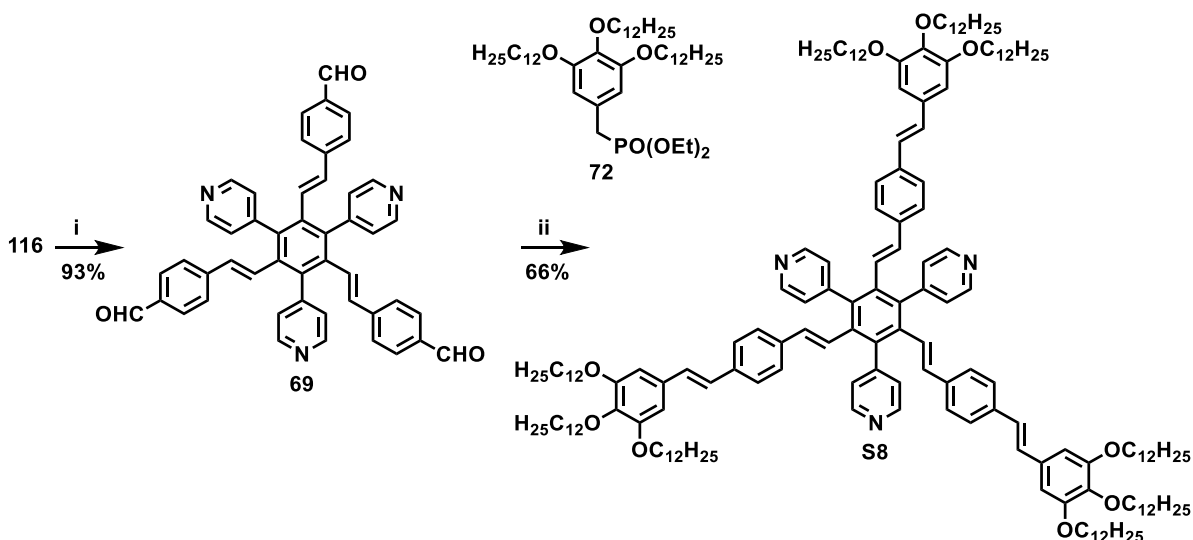


Versuch	Katalysator [Äq.]	Base	Solvens	T [°C]	116 [%]	117 / 118 [%] ^[a]
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [0.20], PPh_3 [1.00]	K_2CO_3	DMF	90	16	7 / 2
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [0.20]	Na_2CO_3	DMF/ H_2O (3:2)	100	26	4 / 10
3	$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ [0.15]	Na_2CO_3	Dioxan/ H_2O (4:1)	105	67	1 / 9

[a] Die Ausbeuten wurden mithilfe der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum berechnet.

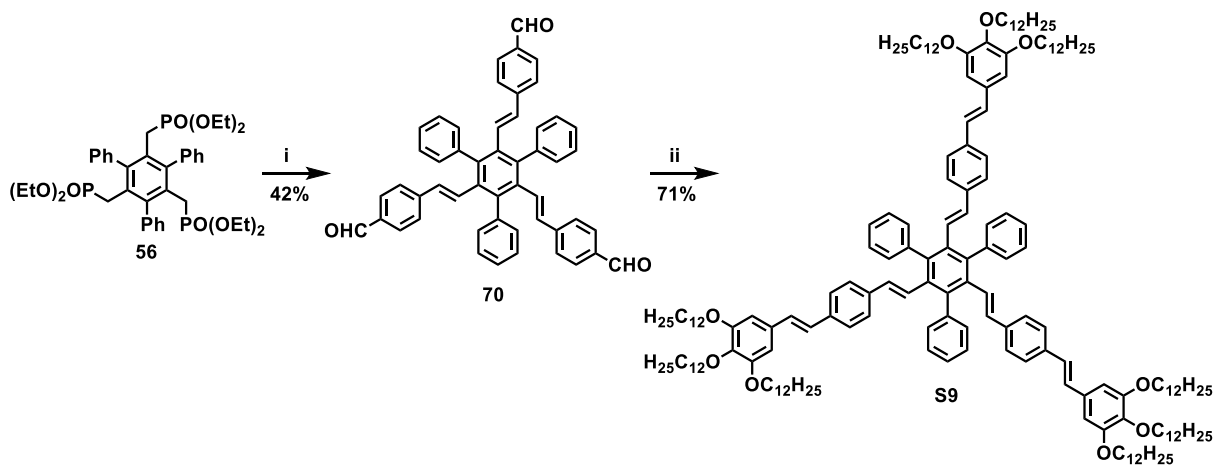
Die säulenchromatographische Aufreinigung von **116** ist von entscheidender Bedeutung für die Reinheit der Folgestufen. Nach Hydrolyse der Acetalfunktionen mit verdünnter Salzsäure wurde der Trisaldehyd **69** in sehr guter Ausbeute isoliert (Schema 28). Dieser konnte in einer Wittig-Horner-Reaktion mit der Phosphonsäure-funktionalisierten Kopfgruppe **72** in die

Zielverbindung **S8** überführt werden. Die gute Ausbeute von 66% bei einer Reaktionszeit von nur einem Tag lässt den Schluss zu, dass hier im Gegensatz zur konvergenten Syntheseroute durch die größere Distanz zwischen den reaktiven Gruppen und dem zentralen Benzolring der sterischen Hinderung keine entscheidende Bedeutung zukommt.



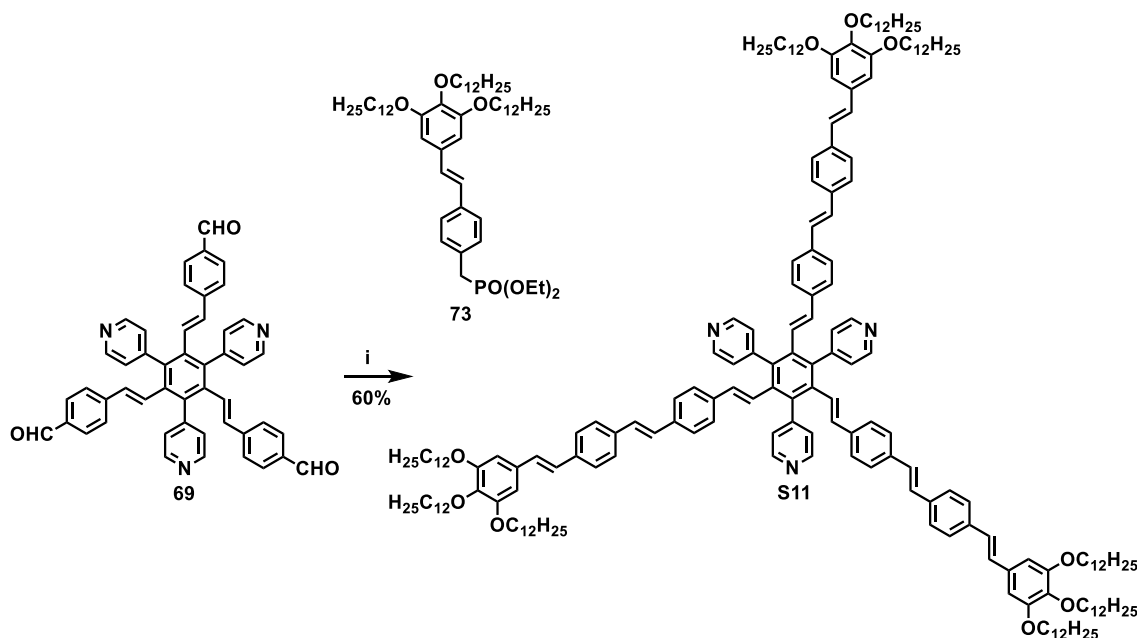
Schema 28. Synthese der Zielverbindung **S8** über die divergente Route. (i) 2 N HCl, CHCl₃, dann NaHCO₃; (ii) **72**, KO^tBu, THF, 0°C → RT.

Zu Vergleichszwecken im Bezug auf die thermotropen Eigenschaften sowie auf die Fähigkeit zur Einlagerung von Gastmolekülen in den Kavitäten wurde die Sternverbindung **S9** mit Phenylsubstituenten, d.h. ohne Bindungsstelle für spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, dargestellt (Schema 29). Dies gelang ausgehend von **56** ebenfalls über eine divergente Route in zwei aufeinanderfolgenden Wittig-Horner-Reaktionen mit einer Gesamtausbeute von 30%. Die zunächst angedachte konvergente Syntheseroute mit einer abschließenden Wittig-Horner-Reaktion des Kerns **56** mit dem Arm **59** (vgl. Kapitel 5, Schema 5) war dagegen, vermutlich aufgrund der größeren sterischen Hinderung, nicht erfolgreich.



Schema 29. Synthese des stilbenoiden Triphenylbenzolderivats **S9**. (i) Terephthalaldehydmono(diethylacetal), KO^tBu, THF, 0°C → RT, dann 2 N HCl; (ii) **72**, KO^tBu, THF, 0°C → RT.

Der pyridylsubstituierte Trisaldehyd **69** wurde desweiteren für die Darstellung der Sternverbindung **S11** mit zwei Wiederholungseinheiten pro stilbenoidem Arm und dementsprechend größeren Kavitäten als in **S8** genutzt. Hierzu wurde im letzten Schritt eine Mischung aus konvergenter und divergenter Synthese mit dem Phosphonat-funktionalisierten Armbaustein **73** und KO t Bu in THF durchgeführt (Schema 30).

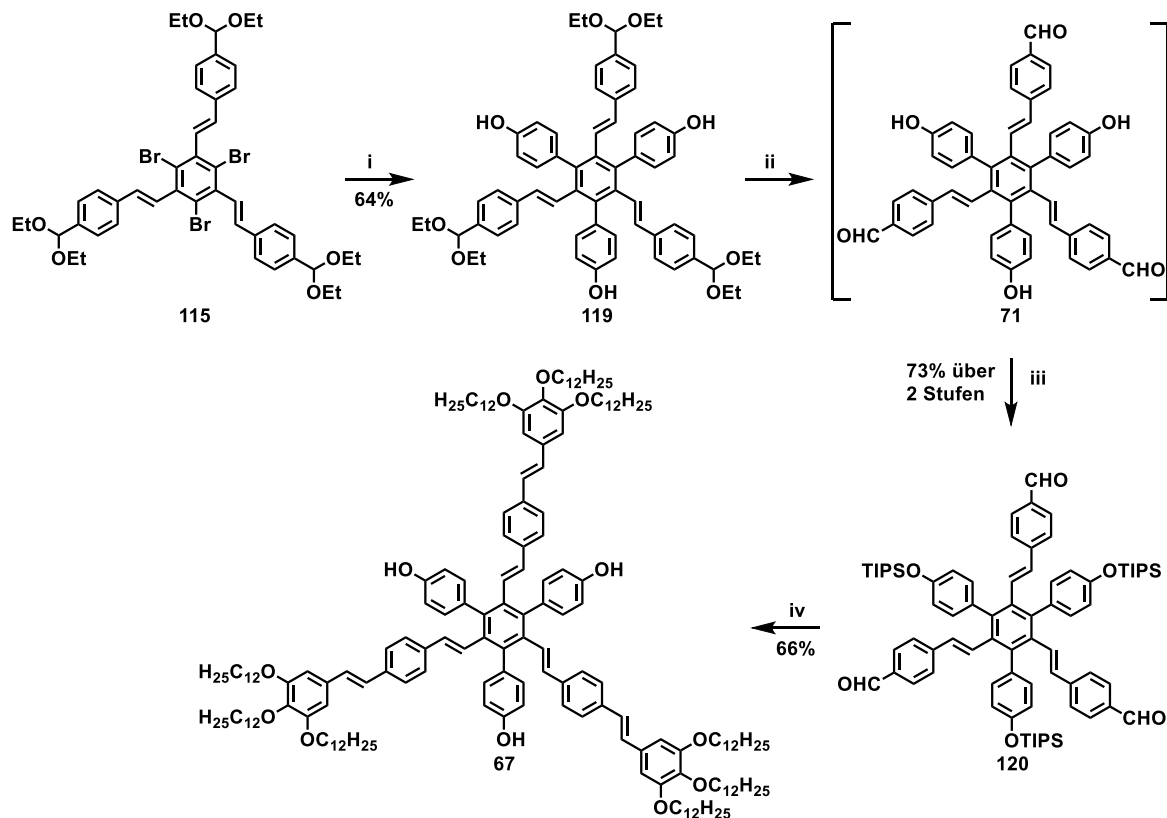


Schema 30. Synthese des Sternmoleküls **S11** mit zwei stilbenoiden Wiederholungseinheiten. (i) **73**, KO t Bu, THF, 0°C → RT.

Die Stickstoffatome der Pyridylsubstituenten in den Sternverbindungen **S8** und **S11** fungieren prinzipiell als Wasserstoffbrückenakzeptoren, die die Bildung eines Supermesogens mit Carbonsäuregästen ermöglichen sollen. Das Phasenverhalten dieser Komplexe soll später mit Mesogenen verglichen werden, deren Carbonsäuregäste kovalent gebunden sind. Daher ist es notwendig die Gäste als Ester zu binden, weshalb Hydroxy-Funktionen eingeführt werden müssen.

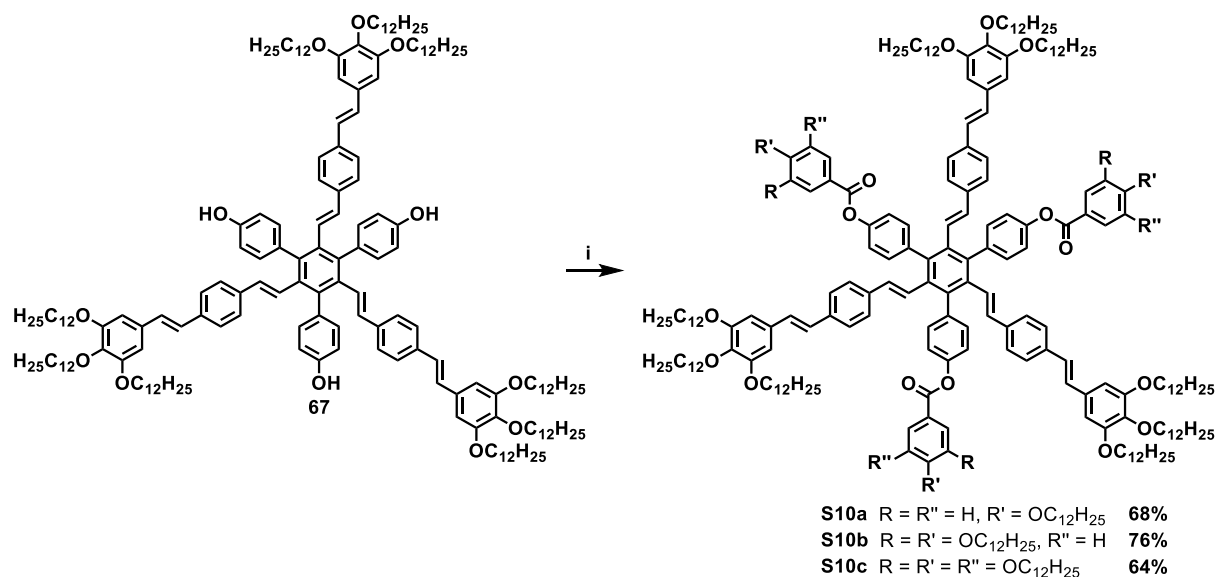
Daher wurde das Triacetal **115** in einer dreifachen Suzukikupplung in Anlehnung an Literatur [198] mit 4-Hydroxyphenylboronsäure umgesetzt, wobei Verbindung **119** in einer Ausbeute von 64% erhalten wurde (Schema 31). Nach der anschließenden sauren Hydrolyse der Acetalfunktionen entsteht Verbindung **71**, die wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht rein isoliert werden konnte. Die Verunreinigungen ließen sich durch Kristallisation oder Umfällen aus verschiedenen Lösungsmitteln ebenfalls nicht entfernen. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurden Triisopropylsilylschutzgruppen an den phenolischen Hydroxyfunktionen eingeführt, die damit zudem nicht mehr an Phosphonateinheiten koordinieren können, was ein wichtiger Aspekt für die Wittig-Horner-Reaktion mit dem Phosphonat **72** im letzten Schritt ist. Dabei wurden die äußeren Doppelbindungen der Oligo(phenylenvinyl)-Arme gebildet und unvorhergesehen die Triisopropylsilylschutzgruppen in einem Schritt abgespalten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei der Aufarbeitung kein trockenes THF verwendet

wurde. Da Triisopropylsilylether bei einem pH-Wert über 12 instabil sind, werden sie unter den basischen Bedingungen mit Hydroxidionen reagieren, welche in einer nucleophilen Substitution am Siliziumzentrum angreifen und so zur Freisetzung der phenolischen Hydroxygruppen führen.^[199] Letztlich konnte dennoch das Schlüsselintermediat **67** in guter Ausbeute von 66% isoliert werden.



Schema 31. Synthese des Trisphenols **67**. (i) 4-Hydroxyphenylboronsäure, Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, Toluol, EtOH, H₂O, Δ; (ii) 2 N HCl, CHCl₃, RT; (iii) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT; (iv) **72**, KO^tBu, THF, 0°C → RT.

Anschließend konnten die Zielverbindungen **S10a-c** durch Steglich-Veresterung des Trisphenols **67** mit den Carbonsäuren **28a-c** in Ausbeuten zwischen 64% und 76% erhalten werden (Schema 32). Neben den langen Reaktionszeiten erwies sich auch die Isolierung der Produkte als sehr anspruchsvoll. Das starke Schmieren bei der säulenchromatographischen Aufreinigung ist ein Hinweis, dass die Moleküle vermutlich auch in Lösung aggregieren.



Schema 32. Darstellung der Ester **S10a-c**. (i) **28a-c**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT.

Abbildung 33 zeigt Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren des Esters **S10c**, der Phenyl- bzw. Pyridyl-substituierten Verbindungen **S9** und **S8** sowie der Stammverbindung **25b** mit Wasserstoffsubstituenten zwischen den drei Oligo(phenylvinyl)-Armen. Charakteristisch für alle Verbindungen sind Kopplungskonstanten von ca. 16.1 Hz für die Protonen der kernnahen Doppelbindungen sowie ca. 16.7 Hz für die Protonen der äußeren Doppelbindungen, was die ausschließlich vorliegende *E*-Konfiguration in allen Oligo(phenylvinyl)-Armen belegt. Der auffälligste Unterschied in den Spektren aller hexasubstituierten Benzole im Vergleich zum Spektrum der Sternverbindung **25b** ist die starke Hochfeldverschiebung für die Protonen der inneren Doppelbindungen (orange markiert). Während diese Signale für **25b** bei 7.14 ppm und 7.20 ppm auftreten, liegen sie für die hexasubstituierten Benzole bei 5.8-5.9 ppm sowie 6.4-6.6 ppm. Dies kann als Folge des Anisotropieeffekts der benachbarten Phenyl- bzw. Pyridylringe verstanden werden. Die Moleküle besitzen, wie am CPK-Modell veranschaulicht, infolge des sterischen Anspruchs keine planare Konformation. Stattdessen zeigen die aromatischen Substituenten durch das Herausdrehen aus der Ebene direkt auf die olefinischen Protonen der inneren Doppelbindungen. Der Effekt wirkt sich sogar auf die Protonen der äußeren Doppelbindungen aus (grün markiert), deren Protonensignale trotz ihrer großen Entfernung um ca. 0.1 ppm hochfeldverschoben sind. Als weiteres Merkmal tritt eine signifikante Tieffeldverschiebung von 5-7 ppm für die ¹³C-Signale der äußeren Kohlenstoffatome der inneren Doppelbindungen auf. Auch dies sind typische Werte für den Anisotropieeffekt.^[200]

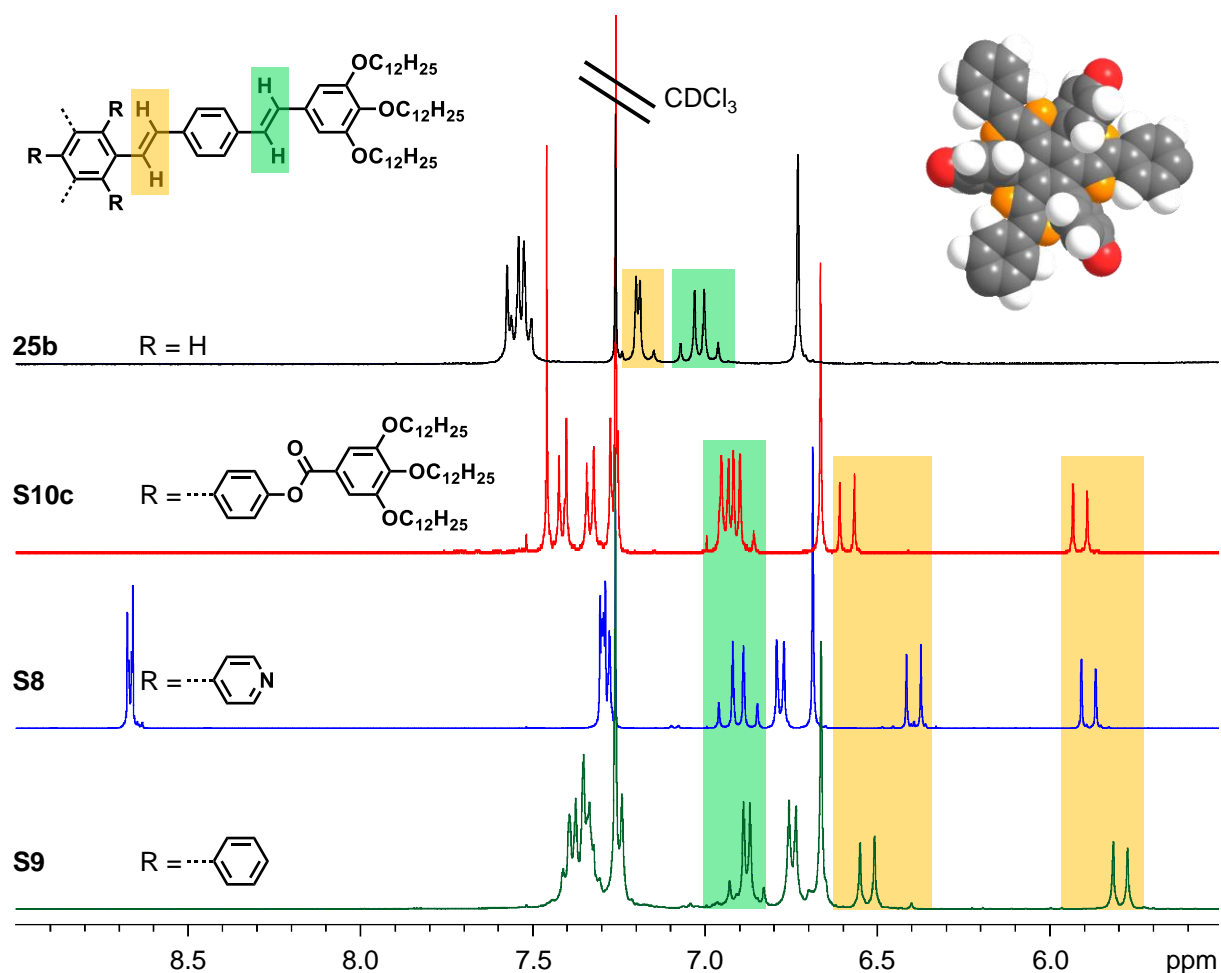
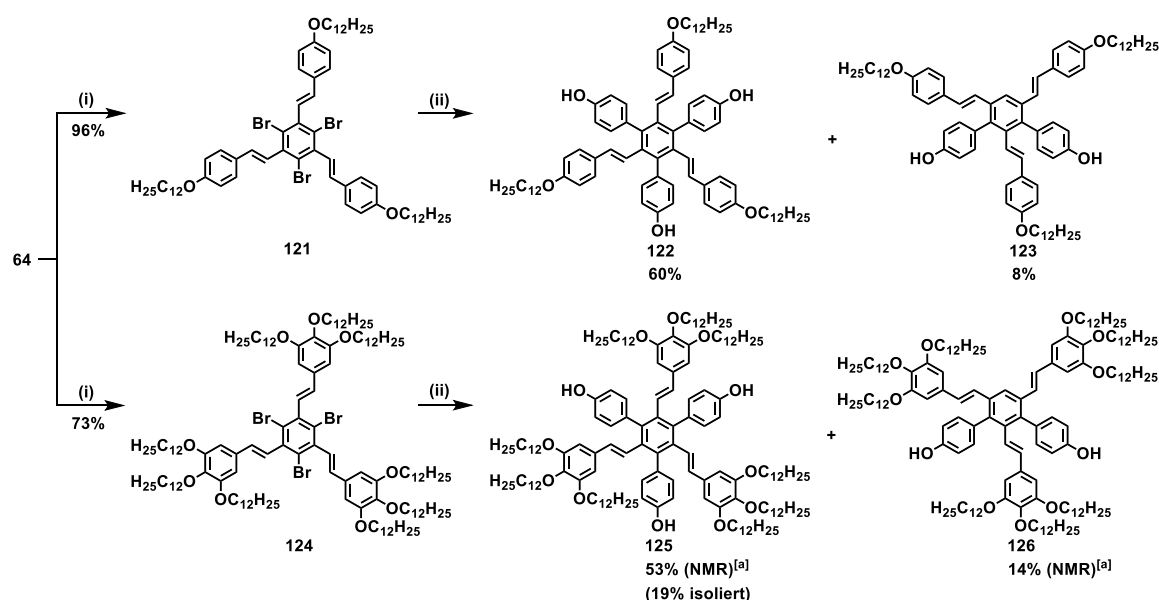


Abbildung 33. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Zielverbindungen **S10c**, **S8** und **S9** mit verschiedenen aromatischen Substituenten zwischen den Oligo(phenylenvinyl)-Armen sowie der unsubstituierten Verbindung **25b**^[201] im Bereich der aromatischen und olefinischen Protonen. Das CPK-Modell des Kernbereichs veranschaulicht die Konformation, die eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen der inneren Doppelbindungen (orange) zur Folge hat.

Neben den stilbenoiden Estern **S10a-c** wurden auch Derivate ohne Wiederholungseinheiten in den Oligo(phenylenvinyl)-Armen erfolgreich synthetisiert. Das Trisphosphonat **64** wurde hierzu sowohl mit dem einkettigen Aldehyd **78a** als auch dem dreikettigen Aldehyd **78d** in Wittig-Horner-Reaktionen zu den bromierten Sternverbindungen **121** sowie **124** umgesetzt (Schema 33). Die höhere Ausbeute für erstere lässt sich durch den geringeren sterischen Anspruch erklären. Die anschließenden Suzuki-Kupplungen mit 4-Hydroxyphenylboronsäure ergaben die Trisphenole **122** bzw. **125** in guten Ausbeuten. Als Nebenprodukt entstand jeweils die nur zweifach gekuppelte Spezies **123** bzw. **126** infolge einer Hydrodehalogenierung. Die säulenchromatographische Trennung gestaltete sich für Verbindung **125** mit neun Alkyloxyketten erwartungsgemäß komplizierter als für **122** mit nur drei Ketten. Im ersten Fall wurden zunächst ausschließlich Mischfraktionen mit unterschiedlichen Anteilen der Verbindungen **125** und **126** erhalten, weshalb die angegebenen Gesamtausbeuten von 53% für **125** und 14% für **126** auf der Berechnung aus ^1H -NMR-Spektren beruhen.



Schema 33. Synthese der stilbenoiden Trisphenole **122** und **125**. (i) **78a/d**, KO^tBu, THF, 0°C → RT; (ii) 4-Hydroxyphenylboronsäure, Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, Toluol; EtOH, H₂O, Δ. [a] Ausbeuten aus den Integralen im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

Abbildung 34 zeigt exemplarisch das Spektrum einer Fraktion, in welcher das Verhältnis beider Komponenten 2,8 : 1 beträgt. Charakteristisch für Verbindung **126** ist insbesondere ein Singulett bei 7.94 ppm (orange), welches dem Proton am Benzolzentrum zugeordnet werden kann. Weiterhin sind die Protonensignale der beiden olefinischen Doppelbindungen und der Kopfgruppen in direkter Nachbarschaft (dunkelblau, grün, rot) aufgrund der fehlenden Hydroxyphenyleinheit und der damit verbundenen Verringerung des Anisotropieeffekts im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des dritten Arms und der Verbindung **125** (hellblau, violett, braun) tieffeldverschoben. Die Signalsätze der AA'BB'-Systeme (magenta, gelb) beider Verbindungen sind jeweils überlagert.

Das gewünschte Produkt **125** konnte selbst nach mehrfacher Säulenchromatographie nur in einer Ausbeute von 19% isoliert werden, während die restliche Substanz weiterhin in einem Gemisch mit dem Nebenprodukt **126** vorlag.

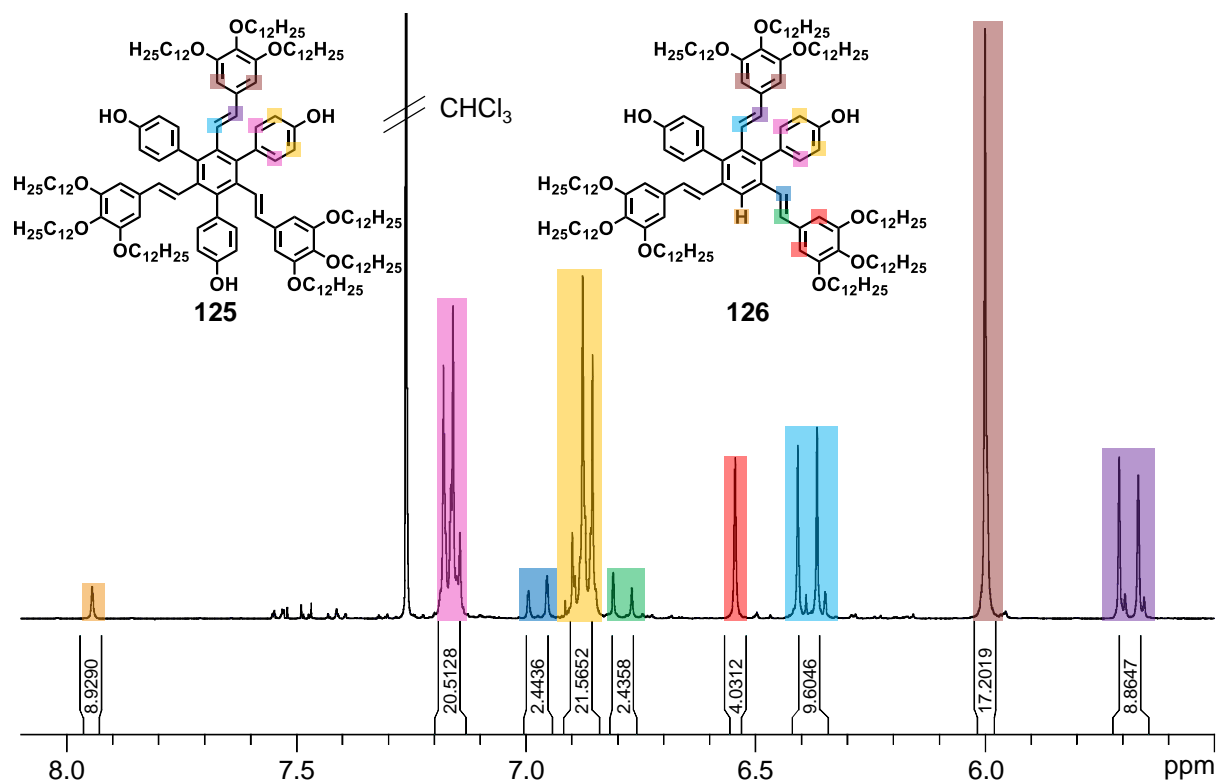
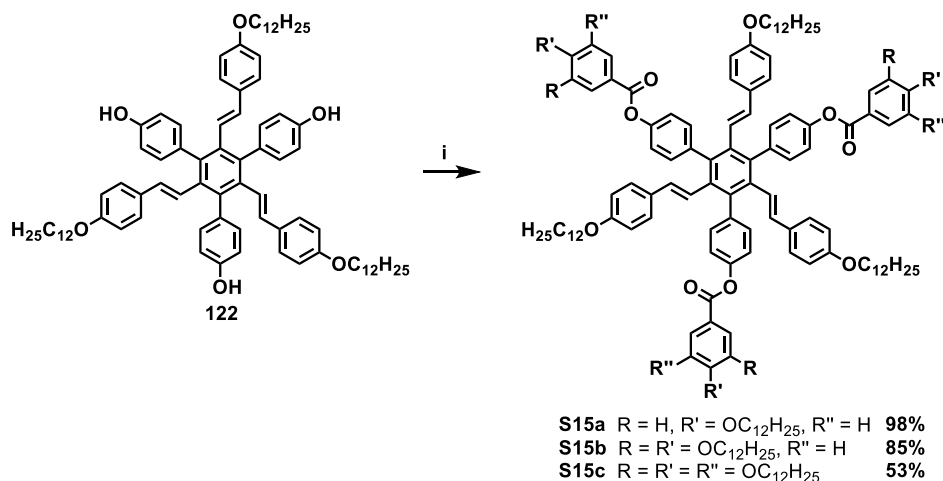


Abbildung 34. Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer Mischfraktion, welche die Verbindungen **125** und **126** im Verhältnis 2.8 : 1 enthält.

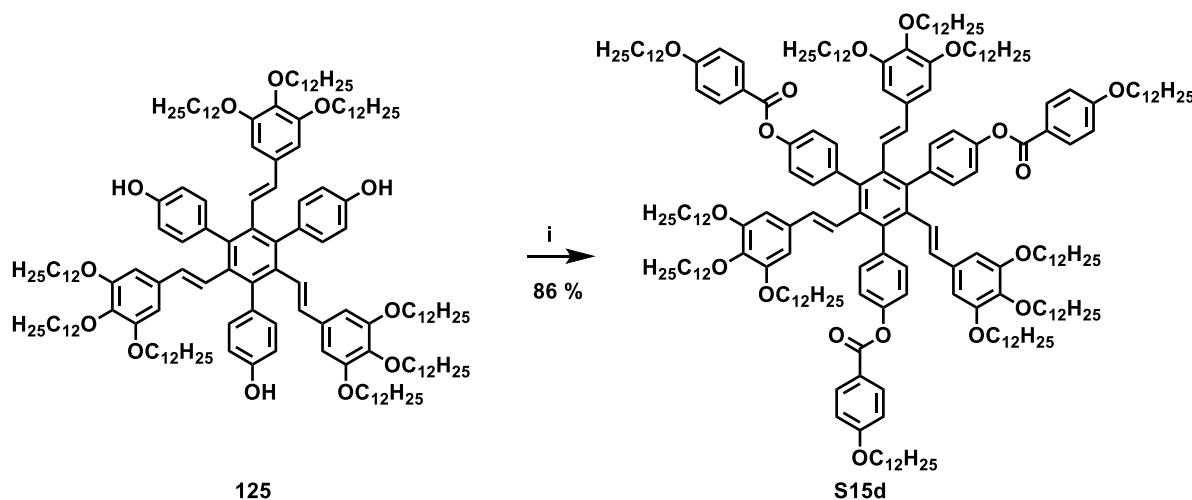
Durch Veresterung des hexasubstituierten Benzols **122** mit den Carbonsäuren **28a-c** unter Steglich-Bedingungen wurden die Zielverbindungen **S15a-c** dargestellt (Schema 34). Dabei macht sich auch hier der wachsende sterische Anspruch durch eine zunehmende Zahl terminaler Ketten in einer niedrigeren Ausbeute bemerkbar.



Schema 34. Synthese der Sternverbindungen **S15a-c** durch dreifache Veresterung von **122** mit den Kopfgruppen.
(i) **28a-c**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , RT.

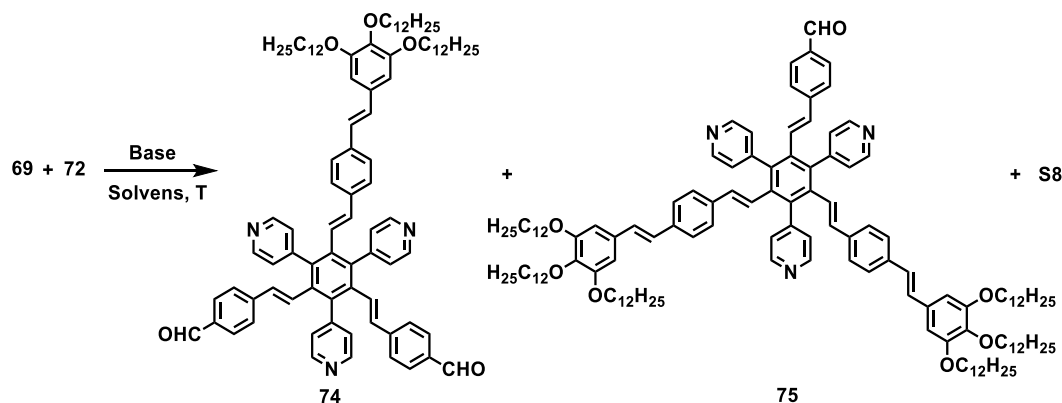
Das Trisphenol **125** wurde nur mit 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) verestert, wobei die Sternverbindung **S15d** in einer Ausbeute von 86% entstand (Schema 35). Aufgrund der großen Zahl aliphatischer Ketten war jedoch eine aufwendige Aufreinigung notwendig. So wurde das Produkt erst nach mehreren Säulenchromatographien in ausreichender Reinheit erhalten.

Sternmoleküle mit einer noch größeren Zahl terminaler Ketten wurden im Hinblick auf die zu erwartende sterische Überfrachtung nicht synthetisiert.



Schema 35. Synthese des stilbenoiden Esters **S15d**. (i) **28a**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, RT.

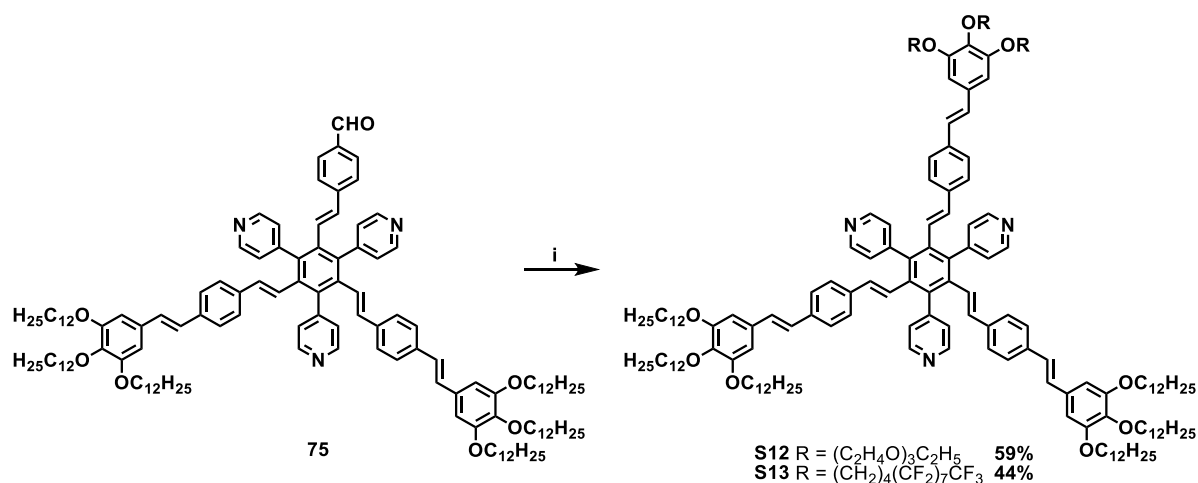
Alle bisher vorgestellten stilbenoiden Zielverbindungen besitzen C₃-Symmetrie, für welche die Organisation in typisch kolumnaren Phasen erwartet wurde. Um nun auch den Einfluss von mehr als zwei unterschiedlichen, nanosegregierenden Bausteinen auf die Phasenbildung zu untersuchen, sollten C₂-symmetrische Mesogene präpariert werden, welche an einem Oligo-(phenylvinyl)-Arm andere periphere Ketten tragen. Zur Darstellung der Sternmoleküle **S12** und **S13** wurden Versuche durchgeführt, den Trisaldehyd **69** in einer Wittig-Horner-Reaktion mit nur zwei Kopfgruppen umzusetzen (Tabelle 4). In allen Ansätzen wurden daher im Gegensatz zur Synthese der C₃-symmetrischen Sternverbindung **S8** nur zwei Äquivalente des Phosphonsäureesters **72** verwendet. Bei der Reaktion mit KO^tBu in THF bei Raumtemperatur entstand dennoch ausschließlich **S8** durch dreifache Wittig-Horner-Reaktion (Versuch 1). Die Löslichkeit des Edukts **69** ist in THF gering, mit größerem Anteil aliphatischer Ketten steigt sie jedoch kontinuierlich. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration der Intermediate **74** und **75** steigt und diese somit schneller zur C₃-symmetrischen Sternverbindung **S8** umgesetzt werden als dass sie aus **69** entstehen. Eine erfolgreiche Synthese kann daher nur in einem Lösungsmittel erreicht werden, in welchem der Kern **69** komplett löslich ist. Dieser besitzt in DMF die beste Löslichkeit, während sie für die Produkte mit steigender Kettenzahl abnimmt. Bei der Durchführung der Reaktion in DMF wurde jedoch nur die einfach umgesetzte Verbindung **74** in einer geringen Ausbeute von 14% erhalten (Versuch 2). Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, wurde der Einfluss einer höheren Temperatur untersucht (Versuch 3). Hierbei entstand neben der Sternverbindung **S8** der Aldehyd **75**, allerdings betrug die Ausbeute nur 10%. Das beste Ergebnis mit einer Ausbeute von 31% für **75** konnte unter Verwendung einer 1:1 Mischung aus DMF und THF bei Temperatur von 80 °C erzielt werden (Versuch 4). Unter diesen Bedingungen wird vermutlich für alle Verbindungen eine ausreichende Löslichkeit erreicht. Zudem könnte die Erzeugung des Ylids der Kopfgruppe **72** vor der Zugabe zur Lösung des Kerns **69** die Reaktivität entscheidend steigern.

Tabelle 4. Versuche zur Synthese der C_2 -symmetrischen Verbindung **75**.

Versuch	Base	Solvens	T [°C]	74 [%]	75 [%]	S8 [%]
1	KOtBu	THF	0 °C → RT	-	-	43
2	NaH	DMF	0 °C → RT	14	-	< 2
3	NaH	DMF	0 °C → 80 °C	-	10	28
4 ^[a]	NaH	THF / DMF	0 °C → 80 °C	-	31	21

[a] Eine Lösung der Kopfgruppe **72** in THF wurde vor der Zugabe zur Lösung des Kerns **69** in DMF mit NaH versetzt und 15 min gerührt.

Der Aldehyd **75** mit einer verbliebenen Carbonylfunktion wurde in Wittig-Horner-Reaktionen mit KOtBu in THF mit den Phosphonsäureestern **76** und **77**, die Oligo(ethylenoxy)- bzw. semiperfluorierte Ketten besitzen, zu den C_2 -symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13** umgesetzt (Schema 36).

**Schema 36.** Darstellung der C_2 -symmetrischen stilbenoiden Sternverbindungen **S12** und **S13**. (i) **76** bzw. **77**, KOtBu, THF, 0 °C → RT.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind im Bereich der aromatischen Protonen nahezu identisch mit dem Spektrum der C_3 -symmetrischen Verbindung **S8**. Im Bereich der aliphatischen Protonen liegen jedoch signifikante Unterschiede vor (Abbildung 35). Während für die Sternverbindung **S12**

die Signale der Methylengruppen der Oligo(ethylenoxy)-Ketten zwischen 3.5 und 4.2 ppm erscheinen, kann die erfolgreiche Synthese von **S13** insbesondere an zwei Signalen der semiperfluorierten Kopfgruppe festgestellt werden. Zum einen sind die vier Methylenprotonen in direkter Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen in *meta*-Position im Vergleich zu allen anderen OCH₂-Protonen tieffeldverschoben (gelb markiert), zum anderen weisen die sechs Protonen der Methylengruppen, die mit den CF₂-Gruppen verbunden sind, einen eigenen Signalsatz auf (grün markiert).

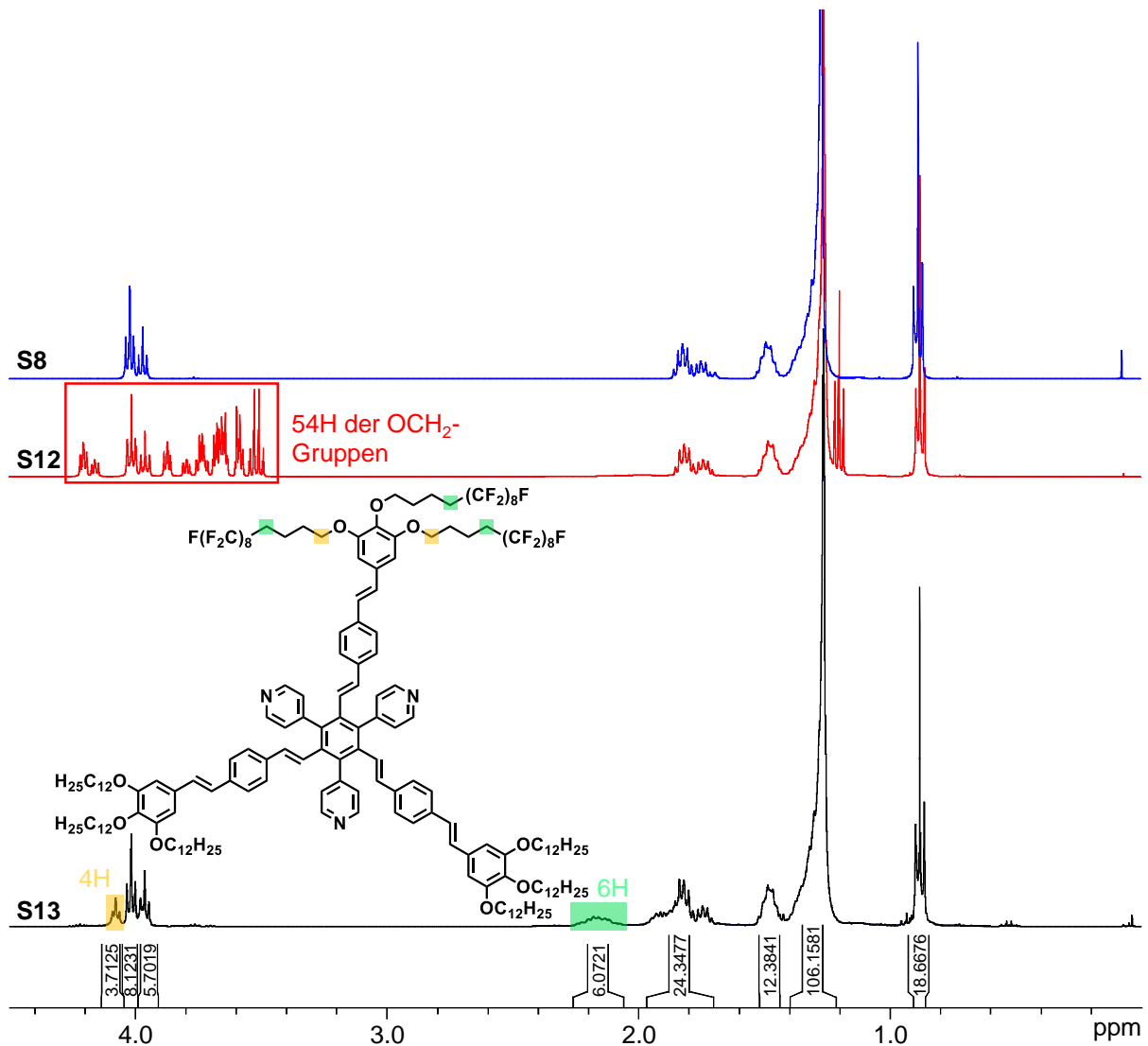


Abbildung 35. Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums der Sternverbindung **S13** im Bereich der aliphatischen Protonen (unten). Charakteristisch sind das tieffeldverschobene Signal für die beiden *meta*-ständigen OCH₂-Gruppen der Kopfgruppe mit semiperfluorierten Ketten (gelb markiert) sowie das Protonensignal für die mit den CF₂-Gruppen benachbarten Methylengruppen (grün markiert). Zu Vergleichszwecken sind die Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren der Sternverbindungen **S8** und **S12** abgebildet. Letztere weist im Bereich zwischen 3.5 und 4.2 ppm eine Reihe von Signalen für die 54 Protonen der verschiedenen OCH₂-Gruppen auf.

6.2 Bestimmung von Bindungskonstanten durch NMR-Titration

Zahlreiche flüssigkristalline Materialien basieren auf Wasserstoffbrücken zwischen Pyridylringen und Carbonsäuren.^[202] Wie später in der vorliegenden Arbeit gezeigt, bindet Sternverbindung **S8** in der Festphase ebenfalls Carbonsäure-funktionalisierte Gäste über Wasserstoffbrücken in den Kavitäten zwischen den Oligo(phenylvinyl)-Armen und kann dabei als dreifacher Endorezeptor fungieren (vgl. Abschnitt 6.4.4.3). Um die Stabilität dieser Wirt-Gast-Komplexe auch in Lösung zu untersuchen, wurde eine NMR-Titration in CDCl_3 mit 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) als Gast durchgeführt. Zum Vergleich mit einem *exo*-Bindungsprozess wurde in einer analogen Titration der dreifache Exorezeptor **110** als Wirtverbindung eingesetzt. Abbildung 36 zeigt die Strukturen der verwendeten Verbindungen.

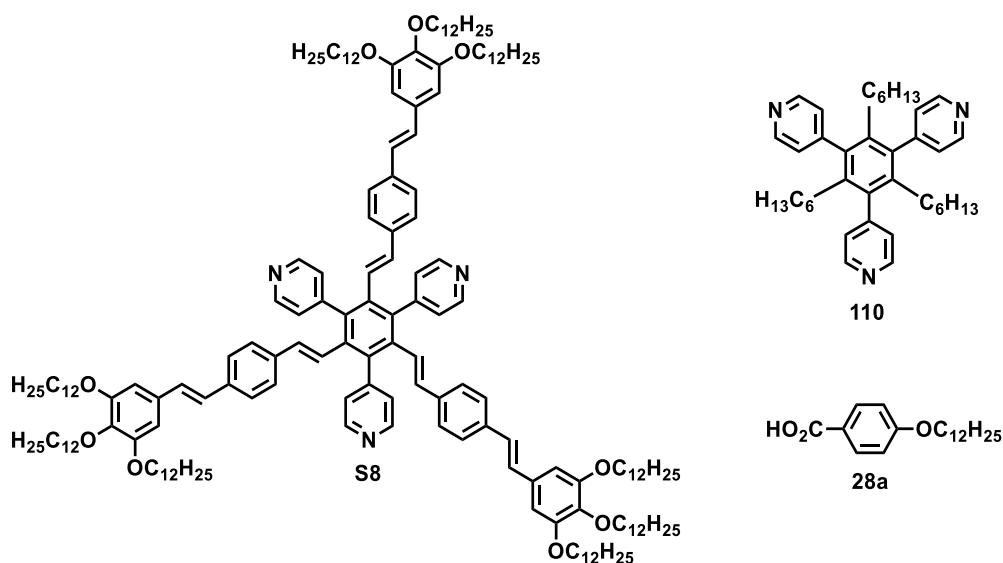


Abbildung 36. Strukturen der Wirtverbindungen **S8** und **110**, die mit dem Gastmolekül **28a** in CDCl_3 titriert wurden.

Darüber hinaus wurden UV-Vis-Spektren der Verbindung **S8** sowie von deren Mischung mit einem Überschuss **28a** aufgenommen, wobei in letzterem Fall im Gleichgewicht vermutlich nahezu alle Kavitäten besetzt sind (Abbildung 37). Beide Spektren zeigen langwellige Absorptionsmaxima bei 368 nm. Demnach bleibt die Konjugation des stilbenoiden Systems nach der Komplexierung der Gäste unverändert, was nahelegt, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen keinem elektronischen Einfluss unterliegt und unabhängig von der Anzahl der gebundenen Gäste gleich groß ist. Folglich kann die Assoziation jedes Pyridylrings mit einem Gastmolekül als einzelner, unabhängiger 1:1-Komplex aufgefasst und mithilfe des Gleichgewichts 4.22 und der Bindungskonstante K_a aus Gleichung 4.23 beschrieben werden. Der 1:1-Formalismus vereinfacht die mathematische Auswertung erheblich.

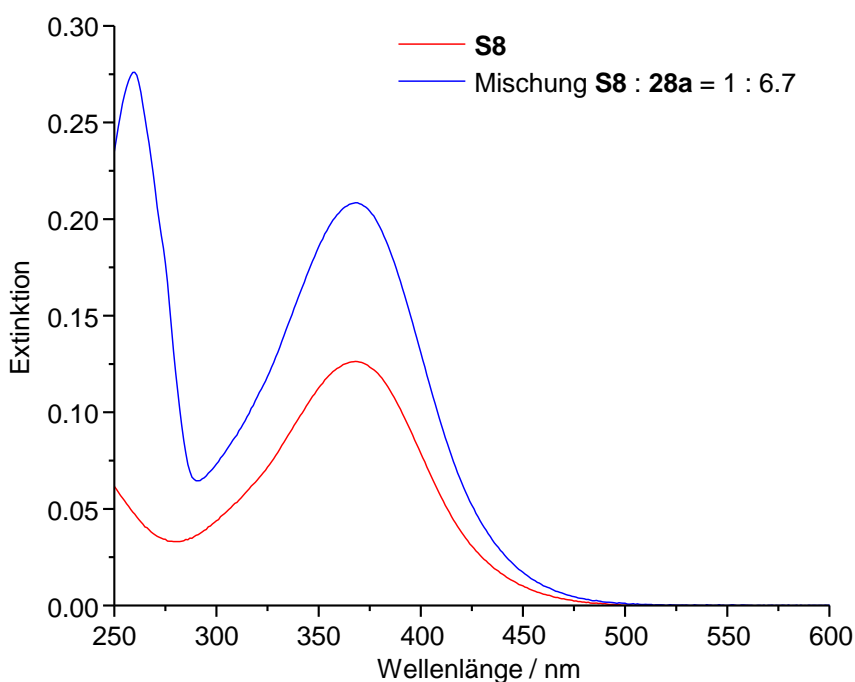


Abbildung 37. UV-Vis-Spektren der Sternverbindung **S8** und ihrer Mischung mit einem Überschuss des Gasts **28a**. Die langwelligen Absorptionsmaxima bei 368 nm beider Spektren legen nahe, dass die elektronischen Eigenschaften des stilbenoiden Chromophors durch die Komplexbildung der Gäste nicht verändert werden und die Stärke der Wasserstoffbrücken demnach in allen drei Kavitäten unabhängig von der Gästeanzahl gleich groß ist. Das Absorptionsmaximum der Mischung bei 260 nm beruht auf der Absorption der Gastmoleküle.

Bei den Experimenten wurde die Konzentration der jeweiligen Wirtverbindung konstant gehalten und anhand der zu erwartenden Bindungskonstante K_a so bemessen, dass die Bedingung $K_a[W]_0 < 1$, deren Erfüllung für eine zuverlässige Bestimmung von K_a erfüllt sein muss, eingehalten wurde. $[W]_0$ entspricht hier der Konzentration der Pyridylgruppen, d.h. $[W]_0 = 3[\mathbf{S8}]_0$ oder $[W]_0 = 3[\mathbf{110}]_0$. In der Literatur sind nur wenige Bindungskonstanten von Komplexen, die auf Wasserstoffbrücken zwischen Pyridyleinheiten und Carbonsäuren beruhen, bekannt. Oriol *et al.* konnten auf der Grundlage IR-spektroskopischer Analysen und nichtlinearer Kurvenanpassung für Komplexe des dreikettigen Gallussäurederivats **28c** mit 4-Ethylpyridin bzw. 2-Ethylpyridin in Cyclohexan Bindungskonstanten in der Größenordnung von $1 \cdot 10^2$ - $3 \cdot 10^2$ l/mol bestimmen.^[203] Wie in Abschnitt 4.2.6 erwähnt, sollte die NMR-Spektroskopie demnach zur Analyse der Titrations von **S8** und **110** mit 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) geeignet sein.^[135] Hierbei wurden Stammlösungen mit $[W]_0 = 0.00297$ mol/l für **S8** sowie $[W]_0 = 0.00438$ mol/l für **110** verwendet. Im Verlauf der Titrations bewirkte die Komplexbildung der Gäste **28a** für die NMR-Signale der Protonen in *ortho*-Position zum Stickstoff der Pyridylringe jeweils den größten Unterschied in der chemischen Verschiebung, weshalb diese Signale zur Auswertung herangezogen wurden. Dabei ist für **110** ein stärkerer Einfluss der Komplexbildung als für **S8** zu erkennen (Abbildung 38).

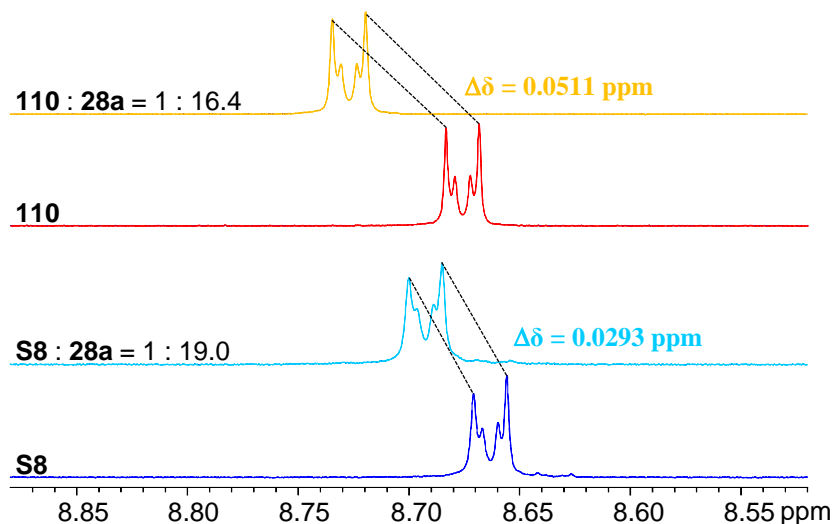


Abbildung 38. NMR-Spektren im Bereich der *ortho*-Protonen der Pyridylringe. Am Ende der jeweiligen NMR-Titration (19.0 bzw. 16.4 Äquivalente **28a**) ist die Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den reinen Wirtverbindungen für **110** deutlich größer als für **S8**.

Nach dem Auftragen der Differenz der chemischen Verschiebung gegen das Konzentrationsverhältnis $R = [G]_0/[W]_0$ wurde unter der Annahme voneinander unabhängiger Bindungsvorgänge an den drei Pyridylringen eines Wirtmoleküls mithilfe der Software *OriginPro* (Version 9.1G) eine nichtlineare Kurvenanpassung, welche auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus basiert, für das 1:1-Bindungsmodell gemäß Gleichung 4.32 durchgeführt. Abbildung 39 zeigt die experimentellen Titrationskurven sowie die entsprechenden Kurvenanpassungen für die Titrationsen von **S8** und **110**.

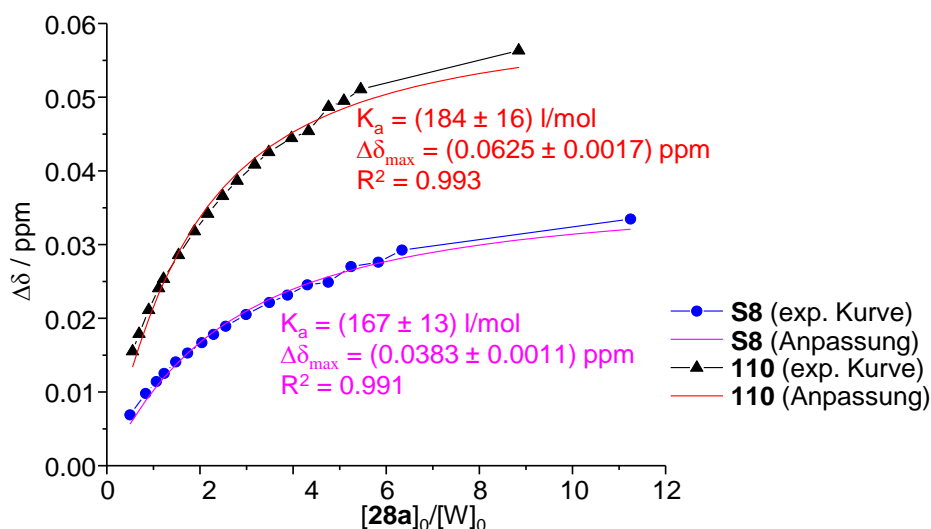


Abbildung 39. NMR-Titrationsen der Wirtverbindungen **S8** und **110** mit dem Gast **28a** in $CDCl_3$. Für die *ortho*-Protonen der Pyridylringe ist jeweils in Abhängigkeit vom Verhältnis aus Gast- und Wirtkonzentration die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ bezüglich des reinen Wirts aufgetragen. Durch nichtlineare Kurvenanpassung wurden die Werte für die Bindungskonstante K_a und für die maximale Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\max}$ zwischen 1:3-Komplex und reinem Wirt erhalten. Desweiteren sind die Quadrate des jeweiligen Korrelationskoeffizienten R angegeben.

Aus der nichtlinearen Kurvenanpassung ergeben sich $\Delta\delta_{\max}$ -Werte von 0.038 ppm (**S8**) bzw. 0.063 ppm (**110**), was eindeutig darauf schließen lässt, dass die 4-Dodecyloxybenzoesäure

(**28a**) mit dem Exorezeptor **110** stärkere Wasserstoffbrücken als mit dem Endorezeptor **S8** bildet. Im Wirt-Gast-Komplex des Endorezeptors **S8** lässt die Wechselwirkung zwischen den aliphatischen Ketten von Wirt und Gast offenbar keine optimale Geometrie der Wasserstoffbrücken zu. Im Gegensatz zur unterschiedlichen Stärke der Wasserstoffbrücken werden für die Bindungskonstanten der Assoziation mit einem Gast ähnliche Werte von 167 ± 13 l/mol (**S8**) bzw. 184 ± 16 l/mol (**110**) erhalten. Sie liegen damit in einer Größenordnung wie für ähnliche literaturbekannte Komplexe.^[203] Aus den Bindungskonstanten lassen sich mittels Gleichung 6.1 die freien Enthalpien für die Bildung eines 1:1-Komplexes berechnen:

$$\Delta G = - RT \ln K_a \quad (6.1)$$

Mit der Wirtverbindung **S8** ergibt sich eine Bindungsenthalpie von 12.7 kJ/mol, mit **110** als Wirt liegt der Wert entsprechend der größeren Bindungskonstanten mit 12.9 kJ/mol etwas darüber. Offenbar korreliert der im Rahmen der NMR-Titration gemessene Unterschied der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ nur mit der Stärke der jeweiligen Wasserstoffbrücken. Diese werden durch jede andere Wechselwirkung im Wirt-Gast-Komplex geschwächt. Die ähnlichen Werte für die Bindungskonstanten und -enthalpien beider Wirt-Gast-Komplexe trotz stärkerer Wasserstoffbrücken im Fall des Exorezeptors **110** sind daher ein starkes Indiz, dass die Gäste des Endorezeptors **S8** nicht nur über ihre Wasserstoffbrücke, sondern auch über attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen der aliphatischen Ketten interagieren. Dieser stabilisierende Effekt ist im Festkörper ohne Lösungsmiteleinflüsse möglicherweise noch stärker ausgeprägt.

Alternativ sollten die Titrationskurven mit den zu erwartenden Bindungsisothermen für einen 1:1-Komplex verglichen werden. Hierzu wurden zunächst mithilfe von Gleichung 4.37 Bindungsisothermen für Komplexe mit 1:1-Stöchiometrie ($m = 1$, $n = 1$) simuliert (Abbildung 40A). Die Werte für das Produkt $K'[W]_0$ wurden dabei der Literatur [139] entnommen. Die Bindungskonstante K' ist dabei gleichbedeutend mit der Bindungskonstante K_a für den Bindungsprozess zwischen einem Pyridylring und einem Gast. Weiterhin eingezeichnet sind die experimentellen Titrationskurven von **S8** (rot) und **110** (blau) sowie die Bindungsisothermen, die sich mit den im Rahmen der nichtlinearen Kurvenanpassung ermittelten Bindungskonstanten ergeben (rot bzw. blau gestrichelt). Zur Berechnung des jeweiligen Aggregationsgrades α mithilfe von Gleichung 4.31 wurden als maximale Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\max}$ die aus der nichtlinearen Kurvenanpassung erhaltenen Werte von 0.038 ppm (**S8**) bzw. 0.063 ppm (**110**) verwendet. Der Aggregationsgrad α kann dabei als unabhängig von der Verteilung der Gäste betrachtet werden, da die drei Bindungsstellen in jedem Wirtmolekül voneinander unabhängig sind. Offenkundig ist die Kurvenform beider Titrationskurven derjenigen der simulierten Bindungsisothermen sehr ähnlich. In beiden Fällen kommt es jedoch zu kleinen Abweichungen. Letztere stellen demnach keine Ausnahme dar, sondern treten systematisch auf. Die Ursache hierfür ist das der Komplexbildung mit dem Wirt **W** vorgelagerte Gleichgewicht, in dem die Gäste **28a** über Selbstassoziation die Dimere (**28a**)₂ bilden (Gleichung 6.2).



Diesem vorgelagerten Gleichgewicht wurde bislang nicht Rechnung getragen. Es führt jedoch dazu, dass in der Lösung weniger als die tatsächliche Ausgangskonzentration $[28a]_0$ in monomerer Form vorliegt und für die Assoziation mit dem Wirt zur Verfügung steht. Die bei der nichtlinearen Kurvenanpassung erhaltenen Werte für die maximale Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\max}$ wären ohne das vorgelagerte Gleichgewicht vermutlich etwas größer.

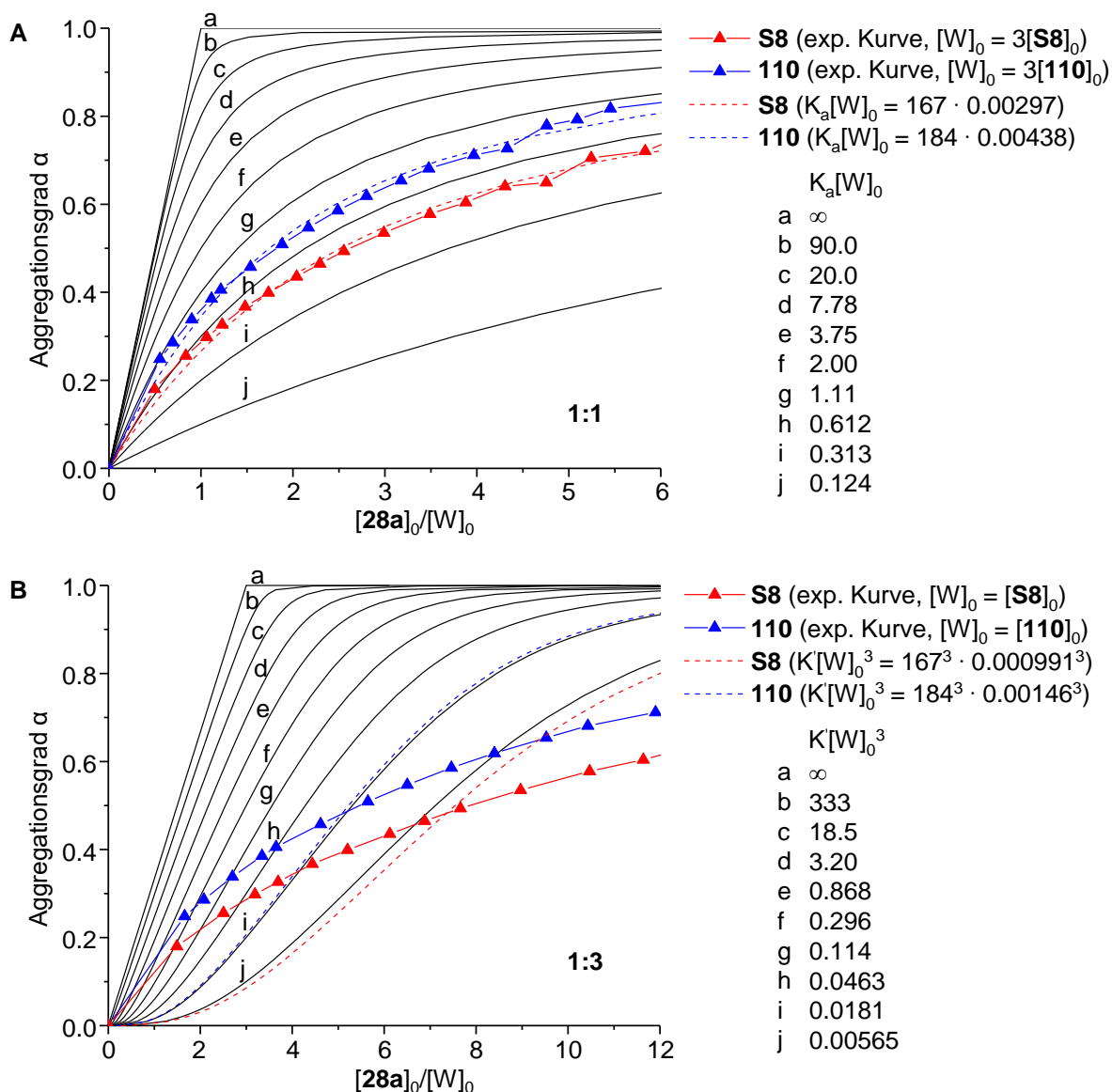


Abbildung 40. A) Vergleich der Titrationskurven der Verbindungen **S8** (rot) und **110** (blau) mit den Bindungsisothermen, die sich mithilfe der im Rahmen der nichtlinearen Kurvenanpassung erhaltenen Bindungskonstanten und der Ausgangskonzentrationen $[W]_0$ ergeben (rot bzw. blau gestrichelt), für eine 1:1-Stöchiometrie. Für die experimentellen Werte wurde als Konzentration des Wirts die Konzentration der Pyridylringe verwendet, d.h. $[W]_0 = 3[S8]_0 = 0.00297$ mol/l bzw. $[W]_0 = 3[110]_0 = 0.00438$ mol/l. B) Vergleich wie in A), jedoch gemäß einer 1:3-Stöchiometrie. Für die experimentellen Werte gilt dabei $[W]_0 = [S8]_0 = 0.000991$ mol/l bzw. $[W]_0 = [110]_0 = 0.00146$ mol/l. In beiden Diagrammen sind jeweils zusätzlich die simulierten Bindungsisothermen a-j eingezeichnet, wobei die zur Simulation der Bindungsisothermen benötigten Werte $K_a[W]_0$ bzw. $K[W]_0^3$ jeweils der Literatur [139] entnommen wurden.

Nach vollständiger Titration werden ausschließlich 1:3-Komplexe gebildet, weshalb ebenfalls ein Diagramm mit Bindungsisothermen für die 1:3-Stöchiometrie ($n = 1$, $m = 3$) gemäß Gleichung 4.37 angefertigt wurde (Abbildung 40B). Die zur Berechnung der Bindungsisothermen benötigten Werte für das Produkt $K'[W]_0^3$ wurden wiederum der Literatur [139] entnommen bzw. für **S8** und **110** jeweils mithilfe der bei der nichtlinearen Kurvenanpassung bestimmten Bindungskonstanten K_a erhalten. K' steht hierbei für die Gesamtbindungskonstante von 1:3-Komplexen mit drei unabhängigen Bindungsstellen wie im Fall der Wirtverbindungen **S8** bzw. **110**, so dass $K' = K_a^3$ gilt. Bei diesem 1:3-Bindungsformalismus entspricht die Konzentration $[W]_0$ der Konzentration von **S8** bzw. **110**. Die durch das vorgelagerte Gleichgewicht verursachten Abweichungen der experimentellen Titrationskurven von den Bindungsisothermen sind hier wesentlich deutlicher zu erkennen als beim 1:1-Bindungsmodell.

Für die genaue Bestimmung von Bindungskonstanten unter Berücksichtigung des vorgelagerten Gleichgewichts stellten die Arbeitsgruppen um Meijer und Schenning eine mathematische Lösung für die nichtlineare Kurvenanpassung des entsprechend modifizierten 1:1-Bindungsmodells vor.^[204] Dies ist jedoch nicht trivial und erfordert zudem die Kenntnis der Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts.

6.3 UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren der stilbenoiden Verbindungen

In den stilbenoiden Sternverbindungen der vorliegenden Arbeit sind die drei Oligo(phenylenvinyl)-Arme am zentralen Benzolkern jeweils *meta*-verknüpft. Aufgrund dieser Konstitution handelt es sich um drei stilbenoide Chromophore, die elektronisch voneinander entkoppelt sind und daher unabhängig voneinander angeregt werden können. Dies wurde bereits bei stilbenoiden Dendrimeren anhand der größenunabhängigen Wellenlänge des Absorptionsmaximums sowie der proportionalen Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten mit der Anzahl der Stilbeneinheiten demonstriert.^[174] Das langwellige Absorptionsmaximum korreliert bei stilbenoiden Verbindungen im Allgemeinen mit dem π - π^* -Übergang vom HOMO in das LUMO. Die Lage des Absorptionsmaximums und der molare Extinktionskoeffizient konjugierter Oligomere werden jedoch nicht nur vom Substitutionsmuster und der Länge des konjugierten π -Systems, sondern auch von dessen Verdrillung und somit durch den sterischen Anspruch der Substituenten beeinflusst. Je stärker das konjugierte System verdrillt ist, umso kurzwelliger wird die Absorption und umso stärker nimmt der molare Extinktionskoeffizient ab.^[205] Dies ermöglicht generell Rückschlüsse auf Konformationsunterschiede zwischen verwandten, jedoch verschieden substituierten konjugierten Verbindungen. Abbildung 41 zeigt die Strukturen der mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersuchten Verbindungen sowie der literaturbekannten, zu Vergleichszwecken herangezogenen, Stammverbindungen **25a-c**.^[99,174] Weiterhin sollten die Messungen für die Sternverbindungen **S8** und **S11** Aussagen über die Kommunikation der Oligo(phenylenvinyl)-Arme mit den Pyridylringen erlauben sowie insbesondere für die Mischungen **M7** mit dem Anthracenchromophor **31** Aufschluss über mögliche Energietransferprozesse geben.

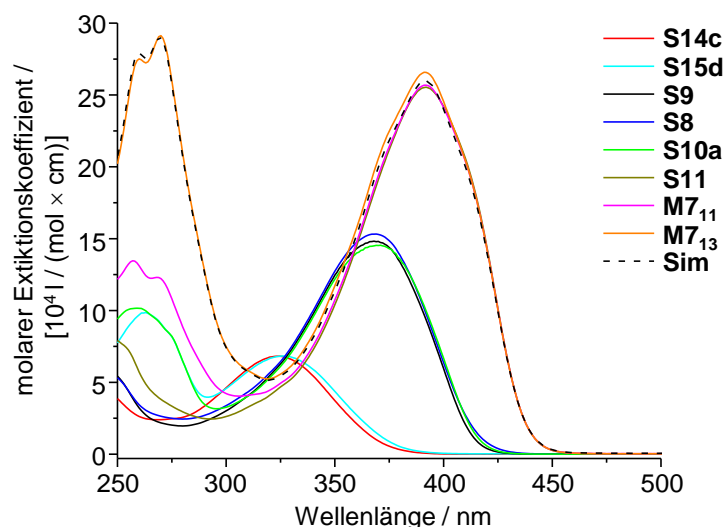


Abbildung 42. UV-Vis-Spektren ausgewählter Sternverbindungen sowie der Mischungen **M7₁₁** und **M7₁₃** in CH_2Cl_2 . Durch Kombination der Spektren des Wirts **S11** und der 1:1-Mischung kann das Spektrum der 1:3-Mischung annähernd simuliert werden (gestrichelte Linie).

Tabelle 5. Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der untersuchten stilbenoiden Sternverbindungen in CH_2Cl_2 .

Verbindung	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [$10^4 \text{ l} / (\text{mol} \times \text{cm})$]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$ [nm]	λ_{ex} [nm]
S14c	323	6.82	449	300
S15d	326 (263)	6.83 (9.86)	442	300
S9	368	14.82	457	300
S10a	371 (259)	14.54 (10.16)	460	300
S8	368	15.31	493	330
S11	392	25.54	479	330
M7₁₁	392 (268)	25.68 (12.30)	479	330
M7₁₃	391 (270)	26.58 (29.01)	477	330

Mittelwert von ϵ_{max} /Stilbeneinheit: $2.27 \times 10^4 \text{ l} / (\text{mol} \times \text{cm})$ für die Sternverbindungen mit einer Doppelbindung pro Arm, $(2.48 \pm 0.07) \times 10^4 \text{ l} / (\text{mol} \times \text{cm})$ für die Sternverbindungen mit zwei Doppelbindungen pro Arm, $(2.89 \pm 0.06) \times 10^4 \text{ l} / (\text{mol} \times \text{cm})$ für die Sternverbindungen bzw. Mischungen mit drei Doppelbindungen pro Arm. Die Werte in Klammern entsprechen den Absorptionsmaxima, die nicht auf den stilbenoiden Moleküleinheiten beruhen.

Darüber hinaus ist anhand der Lage der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Armlänge der Sternverbindungen ein typisches Phänomen konjugierter Oligomere zu erkennen. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} wächst mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten und konvergiert dabei gegen einen Grenzwert λ_{∞} , welcher bei der effektiven Konjugationslänge erreicht wird.^[205,207] Diese Konvergenz kommt hier durch die geringer werdende Differenz $\Delta\lambda_{\text{max}}$ mit zunehmender Anzahl der Doppelbindungen (DB) pro Arm zum

Ausdruck. Beispielsweise beträgt der Unterschied zwischen **S14c** (323 nm, 1 DB) und **S9** (368 nm, 2 DB) 45 nm, während er zwischen **S8** (368 nm, 2 DB) und **S11** (392 nm, 3 DB) bei nur 24 nm liegt (Tabelle 5). Generell ist für größere Verdrillungswinkel aufgrund der schlechteren Überlappung der p-Orbitale eine stärkere Konvergenz von λ_{\max} zu erwarten.^[205] Für die Differenzen $\Delta\lambda_{\max}$ werden bei den Stammverbindungen mit 46 nm zwischen **25a** (330 nm, 1DB) und **25b** (376 nm, 2DB) und mit 21 nm zwischen **25b** (2DB, 376 nm) und **25c** (397 nm, 3DB) jedoch ähnliche Werte und daher eine ähnliche Konvergenz beobachtet.^[174] Dies ist neben der nur geringen hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima der hexasubstituierten Sternverbindungen ein weiterer Hinweis darauf, dass die zusätzlichen Arylsubstituenten keine erhebliche Änderung der Geometrie der Oligo(phenylenvinyl)-Arme im Vergleich zu den Stammverbindungen **25** bewirken, sondern selbst aus der Molekülebene heraus gedreht sind.

Der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} ist bei den Verbindungen gleicher Größe jeweils annähernd identisch. Bei linearen Oligo(phenylenvinylenen) steigt er in der Regel proportional mit der Zahl der Wiederholungseinheiten an.^[207] Die hexasubstituierten Sternverbindungen weisen jedoch eine leicht überproportionale Zunahme auf, d.h. der Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} pro Stilbeneinheit ist für die Verbindungen mit den längsten Oligo(phenylenvinyl)-Armen am größten. Für die Verbindungen mit drei Doppelbindungen pro Arm (**S11**, **M7**) beträgt der Mittelwert $(2.89 \pm 0.06) \times 10^4$ l / (mol \times cm), für die kleinsten Verbindungen mit einer Doppelbindung pro Arm (**S14c**, **S15d**) hingegen nur 2.27×10^4 l / (mol \times cm) (Tabelle 5). Ursächlich hierfür ist vermutlich die etwas stärkere Verdrillung der inneren Doppelbindungen, da der Extinktionskoeffizient pro Stilbeneinheit mit zunehmender Verdrillung der Chromophore sinkt.^[205] Bedingt durch diese größere Abweichung von der planaren Konformation sind die molaren Extinktionskoeffizienten auch kleiner als die der analogen, sterisch weniger gehinderten, sternförmigen Stammverbindungen **25** ohne weitere Substitution des Benzolkerns zwischen den stilbenoiden Armen. Für **25c** mit drei Doppelbindungen pro Arm beträgt der Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} pro Stilbeneinheit 3.47×10^4 l / (mol \times cm) und für **25a** mit einer Doppelbindung pro Arm liegt er bei 2.93×10^4 l / (mol \times cm).^[174]

Im kurzwelligen Bereich treten weitere Absorptionsbanden auf, welche nicht auf den stilbenoiden Molekülgerüsten beruhen. Die Nebenmaxima der Sternverbindungen **S15d** (263 nm) und **S10a** (259 nm) können dabei der Absorption durch die elektronisch entkoppelten Esterkopfgruppen zugeordnet werden. Für die Mischungen **M7** erscheint die b-Bande der Anthracengäste bei 270 nm, wobei sich deren Intensität mit steigendem Anthracenanteil entsprechend erhöht.^[101] Dagegen hat die schwache p-Bande mit ihrem Maximum bei 377 nm keinen merklichen Einfluss auf die Spektren der Mischungen. Das Spektrum der 1:3-Mischung **M7₁₃** lässt sich additiv aus den Spektren des reinen Wirts **S11** und der 1:1-Mischung **M7₁₁** fast perfekt simulieren, was die Unabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten des Stilbengerüsts und der einzelnen Anthracengäste belegt.

Abbildung 43 zeigt die normierten Emissionsspektren der stilbenoiden Sternverbindungen. Die identische Position der Emissionsmaxima des reinen Wirts **S11** und der Mischungen **M7** bei 478-479 nm zeigt, dass, wie auch später in der Festphase nachgewiesen (vgl. Abschnitt 6.4.4.5), weder eine für die Fluoreszenz entscheidende Geometrieänderung des angeregten Zustands eintritt noch eine Exciplexbildung zwischen den beiden Chromophoren stattfindet, obwohl die Anthracengäste weitgehend über Wasserstoffbrücken in nächster Nähe des Stilbengerüsts des Wirts gebunden sind. Stattdessen wird die Fluoreszenz der Anthracengäste, deren Maximum für die gelöste Reinsubstanz bei 434 nm zu finden ist,^[101] in den Mischungen offensichtlich nahezu komplett gelöscht und erscheint als intensitätsschwache Schulter auf der kurzwelligen Seite der Stilbenbande, was einen Förster-Transfer vom Anthracen auf die Oligo(phenylenvinyl)-Arme nahelegt. Die Stokes-Verschiebung beträgt für **S11** und seine Wirt-Gast-Komplexe jeweils 86-87 nm. Im Gegensatz dazu resultiert für den Endorezeptor **S8** aufgrund der stärkeren bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums eine vergleichsweise große Stokes-Verschiebung von 125 nm. Ein möglicher Grund hierfür kann eine Planarisierung des gesamten Moleküls im angeregten Zustand durch entsprechende Rotation der Pyridylringe sein, was zu einer erweiterten Konjugation mit den Oligo(phenylenvinyl)-Armen als Donor- und den Pyridylringen als Akzeptorbausteinen führen würde. Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist bei **S11** und **M7** aufgrund des größeren Abstands vermutlich weniger ausgeprägt, weshalb sich für die Emission eine geringere bathochrome Verschiebung ergibt. Bei den Sternverbindungen **S9** und **S10a**, deren Arme dieselbe Länge wie diejenigen von **S8** besitzen, ist die Stokes-Verschiebung mit jeweils 89 nm ebenfalls wesentlich kleiner. Durch die Planarisierung im angeregten Zustand würde es zwar zu einer Erweiterung der Konjugation kommen, allerdings besitzen die Arylsubstituenten hier keine Akzeptor-Eigenschaften. Die größeren Stokes-Verschiebungen trotz fehlender Akzeptor-Eigenschaften im Fall kleinen Sterne **S14c** (126 nm) und **S15d** (116 nm) ohne stilbenoide Wiederholungseinheiten mögen wiederum im kürzeren konjugierten System begründet sein. Eine Planarisierung im angeregten Zustand hätte daher einen vergleichsweise großen Effekt auf die Erweiterung der Konjugation, wobei die geringere Verschiebung für **S15d** eine größere sterische Wechselwirkung als für **S14c** vermuten lässt.

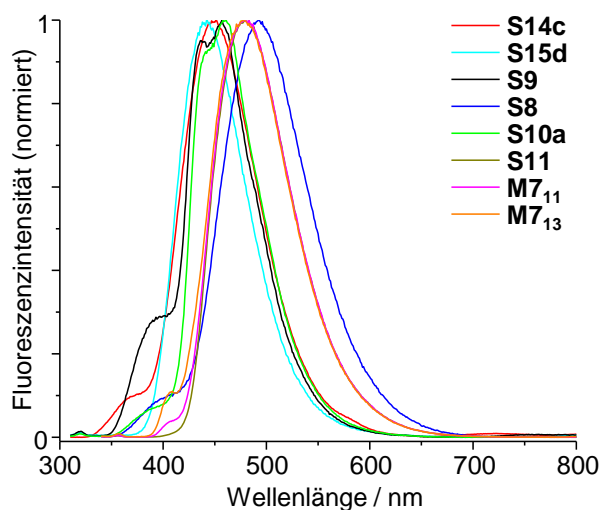


Abbildung 43. Fluoreszenzspektren ausgewählter Sternverbindungen sowie der Mischungen **M7**₁₁ und **M7**₁₃ in CH₂Cl₂.

6.4 Thermotrope Eigenschaften

6.4.1 Dreiarmlige Amidsterne des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (35)

Die Verbindungen **S1** und **S2** besitzen jeweils drei symmetrisch um die Kerneinheit angeordnete Amidgruppen (Abbildung 44). Solche Funktionalitäten wurden bereits bei verwandten Verbindungen infolge der intermolekularen Wasserstoffbrücken als strukturgebender Faktor helikaler Aggregate identifiziert.^[96,177,208]

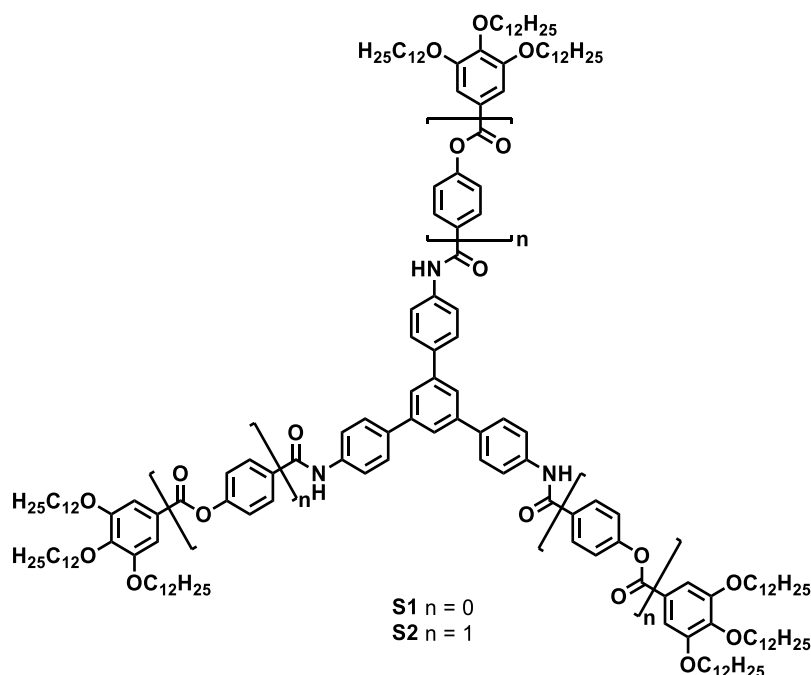


Abbildung 44. Strukturen der dreiarmligen Amidsterne **S1** und **S2**.

Abbildung 45 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen der kleineren Sternverbindung **S1**. Beim Kühlen aus der isotropen Phase werden Mosaiktexturen erhalten, die auf die Bildung einer kolumnaren Phase schließen lassen. Das Material erweist sich dabei als hochviskos, ist aber scherbar, was seinen flüssigkristallinen Charakter belegt. Wird der große Brechungsindex des λ -Kompensators parallel zur Scherrichtung, die gleichbedeutend mit der Orientierungsrichtung der Kolumnen ist, in den Strahlengang eingebracht, so erscheint die Probe gelb (Abbildung 45A). Deren größte Polarisierbarkeit liegt demnach orthogonal zum großen Brechungsindex des λ -Kompensators und zur Kolumnenrichtung. Eine Drehung des Probenstischs um 90° führt somit zur parallelen Ausrichtung der größten Polarisierbarkeit der Probe und des großen Brechungsindex des λ -Kompensators. Durch die Addition nimmt die Doppelbrechung zu und das Material erscheint nun blau (Abbildung 45B). Die Mesophase ist folglich optisch negativ. Ohne Scheren verändert sich die ursprüngliche Mosaiktextur bei weiterem Abkühlen kaum. Unterhalb von ca. 95°C kann jedoch die Ausprägung einer zusätzlichen Feinstruktur beobachtet werden, die sich bis ca. 80°C deutlich verstärkt (Abbildung 45C, D). Innerhalb dieses Temperaturfensters kommt es außerdem zum Verlust der Scherbarkeit des

Materials. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Niedertemperaturphase nicht mehr flüssigkristallin ist, aber ebenfalls eine kolumnare Packung besitzt.

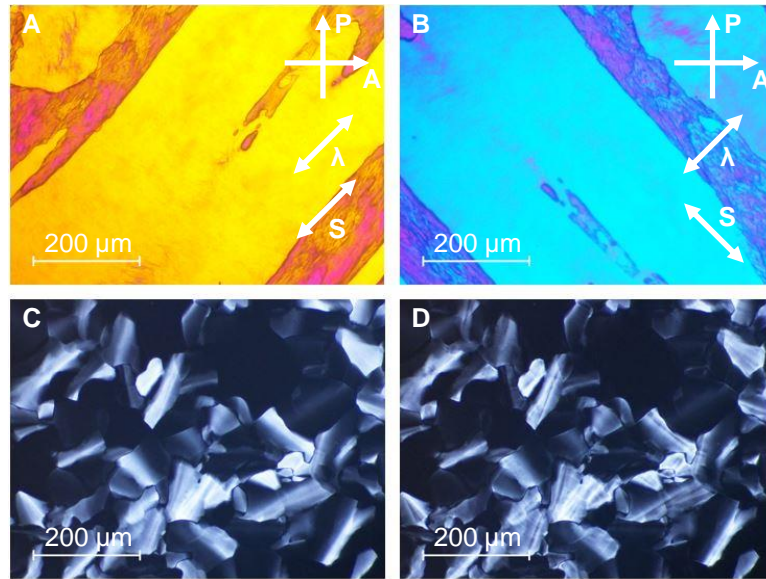


Abbildung 45. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Amidsterns **S1**. A, B) Aufnahmen bei eingeführtem λ -Kompensator nach Scheren bei 120.5 °C. C) Mosaiktextur bei 93.8 °C und D) bei 80.0 °C.

Gemäß der DSC-Messungen handelt es sich um einen Übergang zweiter Ordnung. Dabei kann in der Kühlkurve keine thermische Signatur und für das Heizen nur eine geringfügige Änderung der Basislinie mit einer Glas temperatur von 95.3 °C festgestellt werden (Abbildung 46, Tabelle 6). Die Bildung der Glasphase mag in der hohen Viskosität begründet liegen, durch welche ein Kristallisationsprozess möglicherweise kinetisch gehemmt wird. Die hohe Viskosität verweist zudem ebenso wie die relativ große Übergangsenthalpie von 9.8 kJ/mol am Klärpunkt auf eine gute Ordnung der LC-Phase.

Im Gegensatz dazu sind im Fall des Amidsterns **S2** die Übergänge aus der und in die isotrope Phase von geringen Enthalpien begleitet, wobei im Kühlprozess eine kleine Hysterese von 1.1 °C auftritt. Beides sind Indizien für die Flüssigkristallinität des Materials. Zusätzlich zeigt sich im zweiten Heizen bei 172.8 °C ein weiterer Phasenübergang.

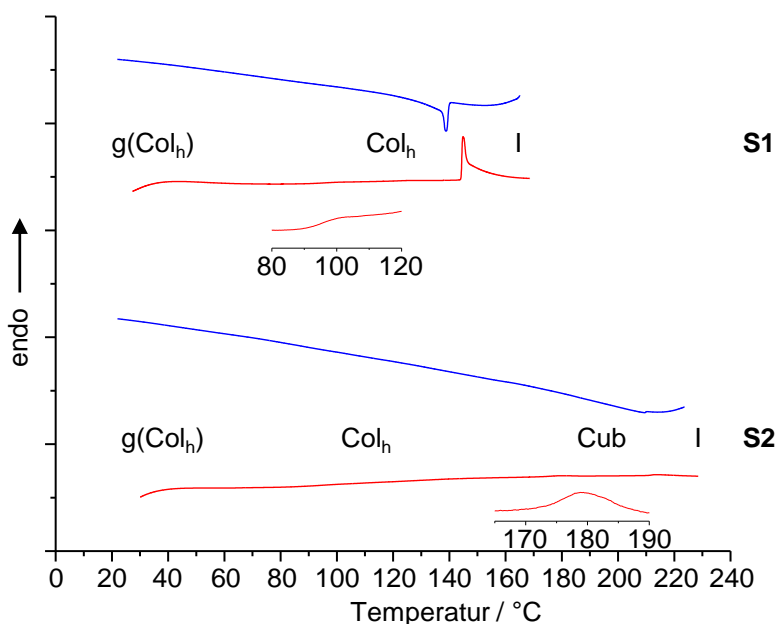


Abbildung 46. DSC-Kurven der Amidsterne **S1** und **S2** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 6. Thermotrope Eigenschaften der Amidsterne **S1** und **S2**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S1	Cr(Col _h) 92.8-110.3 ^[b] Col _h 144.2 / 9.8 I I 139.8 / 6.6 Col _h 93.8-80.0 ^[c] Cr(Col _h)
S2	g(Col _h) ^[d] 83.3 (T _g) Col _h 172.8 / 0.4 ^[e] Cub 211.1 / 0.5 I I 210.0 / 0.7 Cub 166.5 ^[c] Col _h 98.4-80.0 ^[c] (T _g) g(Col _h) ^[d]

[a] Cr: weichkristalliner Zustand, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Cub: kubisch mizellare Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glasstemperatur. [b] anhand von Röntgendiffraktogrammen eingegrenzter Temperaturbereich; auf der DSC-Zeitskala erstarrt das Material dagegen glasartig und zeigt beim erneuten (zweiten) Heizen einen Glasübergang bei 95.3°C. [c] im Polarisationsmikroskop beobachtet. [d] nach langsamem Abkühlen bildet sich die thermodynamisch stabile g(Col_h)-Phase, auf der DSC-Zeitskala dagegen wird die kubische Glasphase eingefroren. [e] Übergang aus unvollständig gebildeter Col_h-Phase.

Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erscheint die Verbindung **S2** auch knapp unterhalb des mittels DSC ermittelten Klärpunkts nicht doppelbrechend. Sie besitzt im Unterschied zur isotropen Flüssigkeit hier aber eine so geringe Fluidität, dass die durch ein Scheren der Probe erzeugte Struktur weitgehend bestehen bleibt (Abbildung 47A). Aufgrund dieses Verhaltens ist das Vorliegen einer kubischen Mesophase naheliegend. Wie bereits in der dynamischen Differenzkalorimetrie können auch unter dem Polarisationsmikroskop beim Kühlen mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min keine weiteren Phasenumwandlungen beobachtet werden, was auf ein Erstarren der Probe in der kubischen Symmetrie hindeutet. Durch anschließendes Aufheizen mit einer verringerten Heizrate von 2 K/min wird jedoch ab ca. 130 °C eine schwach doppelbrechende Mosaiktextur induziert (Abbildung 47B). Dabei verstärkt sich die Doppelbrechung mit steigender Temperatur, da sich die Mobilität der Mesogene so erhöht, dass diese offensichtlich eine thermodynamisch stabilere kolumnare Ordnung einnehmen können. Die vollständige Phasenumwandlung, die an einer sich nicht mehr ändernden Textur zu erkennen ist, wird allerdings sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen

erst durch Tempern knapp unterhalb des Übergangs in die kubische Phase erreicht (Abbildung 47C). Dies lässt darauf schließen, dass die Kinetik für die Ausbildung der kolumnaren Mesophase sehr langsam ist. Daher entsteht letztere bei den DSC-Messungen vor dem Übergang in die kubische Phase nur partiell, weshalb für einen vollständigen Phasenübergang ein größerer Enthalpiebetrag als die beobachteten 0.4 kJ/mol angenommen werden kann (Tabelle 6). Durch Scheren und entsprechende Ausrichtung der Probe kann mithilfe des λ -Kompensators die reversible Überführung beider LC-Phasen ineinander veranschaulicht werden (Abbildung 47D, E, F). Die zunächst blau erscheinenden Bereiche der optisch negativen kolumnaren Phase verschwinden beim Tempern bei 178.4 °C, da sich die optisch isotrope kubische Phase ausbildet. Nach dem anschließenden Kühlen auf 160.0 °C und Tempern kehrt die Blaufärbung wieder zurück, was die Reorganisation in der kolumnaren Struktur anzeigt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird diese glasartig eingefroren (Tabelle 6).

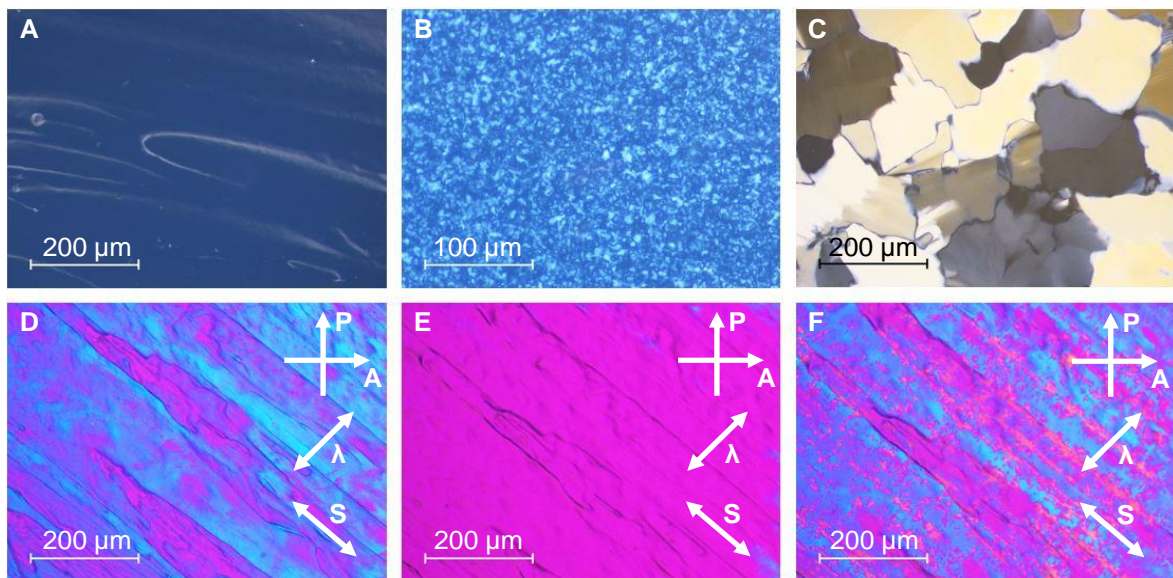


Abbildung 47. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Amidsterns **S2**. A) Gescherte Probe bei 188.5 °C. B) Mosaiktextur bei 144.4 °C während des Heizens mit 2 K/min und C) bei 164.6 °C nach Tempern für 10 min. Die Aufnahmen nach Scheren des Materials und Tempern für jeweils 10 min bei D) 162.8 °C, E) 178.4 °C und F) 160.0 °C demonstrieren die Reversibilität des Übergangs zwischen der kolumnaren und der kubischen Mesophase.

Die Strukturaufklärung der Mesophasen erfolgte für beide Verbindungen durch Röntgenbeugungsexperimente. Die Ergebnisse für die flüssigkristalline Hochtemperaturphase von Verbindung **S1** sind in Abbildung 48 dargestellt. Im Weitwinkelbereich tritt ein breiter Halo in Erscheinung, welcher mit dem mittleren Abstand der ungeordneten Alkylketten von ca. 4.6 Å korreliert (Tabelle 7). Dabei zeigt das meridionale Maximum die im Mittel orthogonale Orientierung der Mesogene zur Kolumnenachse an. Bei kleinen Winkeln lassen sich drei intensive äquatoriale Reflexe mit einem reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2$ beobachten, was ihre Zuordnung zu einer kolumnar hexagonalen Phase mit einem Kolumnendurchmesser von 38.6 Å erlaubt (Tabelle 7). Darüber hinaus liegen auf beiden Seiten des Meridians die

diffusen Signale (i), die auf eine dreidimensionale Überstruktur entlang der Kolumnen hindeuten. Häufig wird die Packung von Sternmesogenen durch die Selbstorganisation in helikalen Aggregaten optimiert.^[50,209,210] Dies kann bei Verbindung **S1** insbesondere durch die Propellerkonformation des Triphenylbenzolkerns, welche eine Folge der sterischen Hinderung der *ortho*-Wasserstoffatome ist, begünstigt werden.^[96,211] Aufgrund der C_3 -symmetrischen Molekülstruktur ist hierbei die Bildung einer Tripelhelix naheliegend. Für eine solche Packung sind die Reflexe der ersten beiden Schichtlinien generell sehr schwach oder nicht vorhanden.^[212] Die diffusen Signale (i) befinden sich demnach auf der Schichtlinie der *hk3*-Ebenen, wobei der dreifache *d*-Wert von 51.0 Å dem *c*-Parameter der hexagonalen Elementarzelle entspricht. Ein Kolumnenabschnitt dieser Größe umfasst bei einer Dichte von 1.00 g/cm³ 17 Moleküle. Mithilfe der in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Gleichungen wird ein Radius des aromatischen Kolumnenkerns von 8.7 Å berechnet, während für ein in *Materials Studio* erstelltes sternförmiges Konformer ein wesentlich größerer Wert von 13.0 Å bestimmt werden kann. Da eine Faltung der Mesogene kaum möglich ist, resultiert der Unterschied vermutlich aus der Bildung helikaler Furchen.

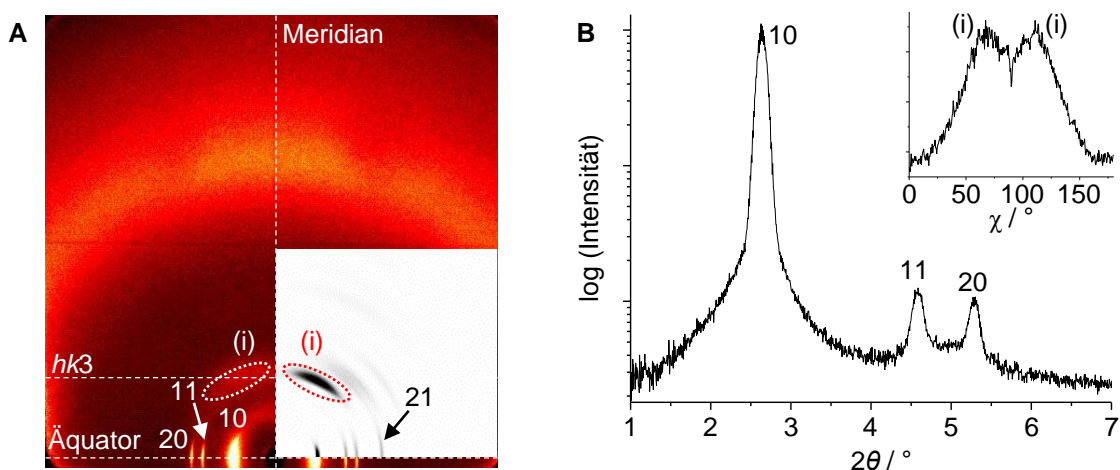


Abbildung 48. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Hochtemperaturphase der Verbindung **S1** bei 110 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (21 cm). Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (Programm *Clearer*) basierend auf dem Modell der idealen Tripelhelix (vgl. Abbildung 49). B) Integration des WAXS-Diffraktogramms (21 cm) entlang des Äquators. Einschub: Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 5.4-7.0^\circ$.

Tabelle 7. Zellparameter der Mesophasen der dreiarmligen Amidsterne **S1** und **S2**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	<i>a</i> [Å]	<i>d</i> _{halo} [Å]	<i>c</i> [Å] ^[b]	<i>Z</i> ^[b]	ρ [g/cm ³] ^[b]
S1	Cr(Col _h) (25)	40.5	4.4	57.2	_ ^[c]	_ ^[c]
	Cr(Col _h) (67)	40.9	4.6	57.8	_ ^[c]	_ ^[c]
	Col _h (110)	38.6	4.6	51.0	17	1.00
S2	g(Col _h) (25)	48.5	4.5	67.0	30 (31)	0.98 (1.01)
	Col _h (93)	48.6	4.6	67.9	30 (31)	0.96 (0.99)
	Cub (189)	55.3	4.7	-	36	0.95

[a] Cr: weichkristalliner Zustand, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Cub: kubisch mizellare Phase. Für die Übersicht über die *d*- sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 36 und Tabelle 37. [b] *c*: Höhe der Elementarzelle, die von *Z* Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. Für die weichkristalline Phase von **S1** wurde *c* aus der Position des 003-Reflexes berechnet. Für die anderen kolumnaren Phasen wurde *c* gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der diffusen meridionalen Signale (i) ermittelt. [b] Zur genaueren Strukturaufklärung der weichkristallinen Phase sind weitere Untersuchungen notwendig.

Anhand der ermittelten Zellparameter wurde mit *Materials Studio* ein Modell der kolumnar hexagonalen Mesophase erstellt (Abbildung 49). Die Mesogene besitzen eine intrakolumnare Distanz von 3.0 Å und sind bezüglich ihrer nächsten Nachbarn um $360^\circ/17 = 21.2^\circ$ um die Kolumnenachse rotiert. Hieraus resultiert eine ideale Tripelhelix, deren Ordnung durch die CPK-Darstellung der Amidfunktionen hervorgehoben werden soll (Abbildung 49B). Weiterhin ist ersichtlich, dass der Moleküldurchmesser größer als der *a*-Parameter ist (Abbildung 49A). Die aliphatischen Ketten müssen sich also entweder verfangern oder zurückfalten, um eine dichte Packung in der Peripherie zu ermöglichen. Eine Geometrieoptimierung ergab eine Struktur, welche aufgrund der Variation vieler Diederwinkel und der lateralen Versetzung der Moleküle von der Kolumnenachse deutlich von der idealen Tripelhelix abweicht. Da mithilfe von *Clearer*^[134] allerdings kein Röntgendiffraktogramm erzeugt werden konnte, welches dem experimentellen Beugungsbild ähnlich ist, wurde ebenfalls eine auf dem idealen Modell basierende Simulation durchgeführt (Abbildung 48A, Einschub). Aus dieser geht hervor, dass die reale Struktur durch das ideale Modell prinzipiell beschrieben werden kann und demnach eine hohe Ordnung besitzt. Jedoch sind die Signale (i) im experimentellen Beugungsbild verhältnismäßig schwächer und diffuser. Diese Unterschiede lassen auf eine größere Unordnung in der Realität, insbesondere auf eine geringere Korrelation in Kolumnenrichtung, aufgrund einiger Abweichungen von der idealen Tripelhelix schließen. In dieser sind die zentralen Benzolringe für typische π - π -Abstände von 3.4 Å zu dicht gepackt. Dadurch würden so große repulsive Wechselwirkungen erzeugt, dass eine cofaciale Anordnung der Moleküle nicht mehr plausibel ist. Bei der Stapelung in den realen Kolumnen muss die sterische Abstoßung also durch eine, wenn auch nur geringe, laterale Versetzung der Mesogene von der Kolumnenachse verringert werden. Dabei unterscheiden sich auch die Triphenylbenzolkern, da sie nicht in einer perfekten Propellerkonformation vorliegen und die Diederwinkel zwischen den einzelnen Phenylringen sowie zwischen den Phenylringen und den Amidfunktionen

variieren. Außerdem nehmen die peripheren Ketten vermutlich keine all-*anti*-Konformation ein, sondern sind unterschiedlich stark gefaltet und füllen dadurch teilweise die Freiräume zwischen den Armen.

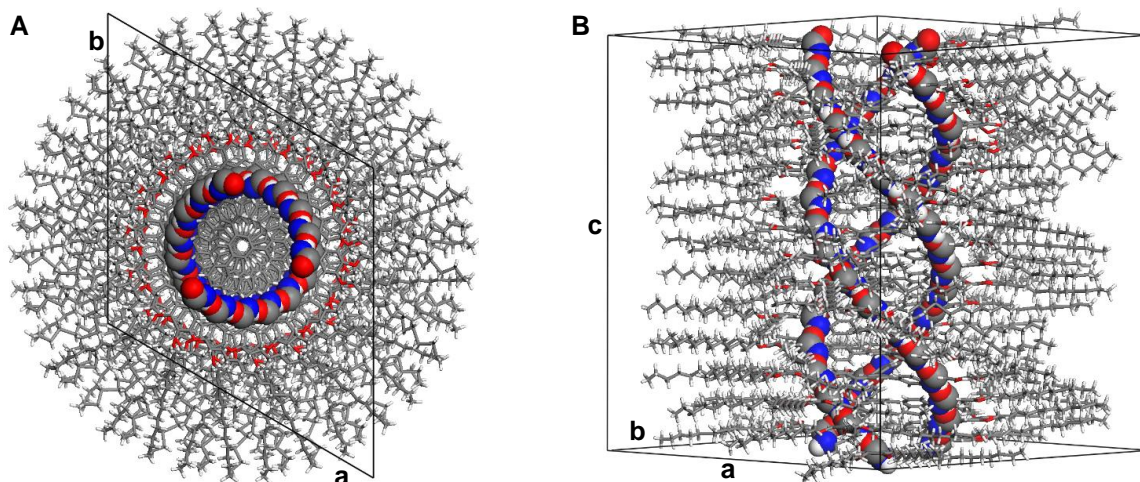


Abbildung 49. Mit der Software *Materials Studio* erstelltes Modell (nicht geometrieoptimiert) einer Elementarzelle der kolumnar hexagonalen Hochtemperaturphase von Verbindung **S1** in der A) Ansicht in Kolumnenrichtung und B) Seitenansicht. Die CPK-Darstellung der Amidfunktionen verdeutlicht die Organisation der Mesogene in der idealen Tripelhelix.

Infolge dieser Diskrepanzen können in der realen Struktur nicht alle Amidgruppen identische Wasserstoffbrückenbindungen wie in der idealen Tripelhelix bilden. Bao *et al.* zeigen in ihrer Studie auf, dass in einem Xerogel von **S1** mit lamellarer Ordnung Wasserstoffbrücken entscheidend zur Selbstorganisation der helikalen Filamente beitragen.^[96] Um die Bedeutung von Wasserstoffbrücken auch in der kolumnar hexagonalen Mesophase zu evaluieren, wurde diese mittels temperaturabhängiger FT-IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 50). Bei 30 °C erscheint dabei eine relativ breite Bande mit einem Maximum bei 3292 cm⁻¹, was typisch für die N-H-Streckschwingung von Amidfunktionen ist, welche intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden.^[96] Die Intensitätsmaxima der Amid-I-Bande bei 1641 cm⁻¹ und bei 1647 cm⁻¹ weisen ebenfalls auf Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonylgruppen hin.^[96,177] Mit steigender Temperatur ist eine sukzessive Verschiebung der N-H-Schwingungsbande zu größeren Wellenzahlen zu beobachten, wobei gleichzeitig die Intensität abnimmt. Diese Veränderungen belegen eindeutig, dass sowohl die mittlere Bindungsstärke als auch der Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen kleiner werden.^[96,213] Die Abnahme der Gesamtintensität in diesem Bereich ist darauf zurückzuführen, dass der Extinktionskoeffizient für die Absorption der N-H-Schwingung in freier Form viel kleiner als im gebundenen Zustand ist.^[214] Daher wird keine neue Bande für die freie N-H-Schwingung, die bei etwa 3450 cm⁻¹ zu erwarten wäre,^[214] festgestellt. Die Lage des Maximums bei 3334 cm⁻¹ sowie die Intensität dieser Bande bei 210 °C zeigen demnach, dass einige Mesogene selbst mehr als 70 °C oberhalb des Klärpunkts Wasserstoffbrücken bilden. Im Bereich der Amid-I-Bande bewirkt das Lösen der Wasserstoffbrücken bei höherer Temperatur ebenso Intensitätsveränderungen. Während die Maxima bei niedrigeren Wellenzahlen intensitätsschwächer werden, tritt bei 1683 cm⁻¹ zunehmend eine

Schulter hervor, welche charakteristisch für die Schwingung der freien Carbonylfunktion ist.^[213] Die FT-IR-Spektren zeigen, dass in der LC-Phase die Banden bezüglich ihrer Intensität und Lage zwischen denen der isotropen und der Niedertemperaturphase liegen. Somit bestätigen sie, dass die Amidfunktionen der Mesogene **S1** in der LC-Phase nur teilweise Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Kolonnen ausbilden und dementsprechend in der Realität keine ideale Tripelhelix vorhanden sein kann.

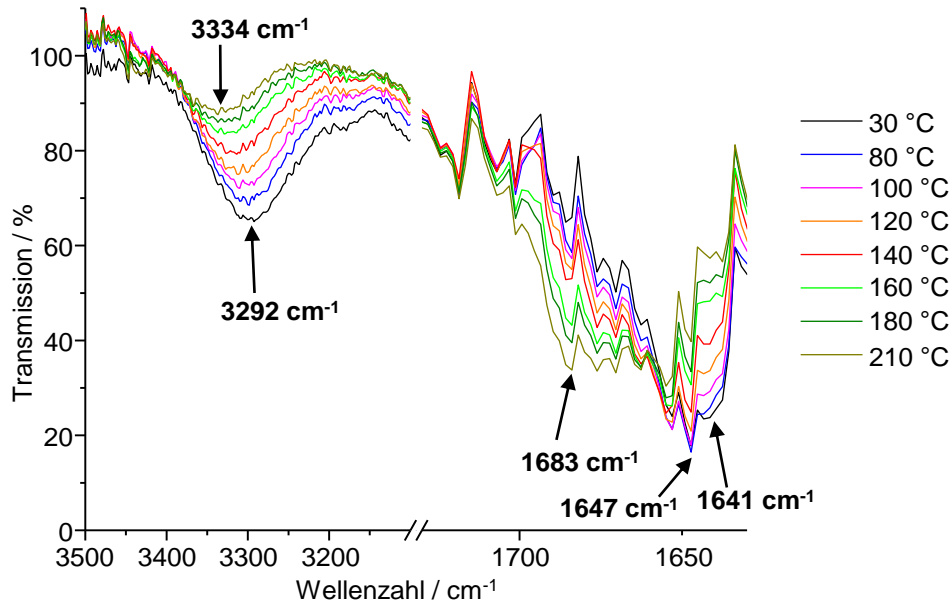


Abbildung 50. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren des Amidsterns **S1**.

Nach dem Extrudieren der Substanz aus der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase und anschließendem Erwärmen der orientierten Faser auf Temperaturen über ca. 90 °C erscheinen im WAXS-Diffraktogramm zahlreiche Reflexe über den gesamten Winkelbereich, was die Entstehung eines weichen Kristalls vermuten lässt (Abbildung 51A). Vermutlich wird die kolumnare Struktur des Flüssigkristalls durch das abrupte Abkühlen der Probe zunächst eingefroren und bei anschließender Temperaturerhöhung führt die höhere Mobilität der Mesogene zur Selbstorganisation in der weichkristallinen Phase. Die meridionalen Reflexe liegen auf äquidistanten Schichtlinien. Die Struktur konnte jedoch nicht hinreichend genau bestimmt werden. Bei weiterem Heizen bleibt diese Phase bis zum Übergang in die isotrope Phase erhalten. Wird letztere wiederum abgekühlt, entsteht die kolumnar helikale LC-Phase (vgl. Abbildung 48). Findet das Absenken der Temperatur aus der LC-Phase nicht durch Abschrecken wie beim Extrudieren, sondern durch ein langsames Abkühlen der Faser statt, wird ein Beugungsmuster mit einem deutlich ausgeprägteren Halo detektiert (Abbildung 51B). Die Vielzahl der Reflexe deutet interessanterweise auch in diesem Fall auf die Umwandlung in eine weichkristalline Phase hin, wobei sich deren Ordnung jedoch von der nach dem Extrudieren und anschließenden Heizen gebildeten Struktur unterscheidet. Offenbar wird diese Phase nur beim Tempern im Bereich der Kristallisationstemperatur gebildet, kontinuierliches Abkühlen wie bei der Polarisationsmikroskopie und in der dynamischen Differenzkalorimetrie führt dagegen nicht zur Kristallisation, sondern zum glasartigen Erstarren. Allerdings korreliert

der Temperaturbereich, in dem sich unter dem Polarisationsmikroskop die Feinstruktur ausprägt (vgl. Abbildung 45C, D), gut mit dem aus der Röntgenbeugung hervorgehenden Phasenübergang. Bei erneuter Temperaturerhöhung zeigt ein bei 110 °C aufgenommenes Diffraktogramm wieder direkt die Reflexe der kolumnar hexagonalen LC-Phase. Offenbar bildet sich die erste weichkristalline Phase nur beim Erwärmen der mittels Extrudieren aus der LC-Phase abgeschreckten Probe, in welcher die kolumnare Ordnung der LC-Phase und nicht die Struktur der zweiten weichkristallinen Phase vorliegt. Das Diffraktogramm letzterer zeigt äquatoriale Kleinwinkelreflexe, die sich im Gegensatz zur ersten weichkristallinen Phase einem hexagonalen Gitter zuordnen lassen (Abbildung 51B, C). Dabei nimmt der Kolumnendurchmesser verglichen mit der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase nur geringfügig zu, was nahelegt, dass die Ordnung zwischen den einzelnen Kolumnen erhalten bleibt (Tabelle 7). Auf dem Meridian finden sich jedoch mehr Reflexe als im Diffraktogramm der LC-Phase, wobei auf jeder dritten Schichtlinie eine höhere Intensität festgestellt werden kann. Diesen Reflexen kann dementsprechend ihre jeweilige Indizierung (003, 006, 009, 0012) zugewiesen werden. Das Beugungsbild deutet somit auf eine Tripelhelix als weiterhin bestehende Grundstruktur entlang der Kolumnenachsen hin, allerdings geht aus den 2θ -Werten eine Vergrößerung des c -Parameters hervor. Außerdem ist eine höhere Ordnung als in der LC-Phase zu erkennen. Während sich in der LC-Phase mittels der Scherrer-Formel aus der Halbwertsbreite der diffusen Signale (i) eine Korrelationslänge von weniger als einer Ganghöhe ergibt, erweitert sich diese in der weichkristallinen Niedertemperaturphase auf mehrere Ganghöhen. Für eine genauere Strukturaufklärung bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen.

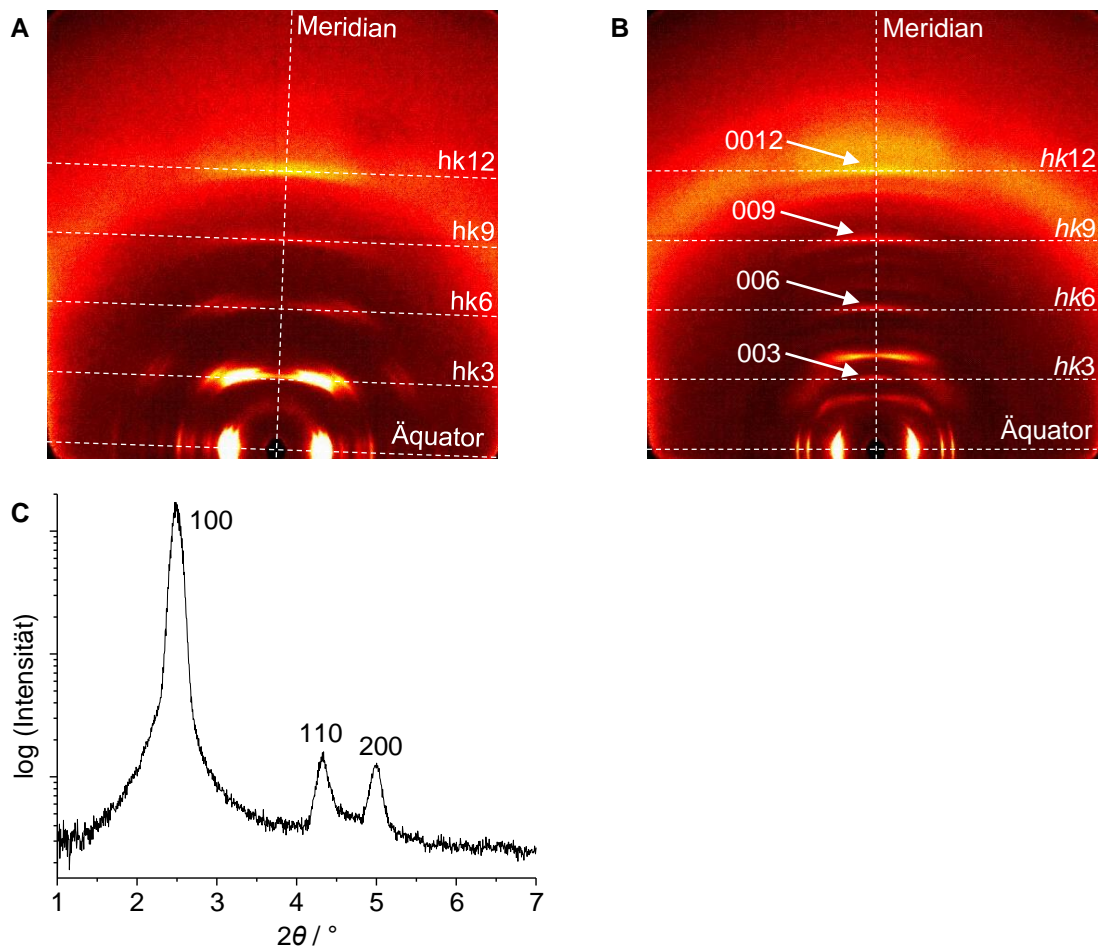


Abbildung 51. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphasen des Amidsterns **S1**. A) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 110 °C nach Extrudieren aus der LC-Phase und anschließendem Heizen. B) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 67 °C nach langsamem Abkühlen aus der LC-Phase. C) Integration des WAXS-Diffraktogramms (21 cm) bei 67 °C entlang des Äquators.

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente für den Amidstern **S2** dargestellt. Das WAXS-Diffraktogramm ohne Reflexe bei mittleren Winkeln sowie mit dem breiten Halo im Weitwinkelbereich ist typisch für eine kolumnare Mesophase (Abbildung 52A). Dabei zeigt das meridionale Maximum, dass die Mesogene im Mittel nicht gegen die Kolumnenachse getiltet sind. Auf dem Äquator befinden sich drei intensive Kleinwinkelreflexe, die auf eine hexagonale Ordnung mit einem Kolumnendurchmesser von 48.6 Å schließen lassen (Abbildung 52B, C, Tabelle 7). Dieser Wert ist im Vergleich zum Durchmesser des sternförmigen Konformers mit Ketten in *all-anti*-Konformation deutlich kleiner und verweist somit auf die Faltung der Ketten und eine partielle Einlagerung in die Zwischenräume der Arme sowie auf die gegenseitige Durchdringung der peripheren Ketten angrenzender Kolumnen, wie es bereits bei Verbindung **S1** der Fall war. Darüber hinaus wird im Diffraktogramm ein Satz von vier diffusen Signalen (i) beobachtet, welcher symmetrisch zu Äquator und Meridian liegt (Abbildung 52B). Durch einen χ -Scan wird deutlich, dass diese Signale eine fast ebenso große Intensität aufweisen wie die 11- und 20-Reflexe zusammen (Abbildung 52C, Einschub). Unter der Annahme, dass die Mesogene entsprechend ihrer Symmetrie analog zu Verbindung **S1** eine Tripelhelix bilden und die diffusen Signale (i) sich auf der dritten

Schichtlinie befinden, kann mithilfe von Gleichung 4.14 eine Periodizität von 67.9 Å entlang der Kolumnenachse bestimmt werden (Tabelle 7).

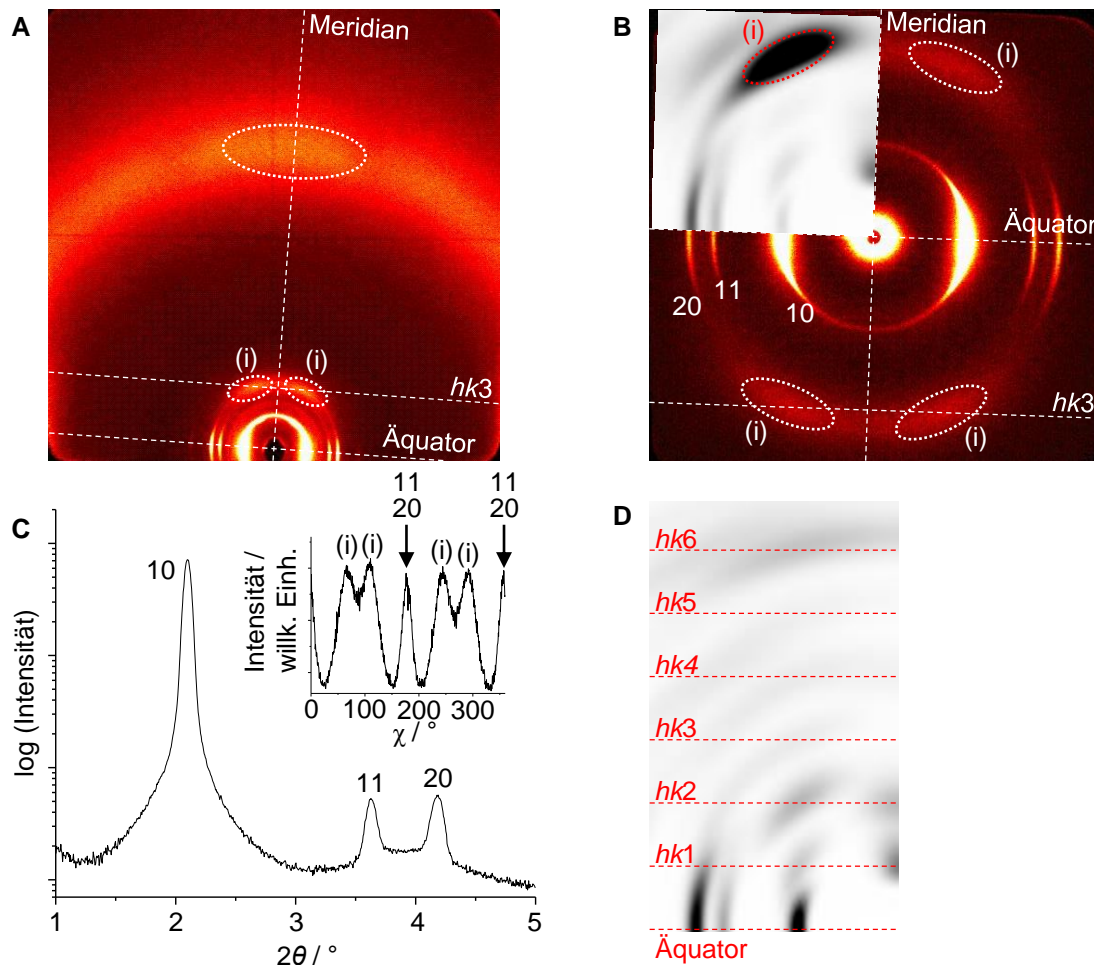


Abbildung 52. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphase des Amidsterns **S2** bei 93 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (21 cm). B) MAXS-Diffraktogramm (68 cm). Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (*Clearer*) basierend auf dem Modell einer Elementarzelle der 30₁-Helix (vgl. Abbildung 54A). C) Integration des MAXS-Diffraktogramms entlang des Äquators. Einschub: Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 3.5\text{-}5.0^\circ$. D) Mithilfe von *Clearer* simuliertes Röntgendiffraktogramm basierend auf dem Modell einer Elementarzelle der 31₂-Helix (vgl. Abbildung 54B).

Informationen bezüglich der Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Amidfunktionen innerhalb der helikalen Kolumnen wurden wiederum mittels temperaturabhängiger FT-IR-Spektroskopie erhalten (Abbildung 53). Das Maximum der N-H-Schwingungsbande liegt bei 30 °C bei 3319 cm⁻¹ und verschiebt sich mit steigender Temperatur zu größeren Wellenzahlen, wobei die Intensität der Bande sukzessive abnimmt. Dies legt nahe, dass die Amide Wasserstoffbrücken bilden, deren Anzahl und Stärke mit der Temperaturerhöhung kontinuierlich geringer werden.^[177,214] Auch die Veränderungen im Bereich der Amid-I-Bande sind damit im Einklang.^[96,213] Die Intensitäten der Maxima bei 1640 cm⁻¹ und bei 1647 cm⁻¹ werden kleiner, während eine Schulter bei 1684 cm⁻¹ intensitätsstärker wird. Die Messergebnisse demonstrieren dabei, dass auch in der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase und sogar in der isotropen

Phase des Amidsterns **S2** ähnlich wie bei Verbindung **S1** noch partiell Wasserstoffbrücken vorhanden sind.

Im Vergleich zum kleineren Sternmesogen **S1** wird die N-H-Bande bei größeren Wellenzahlen beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür mag in Packungsunterschieden beider Verbindungen in ihren kolumnaren Mesophasen liegen, was Unterschiede hinsichtlich der durchschnittlichen Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zur Folge haben kann. Eine weitere Ursache kann der unterschiedliche Elektronenreichtum des jeweils mit der Amidfunktion konjugierten Aromaten sein. Die Dodecyloxyketten von **S1** können durch ihren +M-Effekt Elektronendichte auf die Carbonylgruppe übertragen, bei **S2** hingegen ist dies nicht möglich. Dadurch wird auch die Elektronendichte am Stickstoff und somit die Stärke der N-H-Bindung in beiden Verbindungen unterschiedlich beeinflusst.

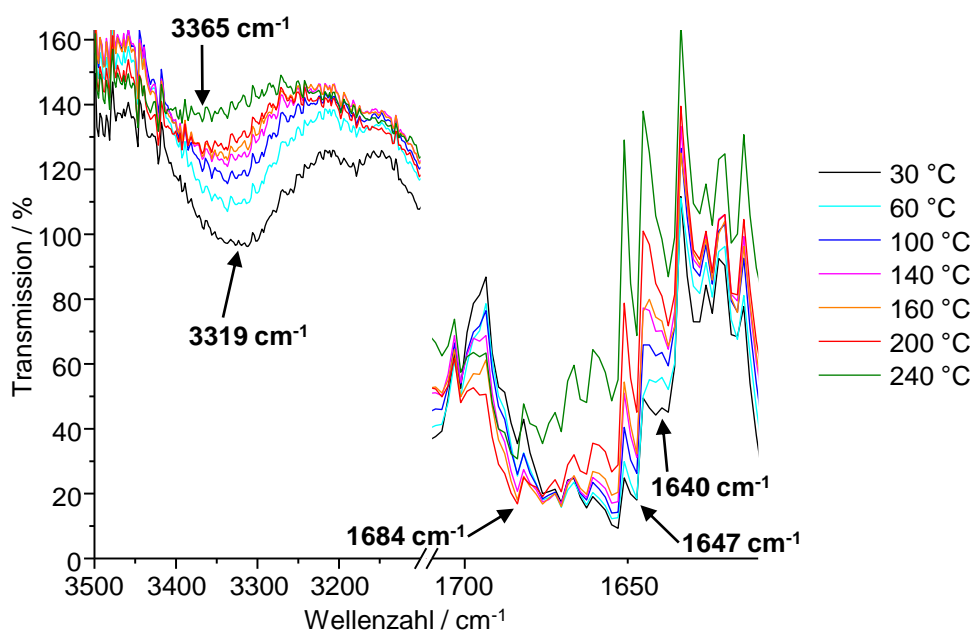


Abbildung 53. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren des Amidsterns **S2**. In der isotropen Phase (240 °C) sind die Transmissionswerte durch die mit dem Phasenübergang verbundene Änderung der Filmmorphologie leicht erhöht.

Um auf Basis der vorliegenden Daten ein Modell der hexagonalen Mesophase von **S2** zu erstellen, wurde zunächst wieder nach den Gleichungen aus Abschnitt 4.2.5 die Molekülzahl für eine Elementarzelle berechnet. Hierbei ergibt sich sowohl mit 30 als auch mit 31 Molekülen eine plausible Dichte (Tabelle 7). In beiden Varianten ist der aus den Röntgendaten ermittelte Radius des Kolumnenkerns um mehr als 5.0 Å kleiner als für ein modelliertes sternförmiges Konformer. Dies kann im Gegensatz zu Verbindung **S1** nicht nur auf der Nanosegregation in helikalen Furchen, sondern durch die längeren Arme von **S2** auch auf der Faltung des Oligobenzoatgerüsts beruhen. Eine mögliche Packung besteht in einer 30_1 -Helix, d.h. die 30 Mesogene befinden sich in einer Ganghöhe von 67.9 Å, wobei sie jeweils um 12° bezüglich ihrer nächsten Nachbarn um die Kolumnenachse rotiert sind. Entlang dieser beträgt der mittlere Molekülabstand 2.26 Å, was für eine cofaciale Stapelung im Sinne einer idealen Tripelhelix zu gering ist. Stattdessen wird die sterische Abstoßung wie bereits bei der kolumnaren Phase von

S1 durch die laterale Versetzung der Mesogene von der Kolumnenachse minimiert, wie es auch nach der Geometrieoptimierung zu erkennen ist (Abbildung 54A). Dies sowie die unterschiedliche Orientierung der Amidgruppen ermöglichen trotz des relativ kleinen Rotationswinkels der Mesogene entlang der Kolumne teilweise die Ausbildung intrakolumnarer Wasserstoffbrücken. Vermutlich könnten letztere auch vorliegen, wenn benachbarte Mesogene eine doppelt so große Rotation bezüglich der Kolumnenachse, also 24° , besitzen würden. Allerdings hätte dies die Entstehung einer 15_1 -Helix zur Folge, bei der 30 Moleküle zwei Ganghöhen mit identischer Struktur bilden. Folglich müsste sich die Höhe der Elementarzelle halbieren. Eine solche Anordnung der Mesogene ist jedoch nicht mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung vereinbar, da keine *S* vorhanden sind, die mit der entsprechenden Periodizität korrelieren. Mit 31 Molekülen hingegen verringert sich der Rotationswinkel auf 23.2° , so dass die Periodizität tatsächlich erst nach zwei Ganghöhen erreicht wird. Aus der geometrieoptimierten Struktur dieser 31_2 -Helix geht hervor, dass ebenfalls eine laterale Versetzung der Molekülzentren von der Kolumnenachse besteht und partiell Wasserstoffbrücken zwischen den Amidfunktionen vorhanden sind (Abbildung 54B).

Beide gezeigten Varianten der Tripelhelix können die experimentellen Ergebnisse der Röntgenbeugung und der Schwingungsspektroskopie prinzipiell erklären und besitzen gemäß der Kraftfeldrechnungen (COMPASS) zudem sehr ähnliche Energien. Dabei erhöht sich auf ein Molekül bezogen in der helikalen Packung durch die Anpassung von Torsions- und Bindungswinkeln zwar die Valenzenergie im Vergleich zum Einzelmolekül um etwa 89 kJ/mol. Die nichtbindenden Wechselwirkungen sind jedoch für jedes Molekül um 722 kJ/mol geringer und können den energetischen Aufwand für die Konformationsänderungen somit überkompensieren. Auch für die Gesamtenergie ergibt sich erst durch die Aggregation in Kolumnen ein negativer Wert.

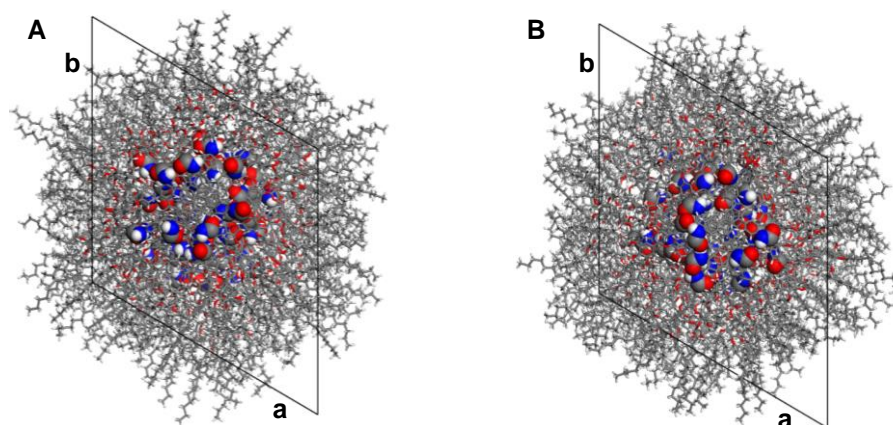


Abbildung 54. Mithilfe von *Materials Studio* geometrieoptimierte Elementarzelle (Kraftfeld COMPASS) der kolumnar hexagonalen Mesophase von Verbindung **S2** mit A) 30 Molekülen in einer Ganghöhe (30_1 -Helix) und B) 31 Molekülen in zwei Ganghöhen (31_2 -Helix) in der jeweiligen Ansicht in Kolumnenrichtung. Durch die CPK-Darstellung der Amidfunktionen werden die Abweichungen von einer idealen Tripelhelix infolge der lateralen Versetzung der Mesogene von der Kolumnenachse sowie verschiedener Molekülkonformationen deutlich. In beiden Modellen bilden die Amidfunktionen teilweise intrakolumnare Wasserstoffbrücken.

Die geometrioptimierten Modelle wurden für die Simulation von Röntgendiffraktogrammen mit der Software *Clearer*^[134] verwendet. Im Fall der 30₁-Helix stimmen die diffusen Signale (i) auf der dritten Schichtlinie gut mit denen des gemessenen Diffraktogramms überein (Abbildung 52B, Einschub). Dagegen ist die Intensität der äquatorialen Reflexe deutlich geringer. Im Vergleich dazu weisen die äquatorialen Reflexe im simulierten Diffraktogramm der 31₂-Helix eine höhere Intensität auf, da mit dem Einbau des 31. Moleküls eine Symmetrierniedrigung einhergeht (Abbildung 52D). In meridionaler Richtung hingegen sind die diffusen Signale auf der Schichtlinie der *hk3*-Ebenen schwächer als die *hk1*- und *hk2*-Reflexe. Darüber hinaus lässt das Erscheinen der Signale auf der *hk6*-Schichtlinie eine Unterteilung der Helix in sechs ähnliche Abschnitte vermuten. Die Simulation zeigt insgesamt eine wesentlich geringere Übereinstimmung mit dem experimentellen Beugungsbild als im Fall der 30₁-Helix.

Im Faserdiffraktogramm nahezu einer Monodomäne der Hochtemperaturphase von Verbindung **S2** finden sich vier Reflexlagen, die mit breiteren Signalen überlagern und deren Maxima symmetrisch bezüglich des Äquators und des Meridians verteilt sind (Abbildung 55A). Dies zeigt den Verlust der kolumnaren Orientierung entlang der Faser an. Das reziproke Abstandsverhältnis der Reflexe beträgt $\sqrt{2} : 2 : \sqrt{6} : \sqrt{8}$ und hat seinen Ursprung in einem kubischen Gitter. Aufgrund der geringen Anzahl der Reflexe kann zunächst keine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Gittertyp getroffen werden. Kubisch flächenzentrierte Raumgruppen kommen jedoch unter Beachtung der Reflexbedingungen nicht in Betracht.^[215] Ein primitives Gitter aus Elementarzellen mit einer Kantenlänge von 39.1 Å kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die dabei resultierende 100-Indizierung des Reflexes mit dem kleinsten 2θ -Wert und der größten Intensität entsprechend der Reflexbedingungen weder für die Symmetrien *Pm3n* und *P43n* (für beide gilt: *hhl*: $l = 2n$, *h00*: $h = 2n$) einer mizellaren noch für die *Pn3m*-Symmetrie (*Ok*: $k + l = 2n$, *h00*: $h = 2n$) einer bikontinuierlichen Phase erlaubt ist.^[215,216] Die Entstehung einer kubisch bikontinuierlichen Struktur oberhalb der kolumnar hexagonalen Phase würde zudem allgemein nicht mit der klassischen Phasensequenz bei Temperaturänderungen in Einklang stehen und ist somit unwahrscheinlich.^[108] Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, nimmt bei steigender Temperatur in der Regel das Volumen der flexiblen peripheren Dodecyloxyketten zu, während sich das Volumen der rigiden aromatischen Elemente kaum verändert.^[116,117] Ausgehend von der kolumnar hexagonalen LC-Phase ist demnach eine stärkere Grenzflächenkrümmung und infolgedessen die Bildung einer kubisch mizellaren Mesophase zu erwarten. Für letztere werden fast ausschließlich die Raumgruppen *Pm3n* und *Im3m* beobachtet.^[216] Die in Abbildung 55 gezeigte Indizierung der Reflexe stimmt bei einem *a*-Parameter von 55.3 Å mit beiden Symmetrien überein, wobei im Fall des primitiven Gitters der 100-, der 111- sowie der 300-Reflex gemäß der Reflexbedingungen (*hhl*: $l = 2n$, *h00*: $h = 2n$) ausgelöscht sind und auch der 210-Reflex nicht erkannt wird.^[215] Befinden sich in einer Elementarzelle 36 Mesogene, ergibt sich für die Dichte ein Wert von 0.95 g/cm³ (Tabelle 7). Um damit eine kubische Mesophase mit *Im3m*-Symmetrie zu erhalten, müssen zwei Mizellen mit jeweils 18 Molekülen gebildet werden. Die Schwerpunkte der Mizellen liegen dabei im Zentrum sowie auf den Ecken der Elementarzelle (Abbildung 56A).^[172,216] Anhand

einiger Metallomesogene wurde aufgezeigt, dass für die Selbstorganisation in kubisch mizellaren Phasen mit Innenzentrierung eine konische Form prädestiniert ist.^[217] Auch Oligobenzoatsterne, deren Arme über Esterfunktionen mit einem zentralen Benzolring verknüpft sind, können zu konusförmigen Konformeren falten und zu Mizellen aggregieren, bei denen die Aromaten im Inneren liegen und von den peripheren Ketten umhüllt sind.^[52] Verbindung **S2** besitzt mit dem Triphenylbenzolkern jedoch ein deutlich größeres rigides Zentrum, wodurch die Molekülgestalt nach einer entsprechenden Faltung der Oligobenzoatarme nicht einem vollständigen Konus, sondern eher einem Kegelstumpf gleicht. Würden 18 solcher Konformere eine Mizelle bilden, hätte dies im Inneren einen relativ großen Hohlraum zur Folge. Außerdem wäre der Mizellendurchmesser dann größer als die Kantenlänge der Elementarzelle. Diese Packung der Mesogene ist folglich in der Realität nicht möglich.

Mizellen können auch entstehen, wenn eine kolumnare Phase beim Übergang in die kubische Phase in kurze Segmente der Kolumnen zerfällt.^[218] Vermutlich wären zwei derartige Kolumnenbruchstücke aus jeweils 18 Mesogenen der Verbindung **S2** unter Berücksichtigung der Innenzentrierung ebenfalls nicht für eine effiziente Raumauffüllung geeignet. Im Gegensatz zur *Im3m*-Symmetrie sind in einem kubisch primitiven Gitter der Raumgruppe *Pm3n* in einer Elementarzelle acht Mizellen zweier verschiedener Arten enthalten (Abbildung 56B).^[218,219] Zwei Mizellen einer Art (blau) liegen dabei im Zentrum und auf den Ecken der Zelle, wobei sie ein innenzentriertes Gitter bilden. Die sechs übrigen Mizellen der anderen Art (grün) befinden sich paarweise mit den Mizellen benachbarter Elementarzellen auf den Würfelflächen. Für die Verteilung der 36 Mesogene von **S2** auf acht Mizellen in der Zelle erscheint für die mizellaren Aggregate eine Größe von 4-6 Molekülen (z.B. 2 x 6 + 6 x 4) geeignet. Die Bildung solcher Aggregate aus der kolumnar hexagonalen Phase ist in Abbildung 56C schematisch dargestellt. Im Zuge des Zerfalls in Kolumnenabschnitte kommt es zur Faltung der Oligobenzoatarme und deren peripherer Ketten, so dass diese auch die aromatischen Einheiten an den Bruchstellen umgeben und eine Mizelle gebildet wird, deren äußere Hülle vollständig aus aliphatischen Ketten besteht. Veranschaulichen lässt sich dies auch an einem Modell einer Mizelle aus sechs Mesogenen, welches mithilfe von *Materials Studio* erstellt wurde (Abbildung 56D). Mit einem Querschnitt von 47.0 Å passen diese Mizellen hervorragend in die kubische Elementarzelle, wobei gleichzeitig den kleineren Mizellen aus vier Mesogenen genügend Raum zur Verfügung steht.

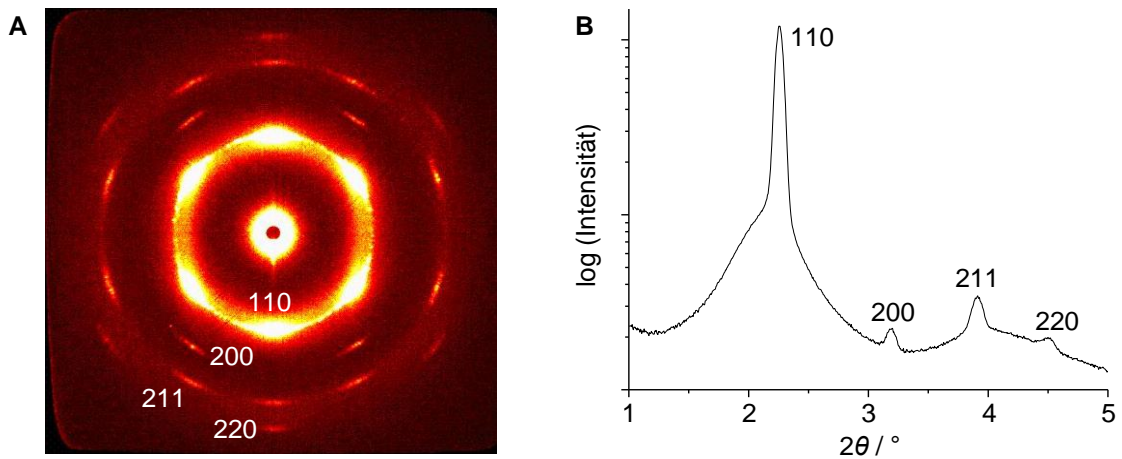


Abbildung 55. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Hochtemperaturphase des Amidsterns **S2** bei 189 °C. A) MAXS-Diffraktogramm (68 cm). Der 110-Reflex überlagert mit einem isotropen Signal, das auf ein vorheriges Heizen bis knapp unterhalb des Klärpunkts zurückzuführen ist. B) Integration des MAXS-Diffraktogramms im Bereich $\chi = 0\text{-}360^\circ$.

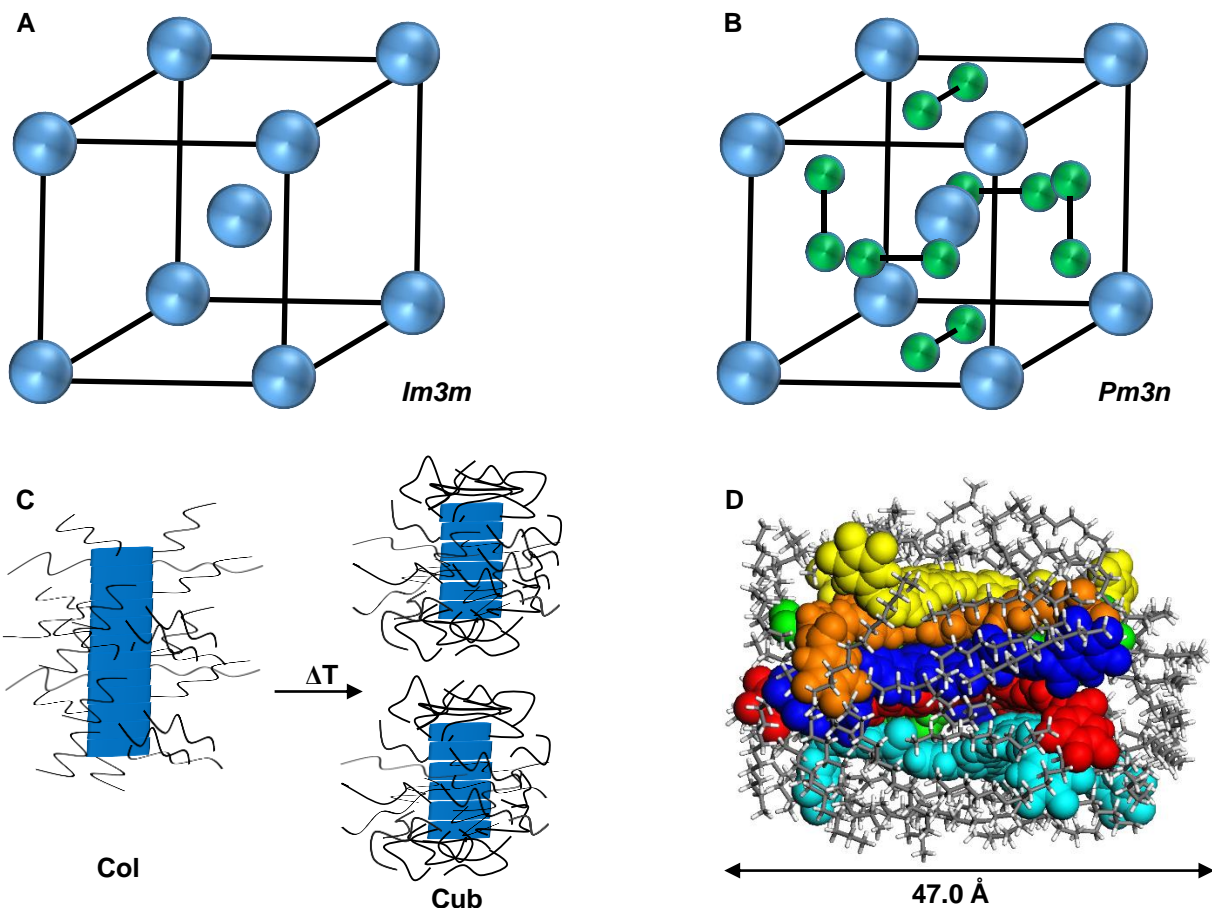


Abbildung 56. Kubische Gitter der Raumgruppen A) $Im3m$ und B) $Pm3n$.^[216] C) Schematische Darstellung der Bildung von zwei Mizellen aus einem Kolumnenbruchstück bei Temperaturerhöhung. D) Mizelle aus sechs Mesogenen der Verbindung **S2** (*Materials Studio*). Die aromatischen Segmente (farbig, CPK-Modell) sind vollständig von den peripheren Ketten (Stäbchen-Modell) umgeben.

Vergleicht man das thermotrope Verhalten beider Amidsterne, fällt auf, dass die Mesophasenstabilität der kolumnar hexagonalen Mesophase für das größere Derivat **S2** um 28.6 °C höher ist als im Fall von **S1**. Dabei bilden beide Verbindungen über ihre Amidgruppen jeweils partiell

Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der Anstieg von Übergangstemperaturen durch den Einbau zusätzlicher Wiederholungseinheiten ins Armgerüst ist in der Literatur jedoch auch bei C_3 -symmetrischen Sternmesogenen ohne Wasserstoffbrücken, z.B. bei solchen mit Oligo(phenylvinyl)- oder Oligobenzoatarmen, bekannt.^[92,99,174,220] Diese allgemeine Tendenz liegt in den größeren van-der-Waals-Kräften sowie der stärkeren Nanosegregation infolge einer größeren Differenz der kohäsiven Energiedichte ΔCED bei einer Erweiterung des aromatischen Molekülsegments begründet. Oberhalb der kolumnaren Phase von Verbindung **S2** ermöglicht zudem die Faltung der Oligobenzoatarme nach dem Zerfall in Kolumnenbruchstücke die Bildung von Mizellen, die sich in einer kubischen Mesophase organisieren, während die kürzeren Arme von **S1** nicht falten können. Hier führt das Aufbrechen der Kolumnen bei hohen Temperaturen daher direkt zum Übergang in die isotrope Phase.

6.4.2 Dreiarmlige Amidsterne des 1,3,5-Triaminobenzols (105)

Die Verbindungen **S16** und **S17** wurden im Rahmen der Syntheseveruche zu hexasubstituierten Benzolen erhalten (vgl. Abschnitt 6.1.4.2) und sind ebenfalls C_3 -symmetrische Amidsterne (Abbildung 57). Bei diesen besteht der aromatische Kern jedoch aus einem einzigen Benzolring.

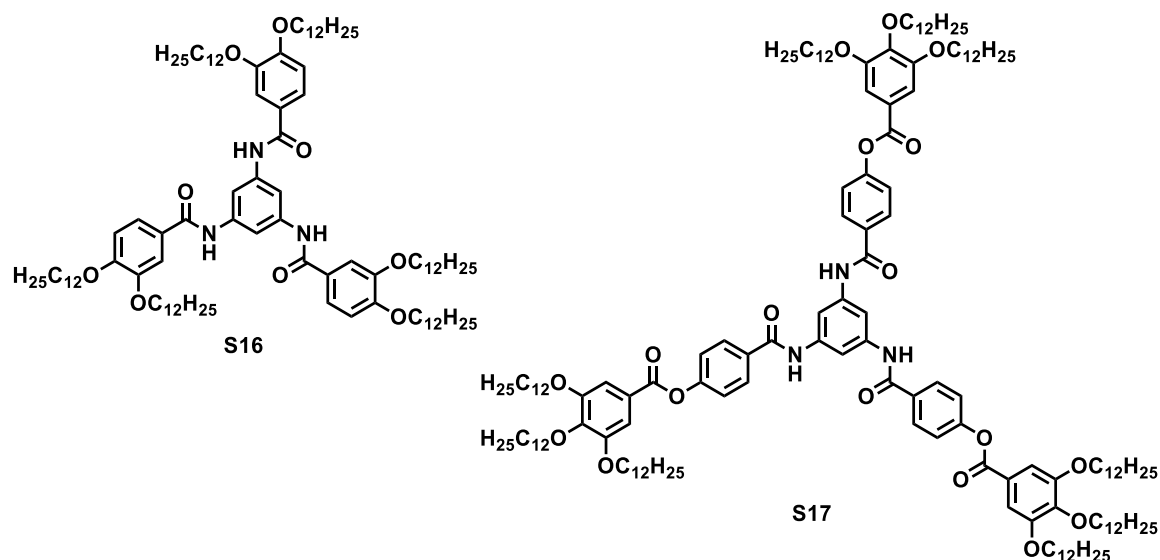


Abbildung 57. Strukturen der dreiarmligen Amidsterne **S16** und **S17**.

Beide Substanzen zeigen im Polarisationsmikroskop beim Unterschreiten der jeweiligen Klärtemperatur Texturen, die für kolumnare Mesophasen typisch sind. Im Fall der Verbindung **S16** handelt es hierbei ausschließlich um Mosaiktexturen (Abbildung 58A). Nach Scheren der Probe und Einführung des λ -Kompensators kann aus den Farbänderungen nach gelb bzw. blau, welche durch Drehung des Probenstichs entstehen, auf eine optisch negative Phase geschlossen werden (Abbildung 58B, C). Für Verbindung **S17** hingegen ist direkt nach dem Abkühlen eine pseudofokal-konische Textur zu erkennen, wodurch sich mithilfe des λ -Kompensators aus der Farbfolge die optisch negative Phase hier auch ohne Scheren nachweisen lässt (Abbildung

58D, E). Durch Tempern des Materials kann auch hier die Umwandlung in eine Mosaiktextur induziert werden (Abbildung 58F). Die Mosaiktexturen beider Verbindungen weisen einige pseudoisotrope Monodomänen auf, was auf der homöotropen Orientierung der kolumnaren Mesophasen in diesen Bereichen beruht. Möglicherweise liegen hier Wasserstoffbrücken zwischen den Amidfunktionen und der Glasoberfläche vor. Es ist bekannt, dass solche spezifischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Substrats eine homöotrope Orientierung hervorrufen können.^[221,222]

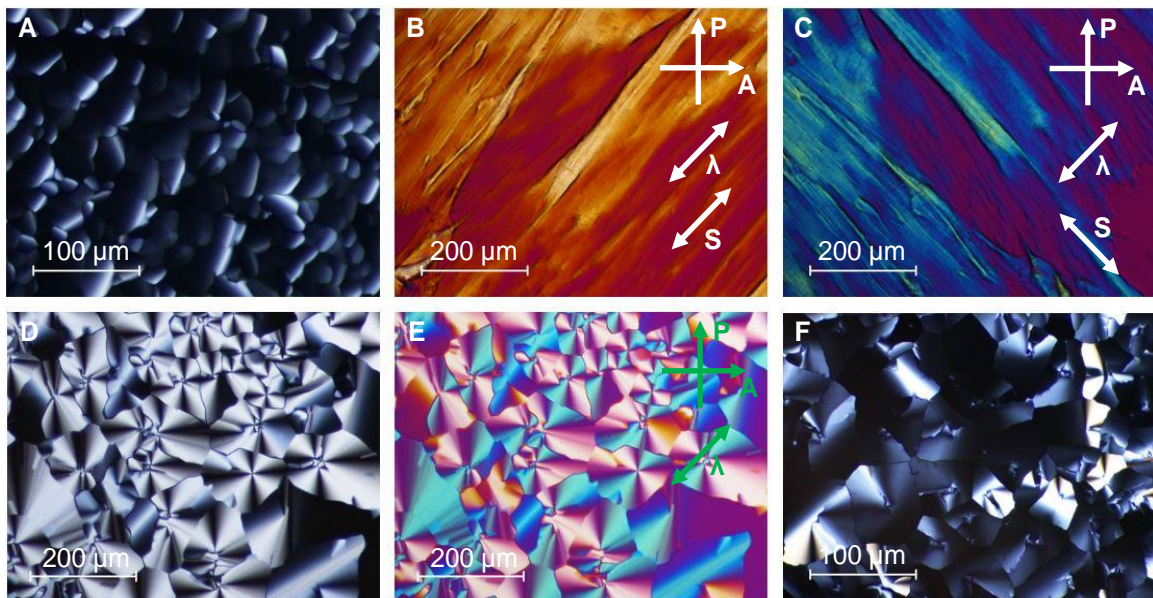


Abbildung 58. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Amidsterne **S16** und **S17**. A) Mosaiktextur von **S16** bei 196.4 °C. B, C) Aufnahmen von **S16** mit λ -Kompensator nach Scheren bei 193.6 °C. D) Pseudofokal-konische Textur von **S17** bei 122.6 °C ohne und E) mit λ -Kompensator. F) Mosaiktextur von **S17** bei 122.6 °C nach Tempern für 15 min.

Wie bereits die größeren Amidsterne **S1** und **S2** sind beide Verbindungen selbst knapp unterhalb der Klärtemperaturen hochviskos und lassen sich bei Raumtemperatur gar nicht mehr scheren. Da bei niedrigen Temperaturen keine wesentliche Änderung der Texturen auftritt, erstarren die Substanzen vermutlich glasartig und behalten dabei ihre kolumnare Morphologie bei. Auch die mittels DSC-Messungen bestimmten Phasenübergänge bestätigen sowohl für **S16** als auch für **S17** die Bildung jeweils einer flüssigkristallinen Phase oberhalb einer Glasphase (Abbildung 59, Tabelle 8). Nach mehrtägiger Lagerung bei Raumtemperatur tritt beim erneuten Aufheizen hingegen in beiden Fällen eine stärker ausgeprägte thermische Signatur auf. Mögliche Erklärungsansätze hierfür sind die Verfestigung von Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Lagerungszeit sowie eine langsame Umwandlung in eine kristalline Phase, deren Bildung aufgrund der hohen Viskosität zunächst kinetisch gehemmt ist.

Der Amidstern **S17** besitzt eine deutlich geringere Mesophasenstabilität als Verbindung **S2**. Dies kann durch die Molekülstrukturen, die sich allein in ihren aromatischen Kerneinheiten unterscheiden, erklärt werden. Zum einen sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen des Triphenylbenzolgerüsts von **S2** größer als die des zentralen Benzolrings von **S17**. Zum anderen nimmt durch die Verkleinerung des Kerns auch die Nanosegregation zwischen aromatischen

und aliphatischen Bestandteilen ab. Im Vergleich zur analogen literaturbekannten Sternverbindung mit sechs Ester- und ohne Amidfunktionen ist die Klärtemperatur von **S17** jedoch um über 70 °C erhöht,^[92] was ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen ist.

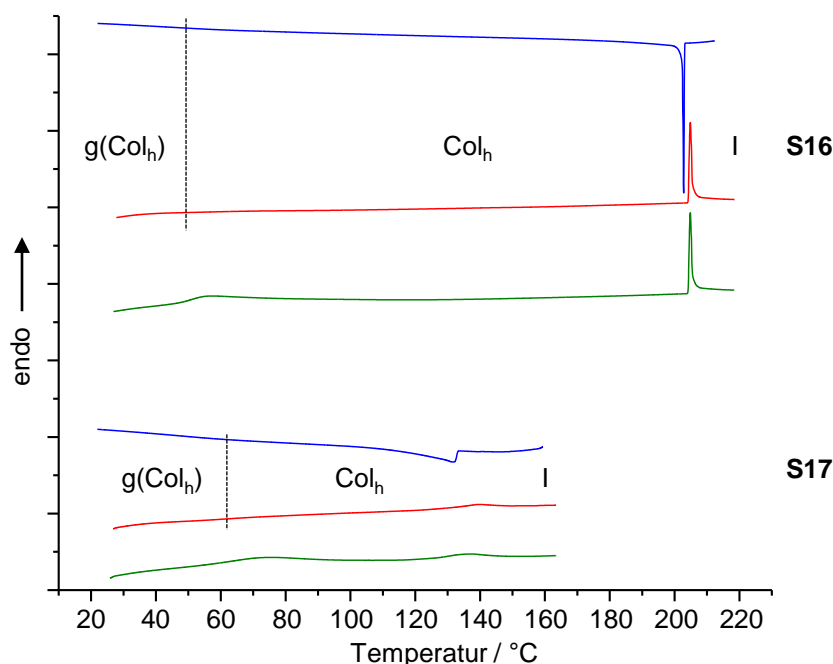


Abbildung 59. DSC-Kurven der Amidsterne **S16** und **S17** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot); grün: Heizen nach Tempern bei Raumtemperatur für zwölf Tage.

Tabelle 8. Thermotrope Eigenschaften der Amidsterne **S16** und **S17**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S16	g(Col _h) 55.8 (T _g) Col _h 204.2 / 6.9 I I 203.1 / 6.0 Col _h 48.5 (T _g) g(Col _h) Nach Tempern ^[c] : g(Col _h) 50.5 (T _g) Col _h 204.2 / 6.5 I
S17	g(Col _h) 61.4 (T _g) Col _h 129.6 (139.5) ^[b] / 2.0 I I 133.0 (131.5) ^[b] / 8.2 Col _h 48.3 (T _g) g(Col _h) Nach Tempern ^[c] : g(Col _h) 61.7 (T _g) Col _h 128.4 (136.7) ^[b] / 1.9 I

[a] g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glasübergangstemperatur. [b] breiter Übergang, Wert für Peakmaximum in Klammern angegeben. [c] erstes Heizen.

Bei Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an extrudierten Proben, in Abbildung 60 exemplarisch für **S17** dargestellt, lassen sich die äquatorialen Reflexe in der flüssigkristallinen Phase gemäß einer kolumnar hexagonalen Phase indizieren (Abbildung 60A, B, Tabelle 9). Dabei zeigt der 11-Reflex eine außergewöhnlich geringe Intensität. Der breite Halo im Weitwinkelbereich weist auf die ungeordneten Alkylketten sowie auf den weichen Charakter der Probe hin, wobei aus dem Intensitätsmaximum auf dem Meridian auf die orthogonale Orientierung der Moleküle bezüglich der Kolumnenachse geschlossen werden kann.

Zu niedrigen Temperaturen hin verändern sich die Beugungsmuster nahezu nicht, wobei der 11-Reflex gar nicht mehr zu erkennen ist. Das Ausbleiben von weiteren Reflexen bei kleinen

und mittleren Winkeln sowie der nach wie vor breite Halo bestätigen, dass die LC-Phasen nicht kristallisieren, sondern als Glasphasen mit kolumnarer Ordnung erstarren. Die äquatorialen Reflexe können dabei weiterhin einem hexagonalen Gitter zugeordnet werden (Abbildung 60B, Tabelle 9). Hierbei nimmt mit sinkender Temperatur der Kolumnendurchmesser leicht zu und der mittlere Molekülabstand entlang der Kolumnen ab, wie es für kolumnare Phasen häufig beobachtet werden kann. Bei 25 °C beträgt der Radius des aromatischen Kolumnenkerns der hexagonalen Phase von **S17** gemäß der in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Gleichungen 12.4 Å und ist somit kleiner als der entsprechende Radius des modellierten sternförmigen Konformers von 15.2 Å. Dies deutet auf die Faltung der Oligobenzoatarms hin. Im Fall der kleineren Sternverbindung **S16** stimmt der experimentell bestimmte Kolumnenkernradius von 9.1 Å hingegen mit dem Kernradius eines sternförmigen Konformers überein, was auf eine eher diskotische Kerngeometrie ohne Faltung schließen lässt.

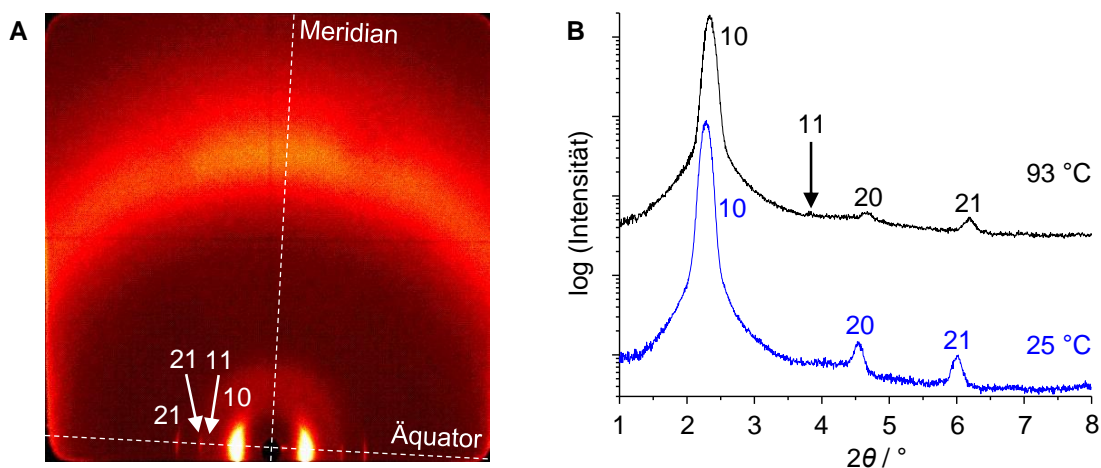


Abbildung 60. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Verbindung **S17**. A) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) bei 93 °C. B) Integration der WAXS-Diffraktogramme (21 cm) bei 25 °C und 93 °C entlang des Äquators.

Tabelle 9. Zellparameter der Mesophasen der Amidsterne **S16** und **S17**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	$a(\text{Col}_h)$ [Å]	d_{halo} [Å]	h [Å] ^[b]
S16	g(Col _h) (25)	35.8	4.4	2.3
	Col _h (93)	34.4	4.5	2.5
S17	g(Col _h) (25)	45.0	4.4	2.3
	Col _h (93)	43.7	4.6	2.5

[a] g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase. Für die Übersicht über die d - sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 38 und Tabelle 39. [b] h : Höhe eines Kolumnensegments, in dem sich bei einer Dichte von 1.00 g/cm³ ein Mesogen befindet.

Meridionale Reflexe, die auf eine dreidimensionale Ordnung in Kolumnenrichtung hinweisen, können in den Diffraktogrammen von **S16** und **S17** entweder gar nicht beobachtet werden oder kommen selbst bei tiefen Temperaturen nur schwach und sehr diffus zum Vorschein. Die Verkleinerung des Molekülzentrums im Vergleich zu den Amidsternen **S1** und **S2** hat offenbar

eine deutliche Verringerung der Korrelationslänge in Kolumnenrichtung oder sogar den kompletten Verlust der helikalen Struktur zur Folge. Die Ausbildung von Helices wird häufig durch ein Wasserstoffbrückennetzwerk entlang der Kolumnen begünstigt. In der Literatur sind allerdings nur wenige Amide auf Basis des 1,3,5-Triaminobenzolkerns beschrieben.^[223-225] Gesicherte Erkenntnisse über die Bildung einer helikalen Struktur gibt es dabei einzig für ein C_3 -symmetrisches Trisamid, das allerdings weitere Hydrazonfunktionen enthält und mit diesen ausschließlich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bildet.^[225] Die helikale Ordnung entlang der Kolumnen beruht dabei nicht auf den Wasserstoffbrücken, sondern auf dem sterischen Anspruch der Kopfgruppen in der Peripherie der Mesogene.

Um die Mesophasen von **S16** und **S17** auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu überprüfen, wurden sie mittels temperaturabhängiger IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 61 zeigt exemplarisch die Ausschnitte der Spektren von **S16** im Bereich der N-H-Streckschwingung sowie der Amid I-Bande. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum der N-H-Schwingungsbande zu höheren Wellenzahlen. Während es bei 40 °C bei einer Wellenzahl von 3296 cm^{-1} liegt, ist es bei 200 °C bei 3321 cm^{-1} zu sehen. Diese Veränderung belegt eindeutig die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen der amidischen Wasserstoffatome, wobei die mittlere Bindungsstärke mit steigender Temperatur abnimmt.^[96] Durch den gleichzeitig wachsenden Anteil freier N-H-Funktionen nimmt die Intensität der Bande ab. Für die Absorption der N-H-Schwingung in freier Form ist der Extinktionskoeffizient viel kleiner als im gebundenen Zustand, so dass auch keine neue Bande erkannt wird.^[214] Das Restsignal in der isotropen Phase bei 3327 cm^{-1} zeigt, dass selbst bei 240 °C noch nicht alle Wasserstoffbrückenbindungen vollständig gebrochen sind. Die Amid-I-Bande mit Intensitätsmaxima bei ca. 1641 cm^{-1} und bei 1647 cm^{-1} ist ebenfalls typisch für wasserstoffbrücken-gebundene Carbonylgruppen.^[96,177] Bei höheren Temperaturen tritt zunehmend eine Schulter oberhalb von 1670 cm^{-1} hervor, welche auf die Schwingung der freien Carbonylfunktion zurückzuführen ist.^[96] Dementsprechend befindet sich das Maximum in der isotropen Phase, in der nur ein geringer Anteil der Amidgruppen Wasserstoffbrücken bildet, auch bei dieser Wellenzahl.

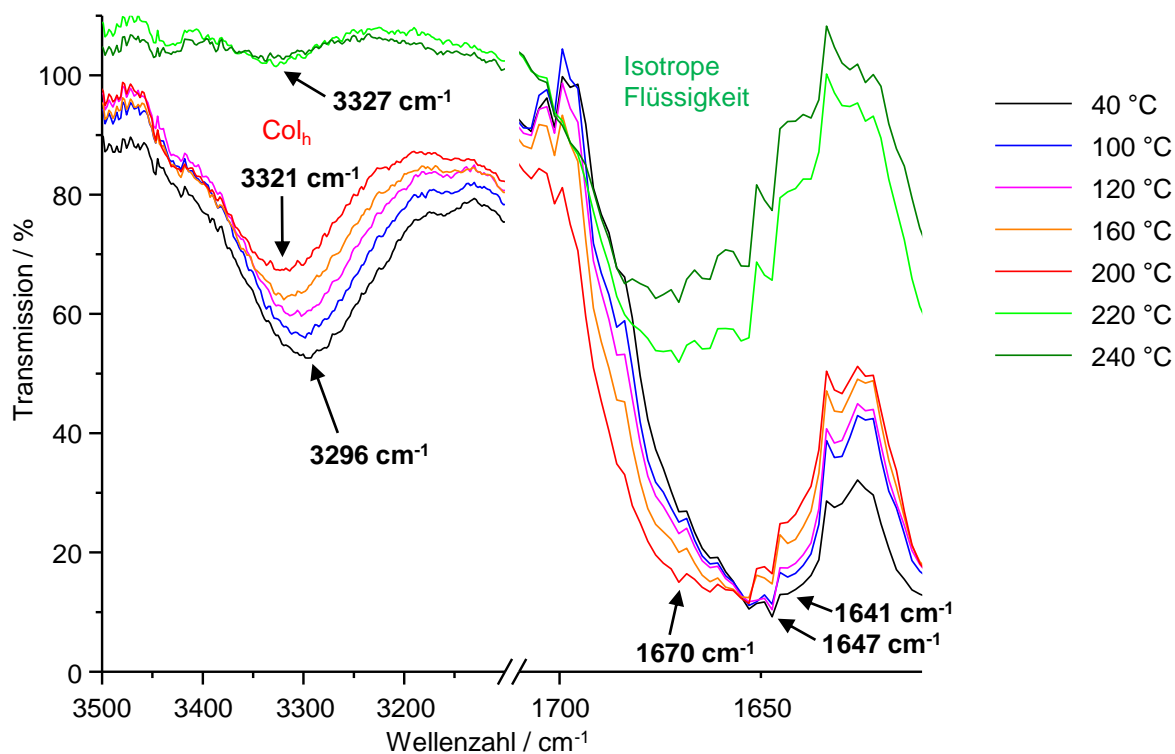


Abbildung 61. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren des Amidsterns **S16**. Die größeren Transmissionswerte in der isotropen Phase sind durch die mit dem Phasenübergang verbundene Änderung der Filmmorphologie bedingt.

Prinzipiell wäre die Unterbindung der Helixstruktur dadurch denkbar, dass die Wasserstoffbrücken nicht entlang der Kolonnen, sondern nur intramolekular gebildet werden. Zwischen dem Wasserstoffatom einer Amidgruppe und dem Carbonylsauerstoffatom einer zweiten Amidgruppe desselben Mesogens wird der kleinstmögliche Abstand bei jeweils planarer Anordnung erreicht. In dieser Konformation ist der Abstand mit 4.2 Å allerdings zu groß für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke (Abbildung 62A). Typische Werte liegen bei 1.5-2.2 Å für Wasserstoffbrücken mittlerer Stärke und bei maximal 3.2 Å für schwache Wasserstoffbrücken.^[55] Außerdem wäre in dieser Anordnung die sterische Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen des zentralen Benzolrings relativ groß. Die durch IR-Spektroskopie nachgewiesenen Wasserstoffbrücken müssen also zwischen benachbarten Molekülen einer Kolonne existieren. Im Vergleich zu den Verbindungen **S1** und **S2** ist der Abstand der Amidgruppen vom Molekülzentrum bei **S16** und **S17** wesentlich kleiner. Daher ist eine vergleichsweise große Drehung der Mesogene um die Kolonnenachse bezüglich ihrer Nachbarmoleküle notwendig, um intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden zu können. Im Grenzfall, d.h. bei einer Drehung um 60°, ergibt sich dabei eine gestaffelte Anordnung der Mesogene entlang der Kolonnen. Eine solche Packung ist von einigen Trimesinsäurederivaten, bei denen die Amidfunktionen nicht über die Stickstoffatome, sondern über die Carbonylgruppen mit dem Benzolzentrum verknüpft sind, bekannt.^[226-228] Eine geometrieoptimierte Struktur für einen Kolonnenabschnitt von vier Mesogenen des Amidsterns **S16** verdeutlicht, dass auch hier prinzipiell eine gestaffelte Anordnung vorliegt (Abbildung 62B, C). Dabei können die zentralen Benzoleinheiten allerdings aufgrund des

geringen mittleren Molekülabstands in Kolumnenrichtung von 2.5 Å (vgl. Tabelle 9) nicht direkt übereinander liegen, sondern verringern ihre abstoßenden Wechselwirkungen durch laterale Versetzung bezüglich der Kolumnenachse. Außerdem nehmen die Amidgruppen aus sterischen Gründen unterschiedliche Torsionswinkel bezüglich des Benzolzentriums ein, woraus wiederum unterschiedliche Längen der Wasserstoffbrücken resultieren. Letztlich führen diese Unregelmäßigkeiten offenbar zu einer kolumnaren Struktur mit nur sehr geringer oder ohne Korrelation der Moleküle in Kolumnenrichtung. Daher sind im Röntgendiffraktogramm keine entsprechenden meridionalen Reflexe zu erkennen.

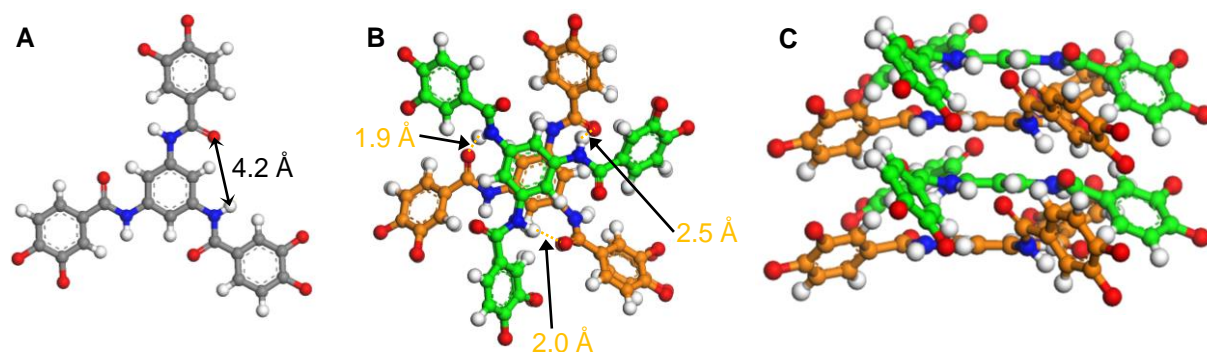


Abbildung 62. Modelle des Amidsterns **S16**. A) Molekül mit planarer Konformation der Amidgruppen. B) Aufsicht auf einen Kolumnenabschnitt von vier Molekülen (geometrieoptimiert mit *Materials Studio*, Kraftfeld COMPASS). Die drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den oberen zwei Molekülen sind unter Angabe ihrer jeweiligen Länge als orange, gestrichelte Linien eingezeichnet. C) Seitenansicht des Kolumnenabschnitts aus B. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der aliphatischen Ketten verzichtet.

6.4.3 Semiflexible Oligoestersterne des Hexahydroxybenzols (36)

Hexasubstituierte Benzole füllen den Raum um den Kern vollständig aus. Lediglich in der Peripherie wird je nach Länge der Arme die Raumausfüllung geringer. Daher sollen zwei verschieden große Derivate auf ihr Packungsverhalten untersucht werden. Die Arme der Oligoestersterne **S3** und **S4** unterscheiden sich nur in den aromatischen Bausteinen, die direkt mit dem Benzolkern verbunden sind (Abbildung 63). Während die Arme der Verbindung **S3** ausschließlich Benzoateinheiten besitzen, sind in Verbindung **S4** an dieser Stelle 6-Hydroxy-2-naphthoesäurebausteine integriert. Der unterschiedliche sterische Anspruch wirkt sich prinzipiell auf die Möglichkeiten zur Faltung der Arme aus.

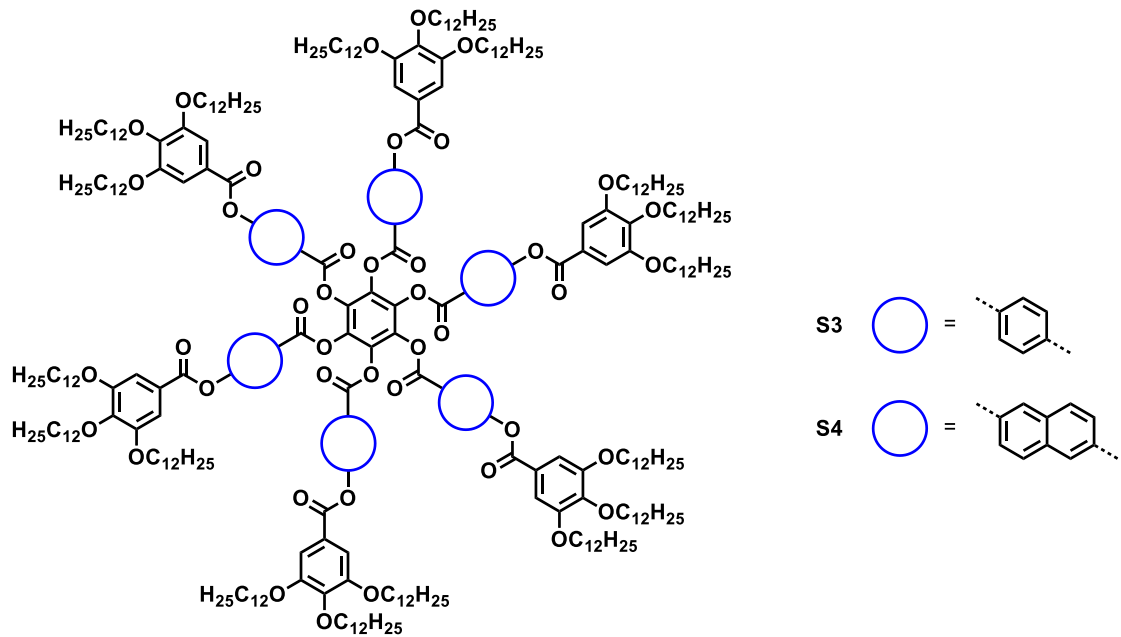


Abbildung 63. Strukturen der Oligoestersterne **S3** und **S4**.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen beide Verbindungen nach dem Kühlen aus der isotropen Phase Texturen, die typisch für kolumnare Mesophasen sind. Im Fall von **S3** handelt es sich um eine Mosaiktextur (Abbildung 64A), bei **S4** hingegen um eine pseudofokal-konische Textur (Abbildung 64D). Anhand letzterer kann nach Einbringen des λ -Kompensators in den Strahlengang und der daraus resultierenden Farbfolge eine optisch negative Phase nachgewiesen werden (Abbildung 64E). Für die kolumnare Phase des Oligoestersterns **S3** ist dies erst nach Scheren der Probe und geeigneter Drehung des Probenstischs möglich (Abbildung 64B, C). Da sich in der Regel durch Addition der großen Brechungsindizes der Probe und des λ -Kompensators eine Blaufärbung und durch Subtraktion eine Gelbfärbung ergibt, liegt der große Brechungsindex der Probe im Wesentlichen also orthogonal zur Scherrichtung.

Beim Scheren erweisen sich die LC-Phasen beider Verbindungen zudem als hochviskos. Nach weiterem Abkühlen auf 50 °C sind die Materialien jedoch nicht mehr scherbar und verlieren demnach ihre Flüssigkristallinität. Allerdings deuten die Mosaiktexturen auf den Erhalt der kolumnaren Ordnung auch unterhalb der LC-Phasen hin (Abbildung 64F).

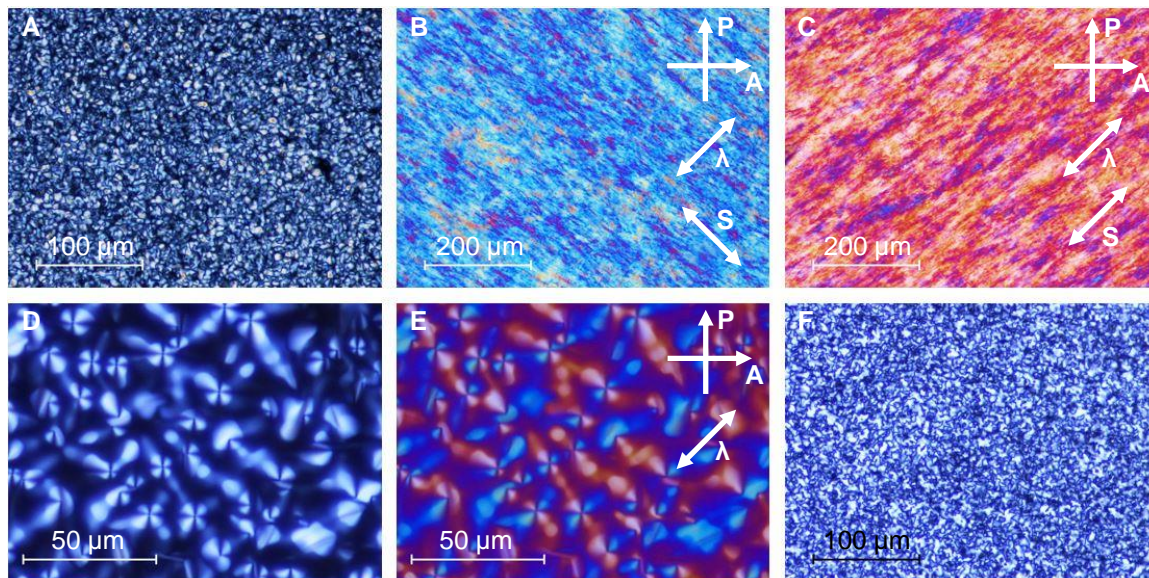


Abbildung 64. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Oligoestersterne **S3** und **S4**. A) Mosaiktextur von **S3** bei 129.0 °C. B,C) Aufnahmen von **S3** mit λ -Kompensator nach Scheren bei 100.2 °C. D) Pseudofokal-konische Textur von **S4** bei 165.5 °C ohne und E) mit λ -Kompensator. F) Mosaiktextur von **S4** bei 50.2 °C.

In der DSC-Kurve des Naphthalen-substituierten Derivats **S4** legt eine stufenartige Änderung der Basislinie nahe, dass die LC-Phase bei 64.5 °C als Glas eingefroren wird. Für die Umwandlung zwischen der LC-Phase und der Niedertemperaturphase von **S3** hingegen wird sowohl im Kühlen als auch im Heizen ein Übergang mit relativ kleiner Enthalpie beobachtet (Abbildung 65, Tabelle 10). Aufgrund der bei den POM-Untersuchungen festgestellten fehlenden Mobilität der Mesogene bei niedrigen Temperaturen kann flüssigkristallines Verhalten ausgeschlossen werden, allerdings sind weitere Schlussfolgerungen über die Natur der Phase nicht möglich, sondern bedürfen der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung. Die Breite des Übergangs sowie die hohe Viskosität lassen aber eine langsame Kinetik vermuten. Der Übergang in die isotrope Phase hingegen wird bei beiden Verbindungen von vergleichsweise großen Übergangsenthalpien von 6.7 kJ/mol bzw. 9.0 kJ/mol begleitet, was die hohe Viskosität der Substanzen verständlich macht und gleichzeitig eine hohe Ordnung der LC-Phasen anzeigt (Tabelle 10).

Anhand der DSC-Ergebnisse wird auch die begrenzte thermische Stabilität der Proben deutlich, wie sie auch für andere Oligoesterverbindungen bereits beschrieben wurde.^[52,172] Bei hohen Temperaturen kann es zu Umesterungen kommen, wodurch Mischungen aus verschiedenen Sternverbindungen entstehen. Aus diesem Grund nehmen die Übergangstemperaturen der Oligoestersterne **S3** und **S4** mit jedem Zyklus um ca. 1 °C ab.

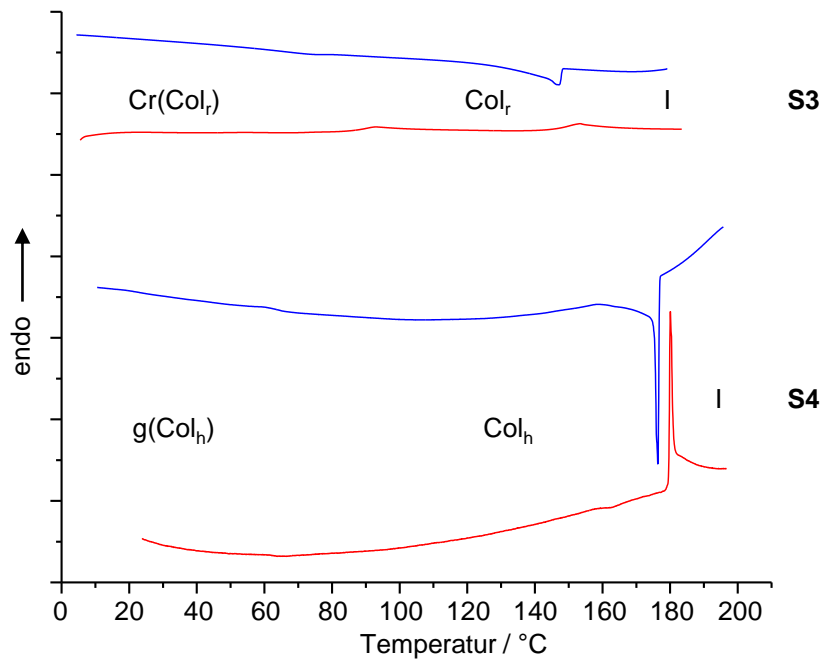


Abbildung 65. DSC-Kurven der Oligoestersterne **S3** und **S4** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 10. Thermotrope Eigenschaften der Oligoestersterne **S3** und **S4**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S3	Cr(Col _r) 86.4 / 3.8 Col _r 145.0 (153.2) ^[b] / 6.7 I I 148.1 / 8.6 Col _r 79.6 / 2.0 ^[c] Cr(Col _r)
S4	g(Col _h) 67.0 (T _g) Col _h 179.6 / 9.0 I I 176.8 / 8.7 Col _h 64.5 (T _g) g(Col _h)

[a] Cr: weichkristalliner Zustand, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glasstemperatur. [b] breiter Übergang, Wert für Peakmaximum in Klammern angegeben. [c] Übergang unvollständig.

Zur Strukturaufklärung der Mesophasen wurden orientierte Fasern beider Verbindungen mittels Röntgenbeugung untersucht. Das WAXS-Diffraktogramm der Hochtemperaturphase von **S3** zeigt einen für eine kolumnare Mesophase typischen breiten Halo (Abbildung 66A). Auf diesem werden durch einen χ -Scan auf beiden Seiten des Meridians zwei meridionale Maxima offen gelegt, aus deren Position ein Tilt der Moleküle von 31° hervorgeht (Abbildung 66D). Messungen mit einem größeren Abstand zwischen Probe und Detektor verifizieren, dass die hohe Intensität bei kleinen Winkeln durch zwei nahe beieinander liegende Reflexe auf dem Äquator verursacht wird (Abbildung 66B). Darüber hinaus ist ein weiterer, schwacher Reflex zu erkennen. Zusammen mit diesem ist die Zuordnung zu einem rechtwinkligen innenzentrierten Gitter möglich, wobei selbst durch die logarithmische Auftragung der Intensität keine weiteren Reflexe identifiziert werden können (Abbildung 66C, Tabelle 11).

Ein Diffraktogramm der Niedertemperaturphase ist in Abbildung 66E dargestellt. Das Auftreten zahlreicher schlecht definierter meridionaler Reflexe kann als Indiz für die Bildung eines

weichen Kristalls gewertet werden. Dies belegt, dass die Phasenumwandlung unter den Bedingungen der dynamischen Differenzkalorimetrie mit einer Kühlrate von 10 K/min nur teilweise stattfindet. Im Fall einer vollständigen Kristallisation wäre eine wesentlich größere Übergangsenthalpie (≥ 10 kJ/mol) zu erwarten. Es war jedoch möglich die Reflexe einem definierten Kristallgitter zuzuordnen. Die äquatorialen Reflexe lassen sich ebenfalls gemäß einer zweidimensionalen rechtwinklig zentrierten Phase indizieren (Abbildung 66F, Tabelle 11). Der dabei bestimmte a -Parameter ist dabei wesentlich größer als in der LC-Phase und beweist daher, dass nicht lediglich ein Einfrieren der flüssigkristallinen Ordnung stattfindet, sondern eine neue Phase entsteht, in der die Moleküle eine andere Orientierung einnehmen. Bei gleichbleibender Dichte und Zahl der Mesogene in einer Zelle müsste sich ihr Abstand in Kolumnenrichtung entsprechend von 6.2 Å auf 4.8 Å verringern (Tabelle 11). Zudem kann durch einen χ -Scan ein zentrales meridionales Maximum auf dem Halo nachgewiesen werden, was vermutlich mit einer Veränderung des Molekültilts korreliert (Abbildung 66D, E).

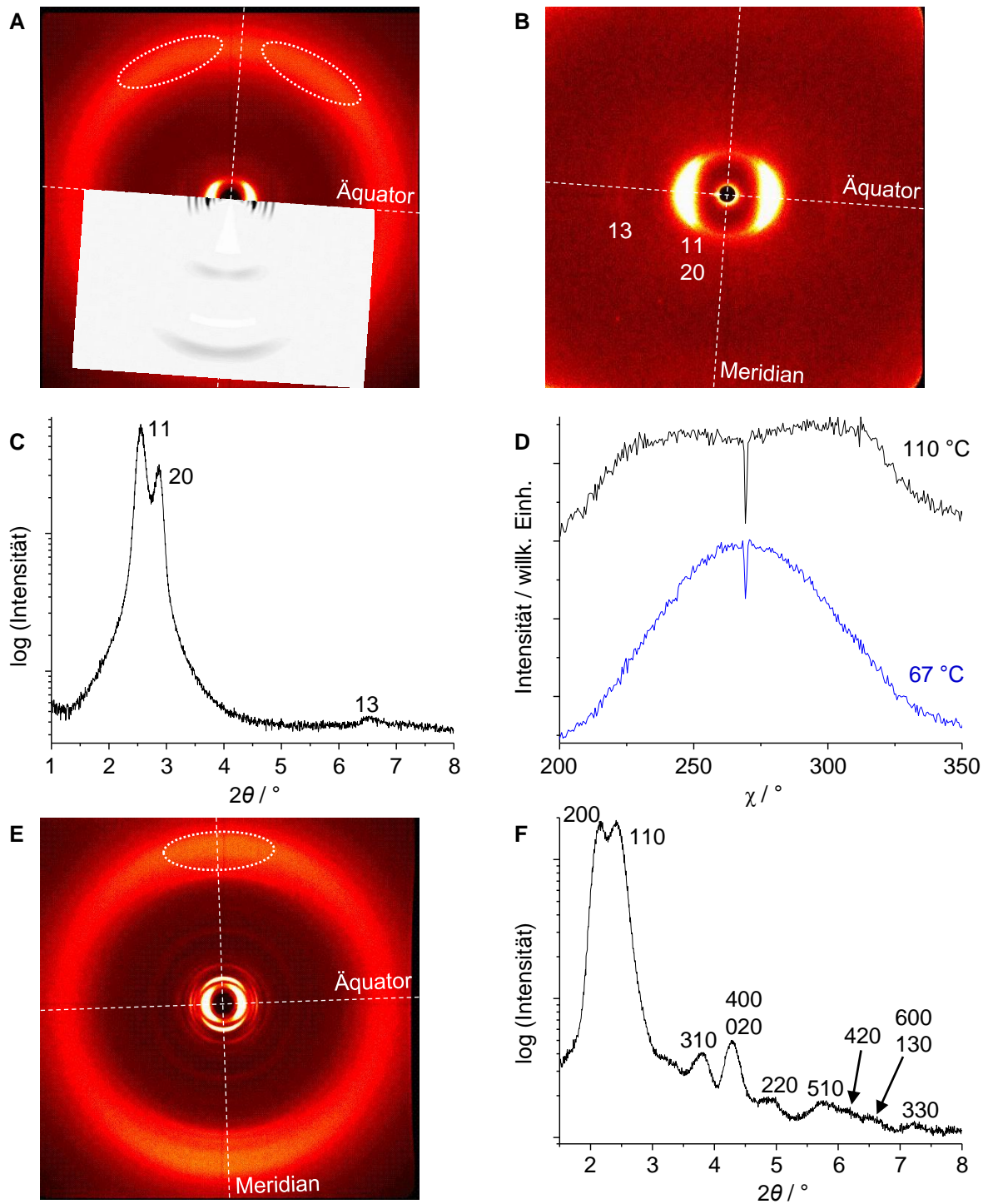


Abbildung 66. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Verbindung **S3**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 110 °C. Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (Programm *Clearer*). B) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) bei 110 °C und C) dessen Integration entlang des Äquators. D) χ -scan des Halos im Bereich $2\theta = 18-22^\circ$ bei 110 °C und 67 °C. E) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 67 °C und F) dessen Integration entlang des Äquators.

Tabelle 11. Zellparameter der Mesophasen der Oligoestersterne **S3** und **S4**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	<i>a</i> (Col _h) bzw. <i>a</i> , <i>b</i> (Col _r) [Å]	<i>d</i> _{halo} [Å]	<i>h</i> [Å] ^[b,c]	<i>Z</i> ^[b]	ρ [g/cm ³] ^[b,c]
S3	Cr(Col _r) (67)	83.0, 40.7	4.5	4.8	2	0.99
	Col _r (110)	62.0, 42.2	4.7	6.2	2	0.99
S4	g(Col _h) (25)	46.1	4.5	<i>c</i> = 54.0 Å	12	1.03
	Col _h (110)	45.6	4.7	<i>c</i> = 56.4 Å	12	1.02

[a] Cr: weichkristalliner Zustand, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase. Für die Übersicht über die *d*- sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 40 und Tabelle 41. [b] *h*: Höhe einer Zelle, die von *Z* Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [c] Der *c*-Parameter der Mesophasen von Verbindung **S4** wurde aus dem meridionalen Maximum auf dem Halo ermittelt. In diesen Fällen wurde aus den Röntgendaten auch die jeweilige Dichte berechnet. Für die Mesophasen der Verbindung **S3** wurde zur Berechnung von *h* eine Dichte von 0.99 g/cm³ angenommen.

Um ein Modell der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase von **S3** zu erstellen, wurde mithilfe von Gleichung 4.17 zunächst die Anzahl der Moleküle *Z* in einer Zelle bestimmt. Unter der Annahme einer Dichte von 0.99 g/cm³ finden in einem Abschnitt mit einer Höhe von 6.2 Å genau zwei Mesogene Platz (Tabelle 11). Bei der berechneten Höhe handelt es sich um den mittleren Molekülabstand in *c*-Richtung. Der Innenzentrierung kann durch die Positionen der Kolumnenachsen bei $(\frac{1}{4} a) / (\frac{1}{4} b)$ und $(\frac{3}{4} a) / (\frac{3}{4} b)$ Rechnung getragen werden. Eine entsprechende Anordnung kreissymmetrischer Konformere, die einen Tilt von 31° gegenüber der Kolumnenachse besitzen, hätte jedoch eine schlechte Raumfüllung zur Folge. An einigen Stellen wäre die räumliche Nähe benachbarter Kolumnen zu groß, während an anderen Stellen nicht gefüllte Freiräume entstehen würden. Durch die Faltung der semiflexiblen Oligobenzoatarme ist allerdings auch die Ausbildung länglicher Konformere möglich, bei denen sich jeweils drei Arme auf einer Seite lateral zum Benzolzentrum befinden. Eine mittels Kraftfeldrechnungen geometrieoptimierte Superzelle aus acht Kolumnen in vier Elementarzellen mit derart gefalteten Mesogenen ist in Abbildung 67 gezeigt. Bei einer Faltung orthogonal zur Ebene des Molekülzentrums wäre dagegen die Bildung smektischer Phasen zu erwarten.^[64] Im Modell wird deutlich, dass die Oligobenzoateinheiten in der Packung aus sterischen Gründen nicht koplanar mit dem Benzolzentrum liegen können. Stattdessen sind die sechs Arme in allen Mesogenen mit einer Vorzugsorientierung entlang *a* gegenüber der *c*-Achse getiltet, was das Auftreten der vier diffusen Maxima auf dem Halo des WAXS-Diffraktogramms erklärt (Abbildung 66A). Die peripheren Dodecyloxyketten besitzen größtenteils all-*trans*-Konformationen, wodurch die mithilfe von *Materials Studio* bestimmte Länge des Moleküls von 61.0 Å nahezu dem *a*-Parameter der Elementarzelle entspricht. Folglich bilden die Mesogene eine Anordnung, in der sich die Ketten verschiedener Kolumnenstapel kaum durchdringen.

Das Modell diente zur Simulation von Faserdiffraktogrammen (Abbildung 66A, Einschub). Die vergleichsweise gute Übereinstimmung der 11- und 20-Reflexe sowie das Auftreten der gesplitteten Signale auf dem Halo zeigen, dass das Modell die rechtwinklige Phase prinzipiell beschreiben kann. Allerdings kommen auch einige Unterschiede zwischen simuliertem und

experimentellem Beugungsbild zum Vorschein. Hierzu zählen die Intensitätsunterschiede der äquatorialen Reflexe und ein zusätzliches gesplittetes diffuses Signal im entlang des Meridians, welches mit der doppelten Distanz wie die Maxima auf dem Halo korreliert. Letztere befinden sich zudem näher am Meridian als im gemessenen Diffraktogramm. Ursächlich für die Diskrepanzen sind vermutlich die in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Einschränkungen, die für die Erstellung von Röntgendiffraktogrammen mithilfe von *Clearer*^[134] auf Basis geometrie-optimierter Modelle gelten. Aufgrund der Minimierung in einer P1-Zelle ohne Symmetrielemente entstehen im vorliegenden Fall Abweichungen von der Zentrosymmetrie, welche unter anderem durch eine ins Modell eingezeichnete Elementarzelle deutlich werden (Abbildung 67A). In der Simulation werden daher einige Reflexe nicht mehr ausgelöscht.

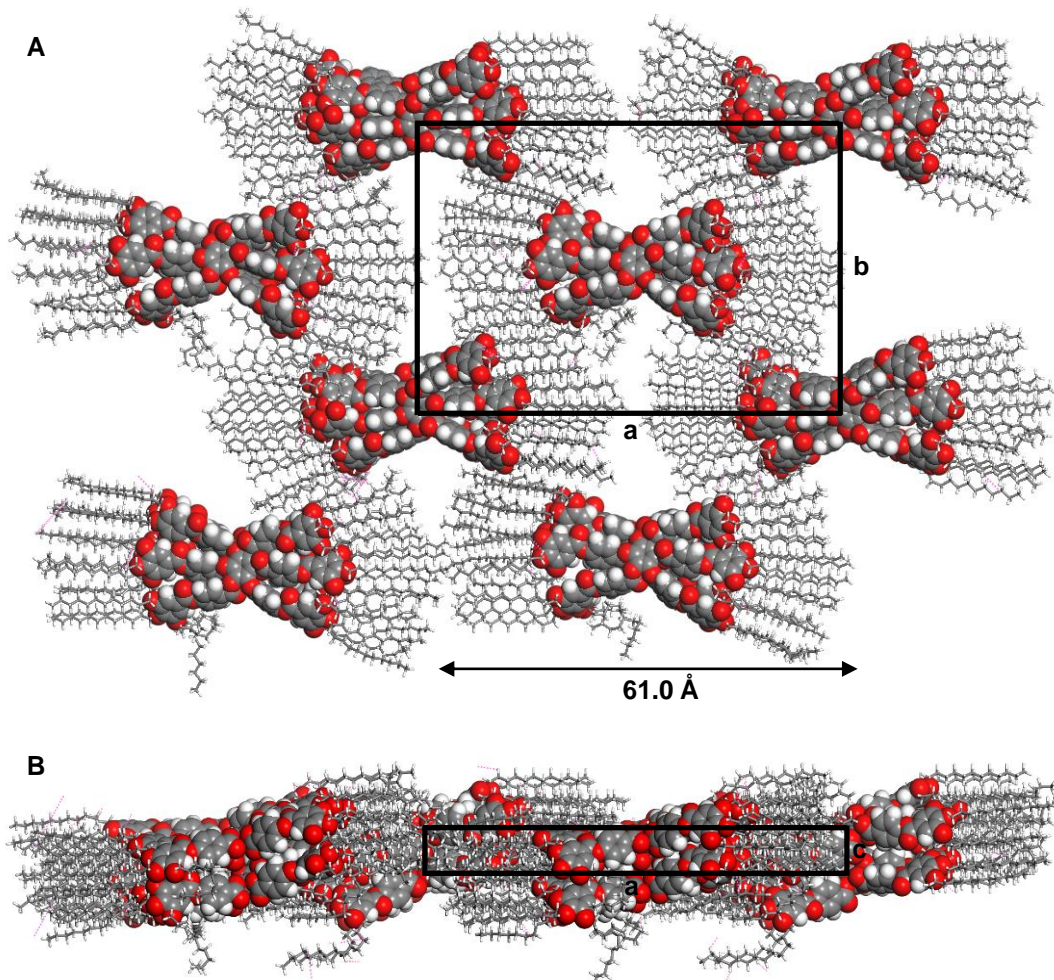


Abbildung 67. Mit der Software *Materials Studio* (Modul „Forcite Plus“, Kraftfeld COMPASS) geometrie-optimiertes Modell der kolumnar rechteckigen Hochtemperaturphase der Verbindung **S3** in der A) Ansicht in Kolumnenrichtung und B) Seitenansicht entlang *b*. Nach der Optimierung liegen leichte Abweichungen von der Innenzentrierung vor.

Die Röntgendiffraktogramme von Verbindung **S4** sind typisch für kolumnare Mesophasen (Abbildung 68). Für ein klares Verständnis werden zunächst die Ergebnisse der Hochtemperaturphase bei 110 °C diskutiert. Der breite Halo bei großen Winkeln untermauert die Flüssigkristallinität des Materials (Abbildung 68A). Dabei ist die höchste Intensität in meridionaler

Richtung zu finden, was die im Mittel orthogonale Ausrichtung der Moleküle zur Kolumnenachse belegt. Entlang des Meridians tritt außerdem ein Satz von vier sehr diffusen Signalen (i) auf, der bei logarithmischer Auftragung der Intensität sowie einem χ -scan deutlicher zu erkennen ist (Abbildung 68E, F). Diese Reflexe können auf eine kurzreichweitige Korrelation der Mesogene in Kolumnenrichtung zurückgeführt werden.

Ein weiteres Merkmal der LC-Phase ist die geringe Anzahl von Reflexen im Kleinwinkelbereich. Hier überlagern allerdings der erste Reflex auf dem Äquator und ein ringförmiges Signal. Letzteres kann durch das Aufheizen in die Nähe des Klärpunkts vor der Aufnahme des gezeigten Diffraktogramms erklärt werden, wodurch ein Teil der Kolumnen nicht mehr die beim Extrudieren erzeugte Struktur, sondern eine isotrope Verteilung besitzt. Zur Bestimmung der zweidimensionalen Ordnung wurden daher MAXS-Messungen eines Fadens mit relativ einheitlicher Orientierung der Kolumnen herangezogen, welche diese Signale nicht aufweisen. Durch logarithmische Auftragung der äquatorialen Intensität können drei Reflexe festgestellt werden, welche auf das Vorliegen eines hexagonalen Gitters hindeuten (Abbildung 68D). Dabei handelt es sich um den 10-, den 20- und den 21-Reflex, der 11-Reflex ist jedoch ausgelöscht.

Bei Raumtemperatur ist die relative Intensität des 20- und des 21-Reflexes größer, was auf eine erhöhte Ordnung nach dem Abkühlen des Materials verweist. Aus den Reflexabständen ergibt sich hierbei ein Kolumnendurchmesser von 46.1 \AA (Tabelle 11). Dieser Wert ist nur geringfügig größer als bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ($a = 45.6 \text{ \AA}$) und daher ebenso ein Indiz für das glasartige Einfrieren der kolumnaren Morphologie wie der breite Halo im Weitwinkelbereich (Abbildung 68B). Verglichen mit dem mittels *Materials Studio* bestimmten Moleküldurchmesser von ca. 66.3 \AA ist der a -Parameter der hexagonalen Zelle jedoch kleiner. Der relativ große Unterschied deutet auf eine Faltung der peripheren Ketten und die Durchdringung der Ketten mit aromatischen Bereichen sowie den Ketten benachbarter Kolumnen hin. Mit sinkender Temperatur nimmt auch die Intensität des Signalsatzes (i) zu und auf dem Meridian tritt ein weiterer diffuser Reflex (ii) hervor (Abbildung 68B, C). Diese Veränderungen weisen auf eine wachsende helikale Ordnung bei Temperaturabnahme hin. Mittels Integration entlang des Meridians sowie eines χ -Scans über (i) lassen sich die Positionen der diffusen Signale (i) und (ii) bestimmen, wodurch auf deren Lage auf den Schichtlinien der $hk6$ - bzw. der $hk5$ -Ebenen geschlossen werden kann (Abbildung 68C, E, F). Damit wurden auch etliche, zunächst unbeachtete Signale auf der Schichtlinie $hk1$ deutlich. Das Maximum des Halos, welches im Vergleich zur Hochtemperaturphase ebenfalls wesentlich intensitätsstärker ist und einer Distanz von 4.5 \AA entspricht, befindet sich demnach auf der zwölften Schichtlinie (Abbildung 68B, E). Für die Helix kann daraus eine Ganghöhe von 54.0 \AA berechnet werden, die ihrerseits den c -Parameter der hexagonalen Elementarzelle wiedergibt. Diese enthält bei einer Dichte von 1.03 g/cm^3 zwölf Mesogene (Tabelle 11).

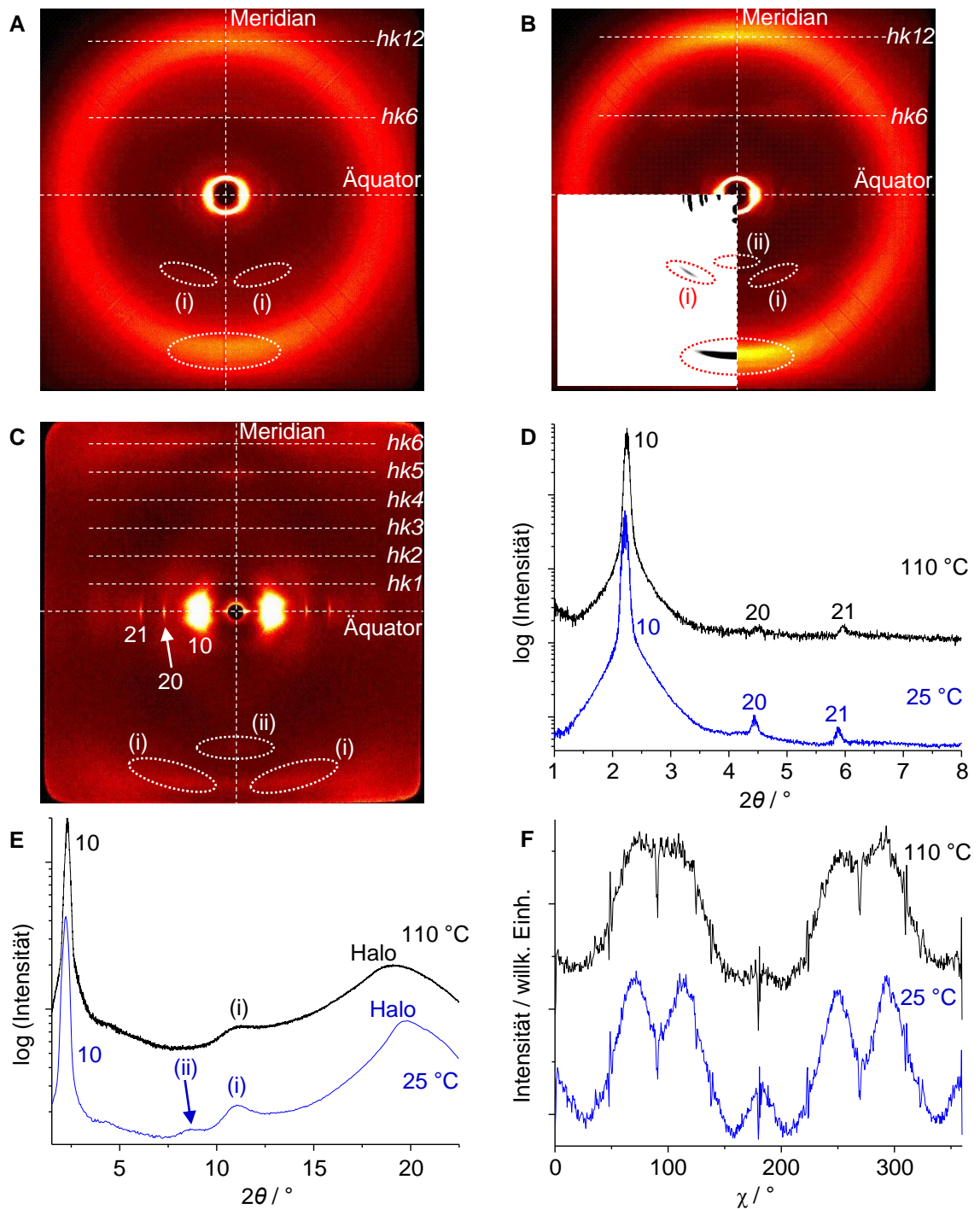


Abbildung 68. Ergebnisse der Röntgenbeugung für den Oligoesterstern **S4**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 110 °C. B) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 25 °C. Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (Programm *Clearer*). C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) bei 25 °C. D) Integration der MAXS-Diffraktogramme (28 cm) bei 25 °C bzw. 110 °C entlang des Äquators. E) Integration der WAXS-Diffraktogramme (13 cm) bei 25 °C bzw. 110 °C entlang des Meridians. F) Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 9.5\text{--}12.0^\circ$ bei 25 °C und 110 °C.

Auf Basis der ermittelten Parameter wurde mit *Materials Studio* ein Modell eines solchen Kolumnenabschnitts erstellt. Zunächst wurde ein Sternmolekül in der Zelle platziert und seine Konformation so modifiziert, dass in einer darauf aufbauenden kolumnaren Anordnung mehrerer Moleküle makroskopische Dipolmomente und daraus resultierende abstoßende

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kolumnen vermieden werden. Die Carbonylgruppen wurden hierzu durch Torsion gegenüber dem Benzolzentrum alternierend um 10° nach oben bzw. unten verdreht. Anschließend wurde dieses Konformer für den Aufbau eines Kolumnenstapels verwendet, in dem jedes der zwölf Mesogene bezüglich seiner nächsten Nachbarn um 4.5 \AA in *c*-Richtung verschoben ist und eine Rotation von $360^\circ/12 = 30^\circ$ um die Kolumnenachse besitzt.

Für Röntgendiffraktogramme einer solchen idealen Hextrupelhelix können meridionale Reflexe auf jeder sechsten Schichtlinie (*hk6*, *hk12*) erwartet werden. Die Elementarzelle des Modells wurde außerdem geometrioptimiert (Abbildung 69). Aus der darauf basierenden Simulation von Faserdiffraktogrammen gehen relativ starke Unterschiede im Vergleich zum experimentellen Beugungsbild hervor (Abbildung 68B, Einschub). Diese Abweichungen sind vermutlich auf die in Abschnitt 4.2.5 diskutierten Einschränkungen hinsichtlich der Simulation mithilfe von *Clearer*^[134] zurückzuführen. Dabei können die ersten beiden Reflexe auf dem Meridian (001, 002) erzeugt werden, da nach der Geometrieoptimierung keine ideale Hextrupel-Helix mehr vorliegt.^[212] Der jeweils selbe Oligobenzoatarm ist in allen Mesogenen durch CPK-Darstellung und Einfärbung hervorgehoben, um die nicht identische Umgebung zu veranschaulichen. Auch einige äquatoriale Reflexe erscheinen im simulierten Diffraktogramm wesentlich intensitätsstärker. Für die Reflexe der *hk6*- und *hk12*-Ebenen ergibt sich jedoch auch im Fall des geometrioptimierten Modells eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Diffraktogramm, weshalb das Modell dennoch als gute Näherung für die reale Packung gelten kann.

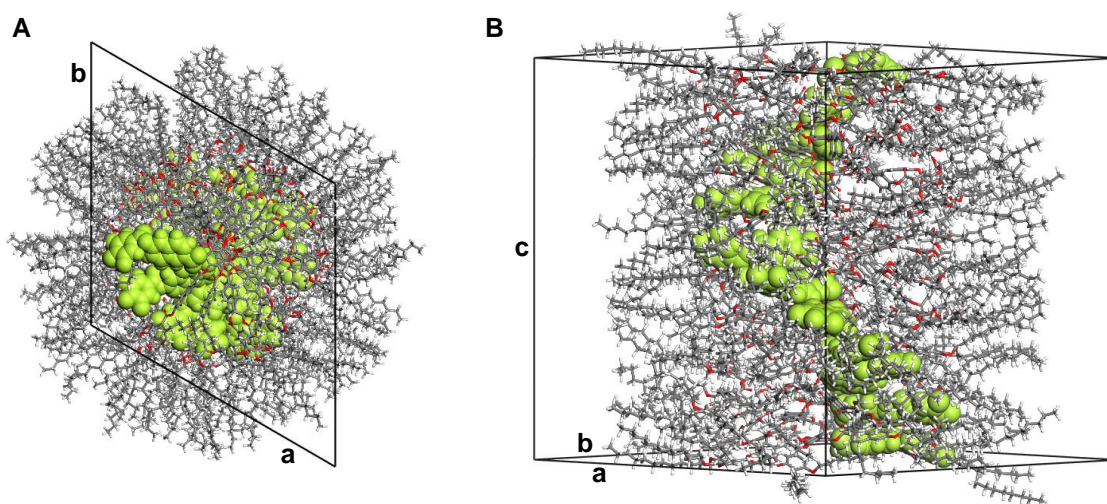


Abbildung 69. Mit der Software *Materials Studio* (Modul „Forcite Plus“, Kraftfeld COMPASS) geometrioptimiertes Modell einer Elementarzelle der kolumnar hexagonalen Niedertemperaturphase von Verbindung **S4** in der A) Ansicht in Kolumnenrichtung und B) Seitenansicht. Der aromatische Bereich des jeweils gleichen Arms ist in allen Molekülen in CPK-Darstellung gezeigt und grün eingefärbt, um die helikale Ordnung innerhalb der Kolumne zu verdeutlichen.

Gemäß den Ergebnissen der Röntgenbeugung für die Oligoestersterne **S3** und **S4** kommt es durch die Variation des inneren aromatischen Armbausteins also zur Ausbildung unterschiedlicher Mesophasensymmetrien. Diese wiederum werden maßgeblich von der jeweiligen

Konformation, die die einzelnen Moleküle in der kolumnaren Packung einnehmen, beeinflusst. Bedingt durch die Faltung zu länglichen Konformeren wird im Fall von **S3** eine rechtwinklige Elementarzelle bevorzugt. In Verbindung **S4** ist aufgrund der Naphthalenbausteine der sterische Anspruch der Arme größer und die Möglichkeit zur Faltung daher eingeschränkt. Infolgedessen wird hier eine eher zirkulare Mesogenkonformation in einem hexagonalen Gitter realisiert. Die Bildung dieser Struktur wird möglicherweise auch durch verbesserte π - π -Wechselwirkungen der Naphthalene begünstigt. Der höhere Klärpunkt von Verbindung **S4** kann seinen Ursprung zum einen in diesen π - π -Wechselwirkungen, welche zwischen den Benzoatarmen von **S3** hingegen nicht vorhanden sind, haben.^[172] Zum anderen handelt es sich um einen Packungseffekt im Sinne der unterschiedlichen Mesophasenstruktur und der jeweils damit einhergehenden Nanosegregation.

6.4.4 Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylvinyl)-Armen

6.4.4.1 Sternmesogene ohne Oligo(phenylvinyl)-Wiederholungseinheiten

Zunächst wurden die Verbindungen **S14a-c**, deren Gemeinsamkeit in den Phenylgruppen als zweite Substituentenart besteht, untersucht (Abbildung 70).

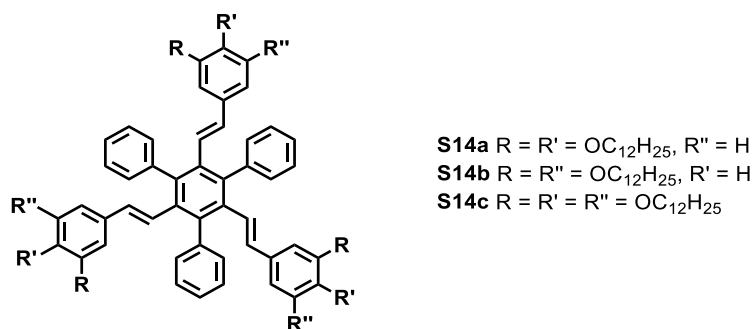


Abbildung 70. Struktur der stilbenoiden Triphenylbenzolderivate **S14a-c**.

Im Polarisationsmikroskop gehen die Substanzen mit zwei Dodecyloxyketten pro Kopfgruppe beim Abkühlen aus der isotropen Phase direkt in kristalline Phasen über. Im Fall von **S14a** wächst der Kristall schnell und von einem Keim ausgehend (Abbildung 71A), dagegen sieht man die vollständig ausgeprägte Textur von **S14b** erst nach einigen Minuten (Abbildung 71B). Ein möglicher Grund hierfür ist das Substitutionsmuster mit Ketten in 3- und 5-Position, wodurch die Ausbildung des Kristallgitters verlangsamt wird. Für das Sternmolekül **S14c** mit insgesamt neun peripheren Ketten entstehen bei einer Kühlrate von 2 K/min nach Unterschreitung des Klärpunkts vorzugsweise dendritische Texturen (Abbildung 71C) und bei weiterem Abkühlen auch Mosaiktexturen (Abbildung 71D). Dabei sind viele Domänen homöotrop orientiert, was häufig ein Hinweis auf kolumnar hexagonale Phasen ist. Kühlt man die Probe jedoch schneller ab (10 K/min), so bilden sich pseudofokal-konische Texturen, die in Kombination mit dem λ -Kompensator den optisch negativen Charakter des Materials belegen (Abbildung

71E, F). Die Probe konnte zudem geschert werden, was ihre flüssigkristallinen Eigenschaften belegt.

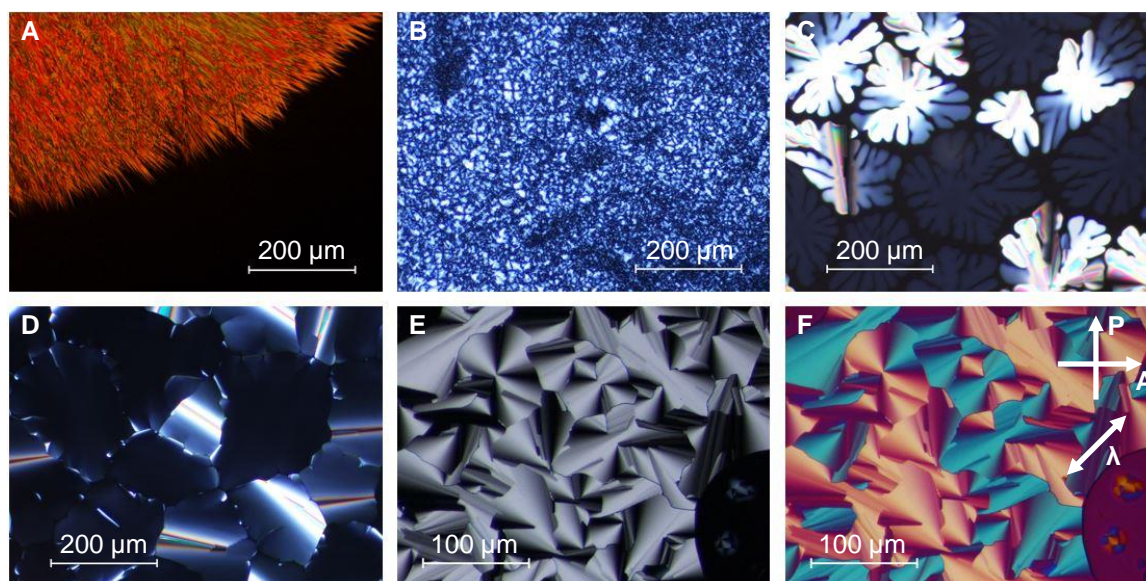


Abbildung 71. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der phenylsubstituierten Sternverbindungen **S14a-c**. A) Kristallisation von **S14a** bei 58.0 °C. B) Kristall von **S14b** bei Raumtemperatur. C) Dendritisches Wachstum von **S14c** bei 135.2 °C. D) Textur von **S14c** bei 117.7 °C. E) Textur von **S14c** bei 88.2 °C ohne und F) mit λ -Kompensator.

Die mit DSC-Messungen bestimmten Phasenübergänge bestätigen die im Polarisationsmikroskop gemachten Beobachtungen (Tabelle 12). Die Verbindungen **S14a** und **S14b** zeigen ausschließlich Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesse mit sehr großen Übergangsenthalpien bei niedrigen Temperaturen. Bei der Sternverbindung **S14c** hingegen erscheint im Heizen zusätzlich bei 142.9 °C ein Übergang mit geringer Enthalpie, was auf den Übergang aus der flüssigkristallinen in die isotrope Phase zurückgeführt werden kann (Abbildung 73). Die Unterschiede im thermischen Verhalten der Substanzen lassen den Schluss zu, dass sechs Dodecyloxyketten nicht ausreichen, um durch Nanosegregation von aromatischen und aliphatischen Segmenten mesomorphe Eigenschaften zu induzieren. Mit neun Ketten jedoch ist dies möglich, so dass **S14c** eine Mesophase in einem Temperaturintervall von mehr als 70 °C besitzt. Dieses Ergebnis korreliert gut mit umfassenden Studien zur Mesomorphie der 1,3,5-Triphenylbenzolderivate **127-129**, bei denen Laschat *et al.* feststellten, dass zur Ausbildung von LC-Phasen an jedem Phenylring drei Alkyloxyketten oder zumindest eine zusätzliche Methoxygruppe in Nachbarschaft zu zwei Alkyloxyketten notwendig sind (Abbildung 72).^[104]

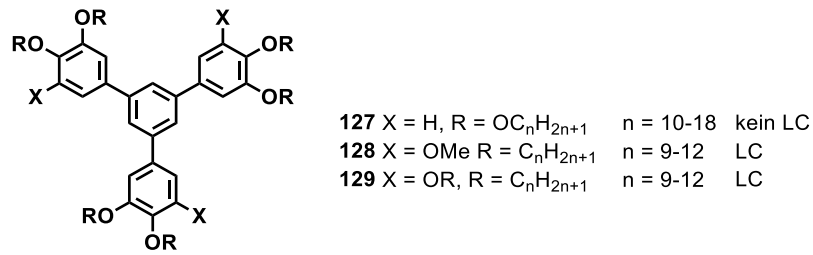


Abbildung 72. Allgemeine Struktur der von Laschat *et al.* studierten 1,3,5-Triphenylbenzolderivate. Die sechskettigen Verbindungen **127** zeigen kein mesomorphes Verhalten, die Verbindungen **128** und **129** dagegen schon.^[104]

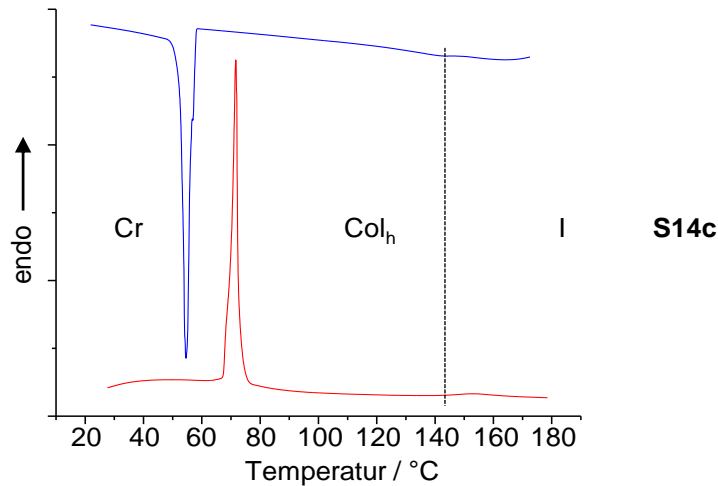


Abbildung 73. DSC-Kurve des Sternmesogens **S14c** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 12. Thermotrope Eigenschaften der stilbenoiden Sterne mit Phenylsubstituenten.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S14a	Cr 81.9 / 93.3 I I 46.3 / 79.6 Cr
S14b	Cr 44.7 / 92.1 I I 37.2 / 95.0 Cr
S14c	Cr 69.5 / 98.6 Col _h 142.9 (153.6) ^[b] / 2.9 I I 148.8 (141.4) ^[b] / 3.4 Col _h 56.5 / 121.4 Cr

[a] Cr: Kristall, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, I: isotrope Phase. [b] breiter Übergang, Werte für Peakmaximum in Klammern angegeben.

Die Struktur der flüssigkristallinen Phase von **S14c** wurde durch Röntgenbeugung aufgeklärt. Dabei lassen sich die äquatorialen Reflexe im Kleinwinkelbereich einem hexagonalen Gitter mit einem Kolumnendurchmesser von 32.2 Å zuordnen (Abbildung 74B, Tabelle 13). Der breite Halo bestätigt den weichen Charakter des Materials und weist auf dem Meridian Intensitätsmaxima auf (Abbildung 74A). Diese verifizieren die im Mittel orthogonale Orientierung der Mesogene bezüglich der Kolumnenachse mit einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von 4.6 Å, wodurch sich eine Dichte von 0.91 g/cm³ für die Mesophase bei 93 °C ergibt. Mit den Gleichungen aus Abschnitt 4.2.5 lässt sich für den aromatischen Kolumnenkern somit ein Radius von 8.4 Å ermitteln, was etwas kleiner als der anhand eines Modells in

Materials Studio bestimmte Wert von 9.1 Å ist. Da die stilbenoiden Einheiten nicht falten können, ist die Differenz vermutlich auf die Füllung der kleinen Freiräume zwischen diesen durch die aliphatischen Ketten zurückzuführen.

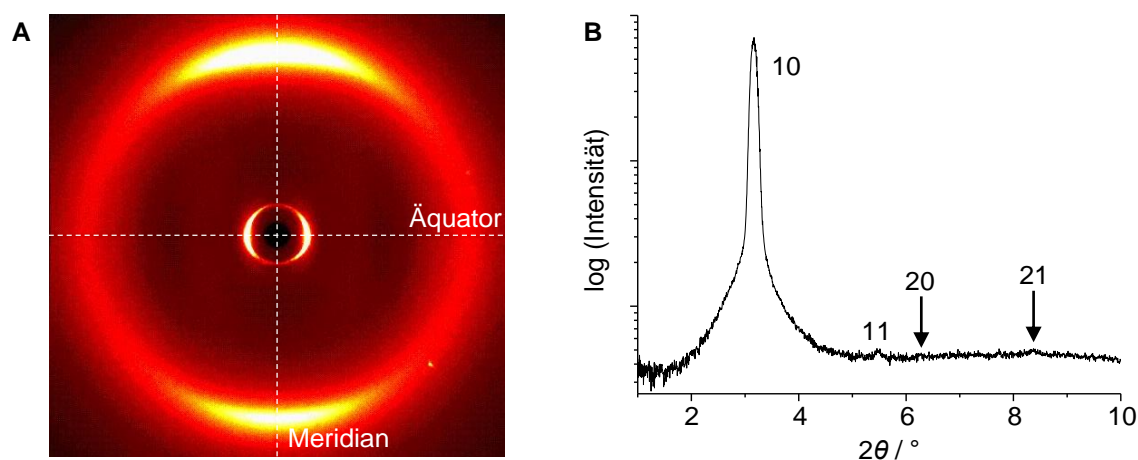


Abbildung 74. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Verbindung **S14c**. A) WAXS-Beugungsbild (13 cm) bei 93 °C. B) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) bei 93 °C entlang des Äquators.

Tabelle 13. Zellparameter der Mesophasen der hexasubstituierten Benzole mit Oligo(phenylvinyl)-Armen ohne Wiederholungseinheiten.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	<i>a</i> (Col _h) bzw. <i>a</i> , <i>b</i> (Col _r) [Å]	<i>d</i> _{halo} [Å]	<i>h</i> [Å] ^[b,c]	<i>Z</i> ^[b]	ρ [g/cm ³] ^[b,c]
S14c	Col _h (93)	32.2	4.6	4.6	1	0.91
124	Cr(Col _r) (25)	49.8, 28.6	-	7.8	4	1.37
	Col _h (84)	33.2	4.6	4.0	1	0.98
S15c	Col _h (93)	38.0	4.5	4.2	1	1.00
S15d	Col _h (93)	37.5	4.5	4.5	1	0.96

[a] Cr: Kristall, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechteckige Phase. Für die Übersicht über die *d*- sowie *2θ*-Werte siehe Anhang Tabelle 42 - Tabelle 45. [b] *h*: Höhe eines Abschnitts, der von *Z* Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [c] Der *h*-Parameter der rechteckigen Niedertemperaturphase der Verbindung **124** wurde gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der diffusen meridionalen Signale (i) ermittelt. Der *h*-Parameter der hexagonalen Hochtemperaturphase von **124** wurde aus der Position des meridionalen 001-Reflexes berechnet. Für die hexagonalen Phasen von **S14c** und **S15d** wurde *h* aus dem meridionalen Maximum des Halos bestimmt. Anhand der Röntgendaten wurde auch die Dichte der entsprechenden Mesophasen bestimmt. Für die hexagonale Phase **S15c** wurde zur Berechnung des *h*-Parameters eine Dichte von 1.00 g/cm³ angenommen.

Die Sternverbindungen **124** und **125** stellen aus synthetischer Sicht Intermediate auf dem Weg zu hexasubstituierten Benzolen mit Esterfunktionen dar. Sie besitzen ebenfalls neun periphere Dodecyloxyketten (Abbildung 75).

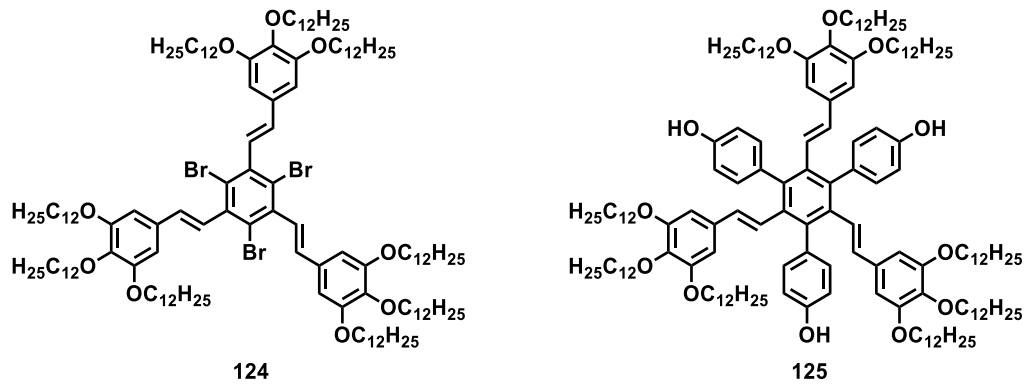


Abbildung 75. Strukturen der neunkettigen Sternverbindungen **124** und **125**.

Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen bildet die dreifach bromierte Spezies **124** pseudofokal-konische Texturen aus (Abbildung 76A, B), die zusammen mit der Scherbarkeit der Probe auf das Vorliegen einer kolumnaren Mesophase hindeuten. Durch Einschub des λ -Kompensators wurde eine optisch negative Phase nachgewiesen (Abbildung 76B).

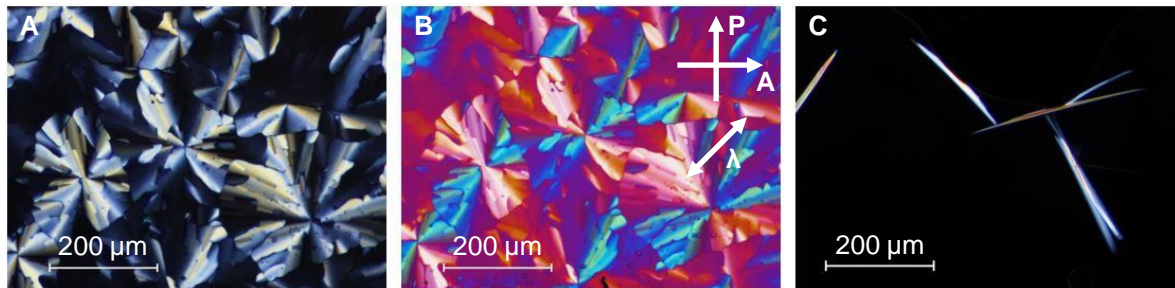


Abbildung 76. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindungen **124** und **125**. A) Pseudofokal-konische Textur von **124** bei 80.9 °C ohne und B) mit λ -Kompensator. C) Kristallnadeln von **125** bei 119.6 °C.

In der DSC-Kurve sind sowohl im Heiz- als auch im Kühlvorgang zwei Übergänge sichtbar. Beim Heizen erkennt man zum einen bei 48.6 °C an der großen Enthalpie die Umwandlung aus einer kristallinen Phase in die kolumnare LC-Phase und zum anderen bei 89.2 °C den Übergang in die isotrope Phase, der durch eine niedrige Enthalpie sowie eine geringe Hysterese gekennzeichnet ist (Abbildung 77, Tabelle 14).

Für den Stern **125** wird im Polarisationsmikroskop nur eine langsame Bildung von Kristallnadeln beobachtet (Abbildung 76C). Das Material lässt sich dabei nicht scheren. DSC-Messungen bestätigen, dass die Verbindung kein mesomorphes Verhalten besitzt (Abbildung 77, Tabelle 14). Im Vergleich zum Sternmolekül **S14c** unterscheidet sich **125** nur durch drei zusätzliche Hydroxygruppen an den Phenylsubstituenten. Diese verändern die Polarität im Molekül offenbar entscheidend, wodurch die Organisation in Kolumnen verhindert wird. Vermutlich wäre die Abstoßung der Dipolmomente der Hydroxygruppen benachbarter Moleküle bei einer kolumnaren Stapelung zu groß.

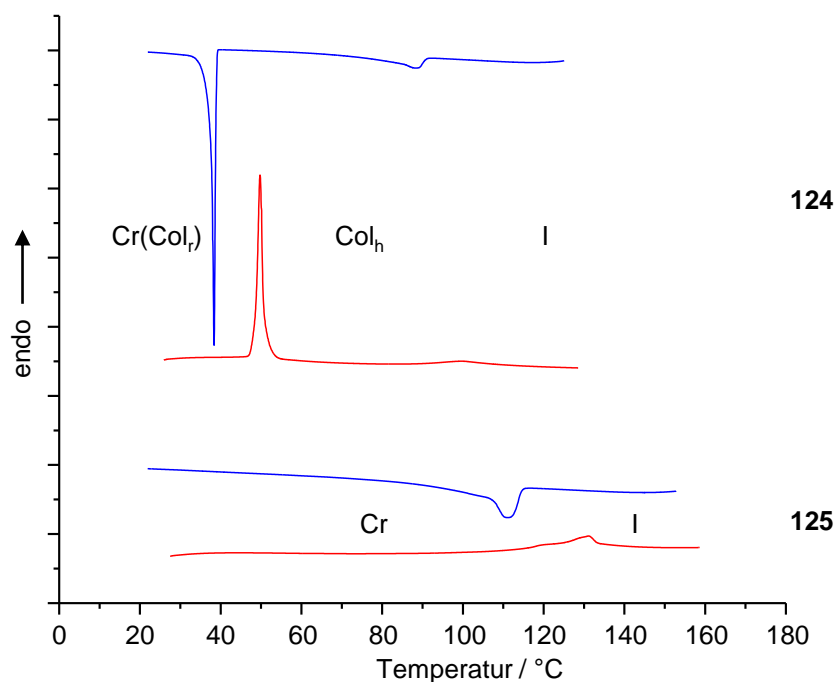


Abbildung 77. DSC-Kurven der Zwischenstufen **124** und **125** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 14. Thermotrope Eigenschaften der sternförmigen Zwischenstufen **124** und **125**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
124	Cr(Col _r) 48.6 / 47.4 Col _h 90.2 / 6.1 I I 90.5 / 7.9 Col _h 38.9 / 57.6 Cr(Col _r)
125	Cr 121.2 / 15.5 I I 114.5 / 17.1 Cr

[a] Cr: Kristall, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase, I: isotrope Phase.

Die Aufklärung der Mesophasenstruktur von **124** erfolgte durch Röntgenstreuung. Im MAXS-Diffraktogramm einer orientierten Probe erscheinen bei 84 °C äquatoriale Reflexe im reziproken Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$, womit sich eine hexagonale Ordnung der Kolumnen mit einem a -Parameter von 33.2 Å nachweisen lässt (Tabelle 13, Abbildung 78D). Die WAXS-Messung zeigt einen diffusen Halo, der den mittleren Alkylkettenabstand von 4.6 Å wiedergibt. Auf dem Meridian liegt zudem ein intensiver Reflex, der mit einer zugehörigen Distanz von 4.0 Å bei einer Dichte von 0.98 g/cm³ mit dem mittleren Molekülabstand übereinstimmt und dementsprechend als 001-Reflex aufgefasst werden kann (Abbildung 78C). Die Moleküle weisen offenkundig eine hohe Korrelation entlang der Kolumnenachse auf, wobei sie dennoch ausreichend Rotationsmöglichkeiten um letztere besitzen, um einen LC-Zustand zu verwirklichen. Für verwandte stilbenoide Verbindungen konnten Lehmann *et al.* die Rotationsfreiheit mittels ²H-Festkörper-NMR-Spektroskopie nachweisen.^[229] Abbildung 79A zeigt ein geometrieoptimiertes Modell der hexagonalen Hochtemperaturphase für einen Stapel von zehn Mesogenen. Eine auf Grundlage der Röntgendaten rekonstruierte Elektronendichteverteilung stimmt gut mit der hexagonalen Symmetrie sowie den intramolekularen Größenverhältnissen überein (Abbildung 79B). Dabei ist die Elektronendichte im Bereich der Bromsubstituenten am

größten (violett), während sie im Radialbereich der Sauerstoffatome (dunkelblau) etwas verringert ist. Dies lässt sich zum einen durch die große Elektronenzahl der Bromatome und zum anderen durch den wesentlich größeren radialen Umfang, über den die Sauerstoffatome verteilt sind, erklären. Die elektronenärmsten Regionen (rot) sind teilweise nicht von aliphatischen Ketten gefüllt. Die kolumnare Morphologie bleibt auch beim Abkühlen in die kristalline Phase erhalten, wobei die äquatorialen Reflexe des WAXS-Beugungsbildes gemäß eines rechtwinkligen Gitters indiziert werden können (Tabelle 13, Abbildung 78A, B). Darüber hinaus tritt im Weitwinkelbereich zusätzlich zum intensiven meridionalen Signal ein Satz von vier diffusen Signalen (i) auf der $hk1$ -Schichtlinie auf. Hieraus kann nach Integration über χ gemäß Gleichung 4.14 ein Abstand von 7.8 \AA berechnet werden (Abbildung 78B, Einschub). Dieser kann als c -Parameter der Elementarzelle verstanden werden und deutet somit auf eine gestaffelte Molekülanordnung in Kolumnenrichtung hin. Die Änderung der Ordnung in der Niedertemperaturphase ist eine Folge des verringerten Molekülabstands entlang der Kolumnen, da die Bromatome aufgrund ihres großen van-der-Waals-Radius dann nicht mehr direkt übereinander positioniert sein können.^[230] Aus den Zellparametern lässt sich eine Dichte von 1.37 g/cm^3 berechnen, wenn eine Elementarzelle von vier Molekülen gefüllt wird (Tabelle 13). In Abbildung 79C ist ein Modell dargestellt, in dem die Moleküle um ca. 20° gegen die Kolumnenachsen getiltet sind, wobei die Tiltrichtung der Moleküle beider Kolumnen verschieden ist. Daher liegt auch keine Zentrierung der Zelle vor. Da zudem die Molekülschwerpunkte entlang der Kolumnenachsen gegeneinander verschoben sind, ergibt sich eine geringe Abweichung von der gestaffelten Anordnung.

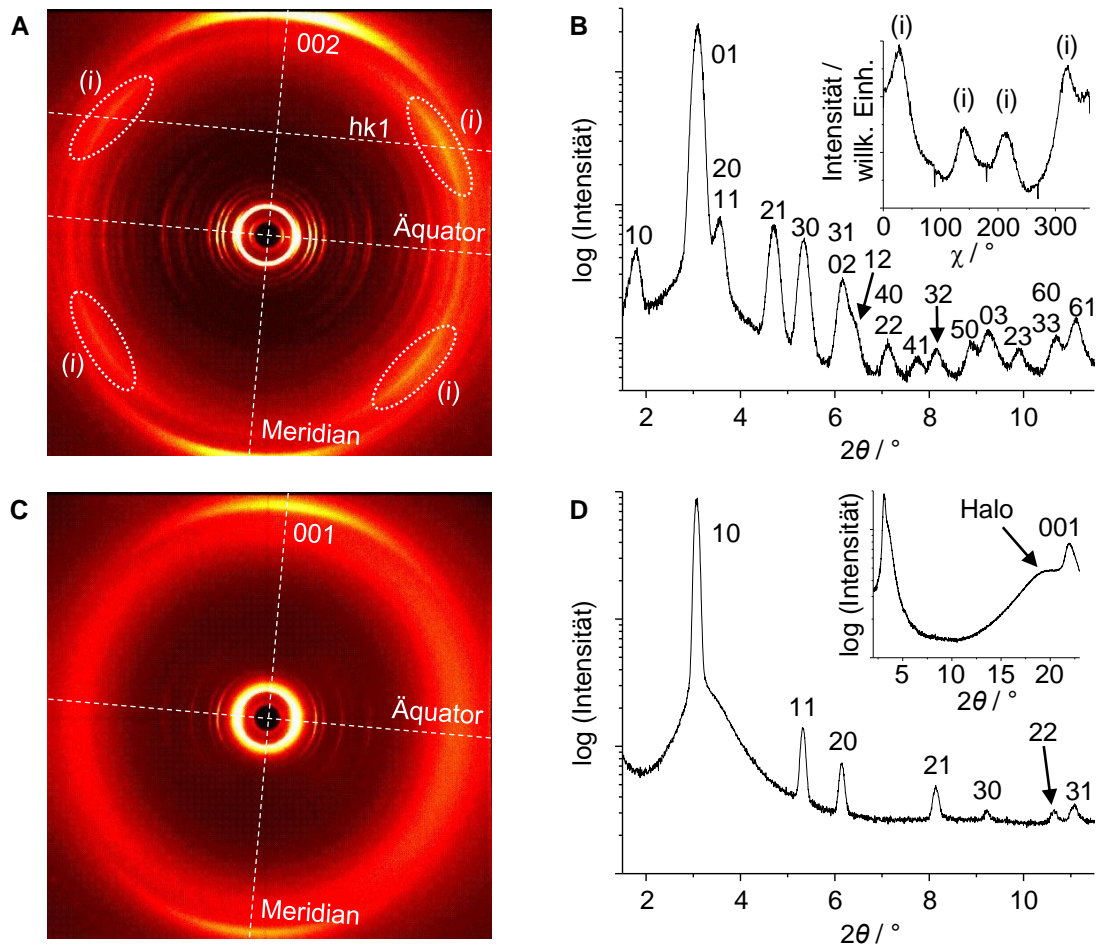


Abbildung 78. Ergebnisse der Röntgenbeugung für **124**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 25 °C. B) Integration des WAXS-Diffraktogramms bei 25 °C entlang des Äquators. Einschub: Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 19\text{--}21.5^\circ$. C) WAXS-Beugungsbild (13 cm) bei 84 °C. D) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) bei 84 °C entlang des Äquators. Einschub: Logarithmische Auftragung der Intensität entlang des Meridians im WAXS-Diffraktogramm (13 cm).

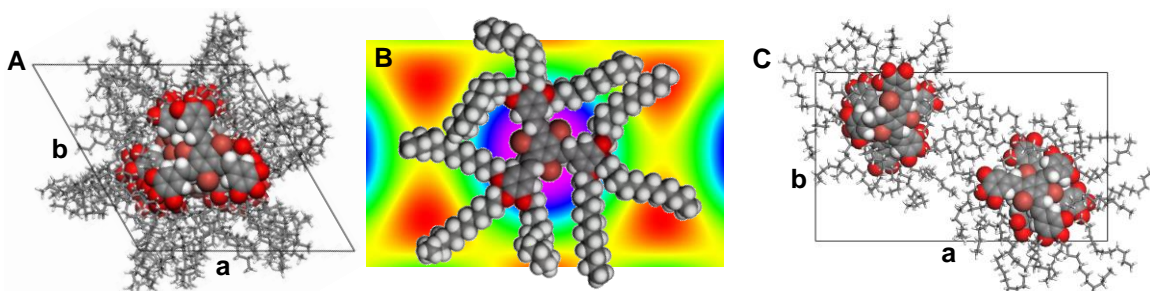


Abbildung 79. Modelle von **124**. A) Gedeckte Molekülanordnung entlang einer Kolumne in der hexagonalen Hochtemperaturphase (geometrieoptimiert mit *Materials Studio*, Kraftfeld COMPASS). B) Vergleich der auf den Parametern der hexagonalen Zelle beruhenden Elektronendichteverteilung mit der Molekülstruktur. C) Rechtwinklige Elementarzelle der Niedertemperaturphase (geometrieoptimiert mit *Materials Studio*, Kraftfeld COMPASS).

Als weitere Substanzklasse sollten Verbindungen mit Esterfunktionen zwischen den Oligo(phenylvinyl)-Armen untersucht werden, wobei der Anzahl sowie der Position der peripheren Dodecyloxyketten besonderes Augenmerk zukommt (Abbildung 80).

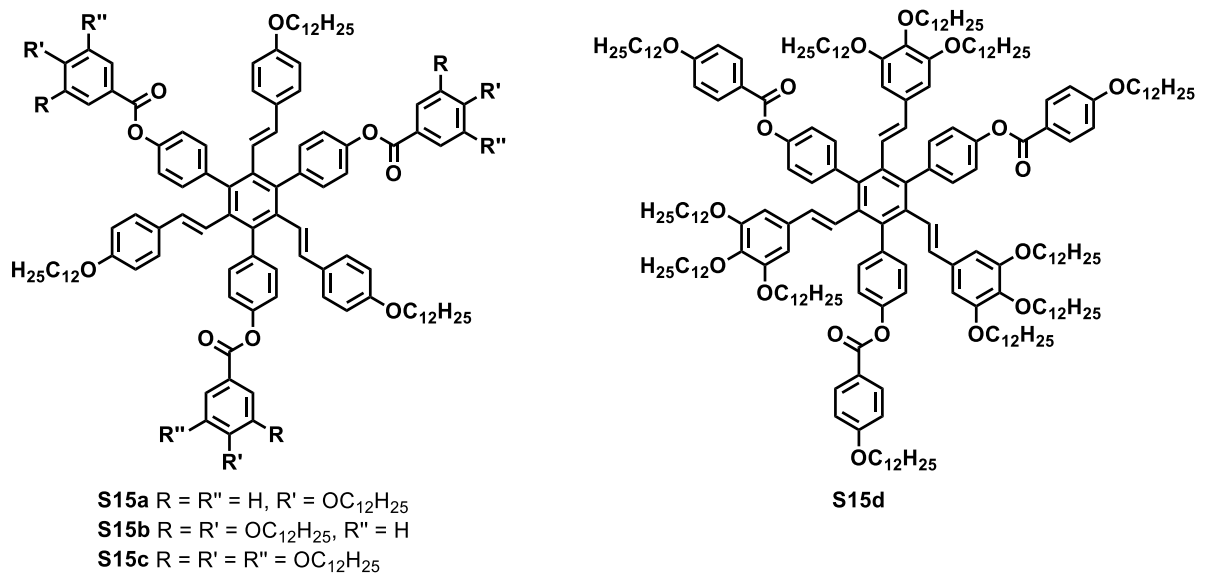


Abbildung 80. Strukturen der sternförmigen Esterverbindungen **S15a-d**.

Für die Ester **S15a** und **S15b** mit sechs bzw. mit neun Dodecyloxyketten wurden weder mittels Polarisationsmikroskopie noch mit DSC-Messungen Hinweise auf flüssigkristallines Verhalten gefunden. Ein möglicher Grund für das Ausbleiben von LC-Phasen auch im Fall von **S15b** ist das Fehlen von Kopfgruppen mit drei Alkyloxyketten oder mit einer Methoxygruppe neben zwei Alkyloxyketten.^[104] Beide Untersuchungsmethoden lieferten jedoch unterschiedliche Ergebnisse. In den DSC-Kurven zeigt **S15a** gar keine Phasenumwandlung, im Fall von **S15b** wird sowohl im Heizen als auch im Kühlen nur ein schwach ausgeprägter Glasübergang beobachtet (Abbildung 82, Tabelle 15). Bei diesem schnellen Kühlvorgang mit 10 K/min kommt es offenbar zur Unterkühlung der isotropen Schmelze unter Bildung eines amorphen Glases. Im Polarisationsmikroskop hingegen konnte für beide Materialien durch Tempern die langsame Entstehung von Kristallen nachgewiesen werden (Abbildung 81A, B). Beim Versuch, orientierte Proben durch Extrusion zu erzeugen, waren die erhaltenen Fäden anfangs fluide und ließen sich leicht verformen, nach einem Tag jedoch waren sie fest und brüchig. Demnach ist davon auszugehen, dass sich die Fäden zunächst aus einer Mischung von bereits kristallisierten Bestandteilen und isotroper Schmelze zusammensetzen, die vollständige Kristallisation aber erst nach mehreren Stunden eintritt. Alle Röntgendiffraktogramme bei Temperaturen unterhalb des Übergangs in die isotrope Phase enthalten scharfe ringförmige Reflexe im Klein- und Weitwinkelbereich und untermauern daher die kristalline Natur beider Substanzen.

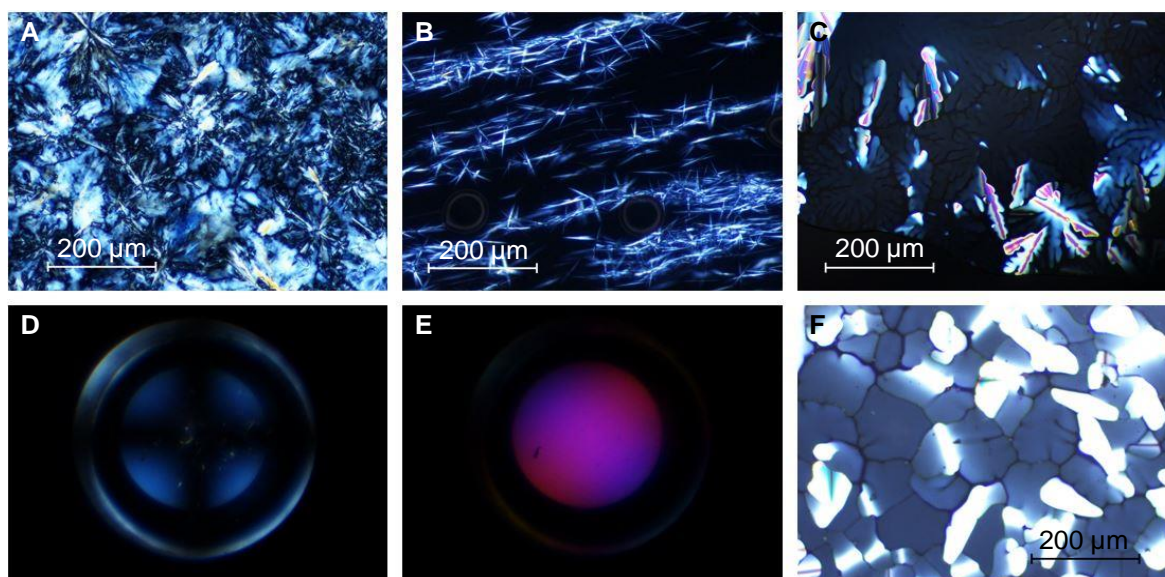


Abbildung 81. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Esterverbindungen. Texturen von A) **S15a** nach Tempern für 90 min bei 68.0 °C, B) **S15b** nach Tempern für 20 min bei 54.0 °C und C) **S15c** bei 211.4 °C. D) Konoskopische Aufnahme von **S15c** bei 211.4 °C ohne und E) mit λ -Kompensator. F) Mosaiktextur von **S15d** bei 195.9 °C.

Die Sternmoleküle **S15c** und **S15d**, die in ihrer Peripherie mit insgesamt zwölf Dodecyloxyketten versehen sind, bilden in polarisationsmikroskopischen Studien beim Abkühlen aus der isotropen Phase kurz unterhalb des Klärpunkts dendritische Texturen oder Mosaiktexturen aus, welche auf das Vorliegen kolumnarer Mesophasen hindeuten (Abbildung 81C, F). Bemerkenswert ist, dass viele Bereiche dabei homöotrop orientiert sind und dadurch pseudoisotrop erscheinen. Auch das bei der Konoskopie erhaltene Isogyrenkreuz ist ein typisches Merkmal für eine uniaxiale Phase, da sich das Bild durch Rotation der Probe nicht verändert (Abbildung 81D). Nach Einführung des λ -Kompensators zeigt die Farbfolge von blau und gelb, dass die Phase optisch negativ ist (Abbildung 81E). Der große Brechungsindex der Probe liegt demnach orthogonal zur Blickrichtung. Die Scherbarkeit der Materialien belegt ihren flüssigkristallinen Charakter. Zur genaueren Bestimmung der Übergangstemperaturen wurden DSC-Messungen durchgeführt. Beide Verbindungen weisen dabei jeweils zwei Phasenübergänge auf, die unter Berücksichtigung der niedrigen Enthalpien an den Klärpunkten auf breite Mesophasenbereiche schließen lassen (Abbildung 82, Tabelle 15). Dabei sind sowohl die Klärtemperatur als auch die Übergangsenthalpie beim Übergang in die isotrope Phase für **S15d** größer als für **S15c**. Das veränderte Substitutionsmuster führt offenbar zu einer veränderten Flexibilität der Ketten und damit zu einer höheren Ordnung und Stabilität der Mesophase von **S15d**. Hier befinden sich die Ketten durch ihre Anbringung an den stilbenoiden Einheiten mehrheitlich weiter innen als an den Benzoatarmen von **S15c** und müssen dadurch vermutlich weniger zurückfallen. Weiterhin geht Verbindung **S15c** beim Abkühlen unter 42.4 °C in eine Glasphase über, was dadurch bestätigt wird, dass die Substanz bei tiefen Temperaturen nicht mehr geschert werden kann. Für **S15d** hingegen tritt ein Übergang mit großer Enthalpie und einer Hysterese von 16.8 °C auf, die als Beleg für die kristalline Natur

der Niedertemperaturphase verstanden werden können. Hierbei treten beim Wiederaufschmelzen reproduzierbar zwei Maxima auf, wobei die Größe der jeweiligen Übergangsenthalpien eine Umwandlung zwischen zwei kristallinen Phasen vor dem Eintritt in die LC-Phase vermuten lässt.

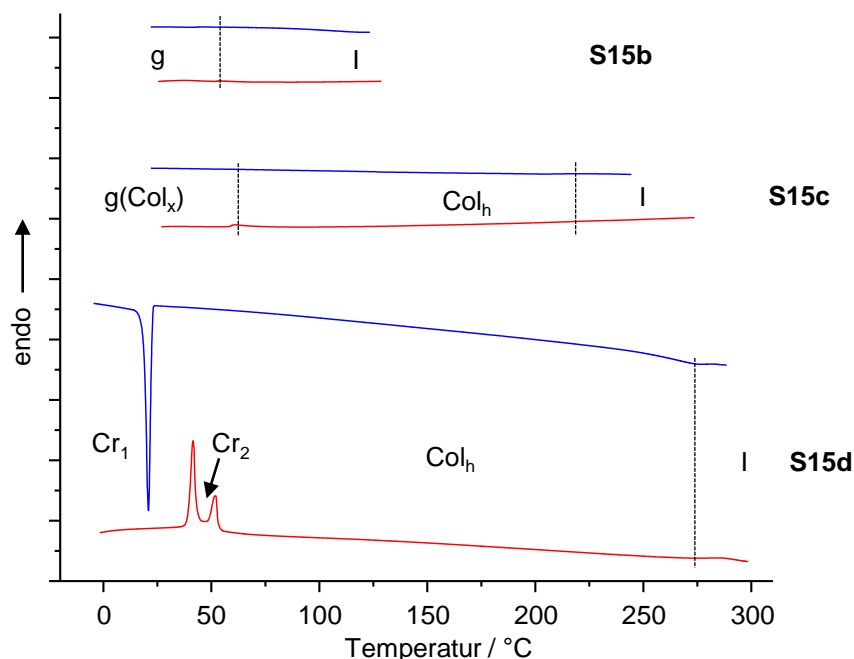


Abbildung 82. DSC-Kurven der sternförmigen Ester **S15b-d** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 15. Thermotrope Eigenschaften der Esterverbindungen ohne stilbenoide Wiederholungseinheiten.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S15a	Cr 98.0 I ^[b]
S15b	g 52.5 (T _g) I I 42.6 (T _g) g
S15c	g(Col _x) 63.9 (T _g) Col _h 218.2 / 0.4 I I 215.2 / 2.8 Col _h 42.4 (T _g) g(Col _x)
S15d	Cr ₁ 39.4 / 46.2 Cr ₂ 48.8 / 19.0 Col _h 272.9 (286.7) ^[c] / 6.2 I I 282.0 (273.8) ^[c] / 7.3 Col _h 22.5 / 119.3 Cr ₁

[a] Cr: Kristall, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_x: unbestimmte kolumnare Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glasübergangstemperatur. [b] im Polarisationsmikroskop ermittelt; [c] breiter Übergang, Werte für Peakmaximum in Klammern angegeben.

Exemplarisch für die Röntgenuntersuchungen dieser Ester sind die Ergebnisse für **S15d** in Abbildung 83 dargestellt. Der Halo im Weitwinkelbereich ist zum einen breit und bestätigt damit den flüssigkristallinen Charakter der Substanz, zum anderen sind aber auch definierte Intensitätsmaxima auf dem Meridian zu finden. Diese sind wiederum auf die im Mittel orthogonale Orientierung der Mesogene zur Kolumnenachse mit einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von 4.5 Å zurückzuführen. Im Kleinwinkelbereich beweist das reziproke

Abstandsverhältnis der äquatorialen Reflexe von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$ die Existenz eines hexagonalen Gitters (Tabelle 13, Abbildung 83B). Dabei ist der 20-Reflex deutlich intensiver als für **S15c**. Dies deutet auf eine vergleichsweise bessere Ordnung der LC-Phase von Verbindung **S15d** hin und korreliert daher gut mit den Ergebnissen der DSC. Die sehr schwachen 11- und 21-Reflexe sind bei beiden Substanzen nur durch logarithmische Auftragung der Intensität über 2θ zu erkennen.

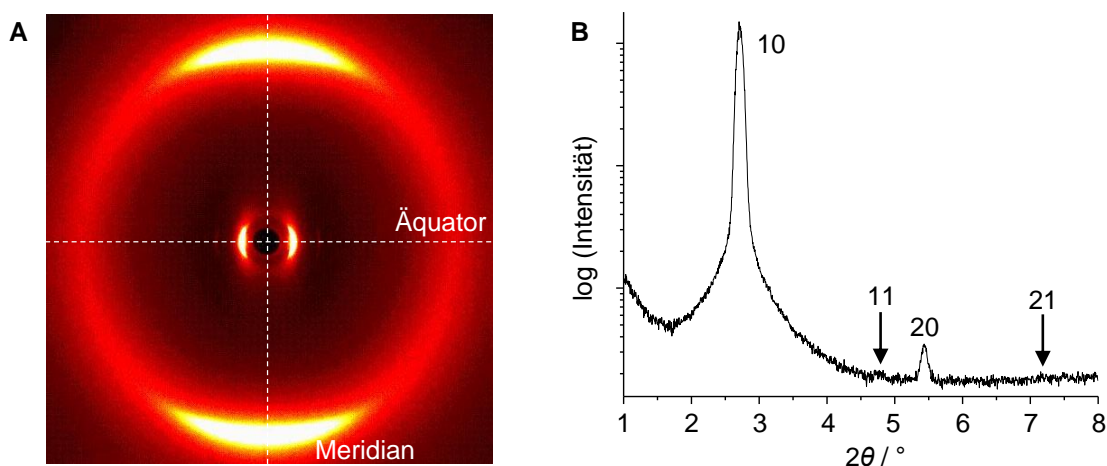


Abbildung 83. Ergebnisse der Röntgenbeugung für Sternmesogen **S15d** bei 93 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) und B) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) entlang des Äquators.

Einige der in diesem Abschnitt besprochenen Sternmoleküle zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Ergebnisse deuten dabei darauf hin, dass die Fähigkeit zur Ausbildung von LC-Phasen insbesondere von der Anzahl der Dodecyloxyketten in einem Molekül abhängig ist. Über eine solch strikte Abhängigkeit im Sinne einer Mindestanzahl an aliphatischen Ketten wurde bereits für andere Molekülklassen berichtet. So sind bei Sternverbindungen mit semiflexiblen Oligobenzoaromen mindestens acht Dodecyloxyketten zur Generierung von LC-Phasen notwendig.^[231] Im Fall von 1,3,5-Triphenylbenzolderivaten wird flüssigkristallines Verhalten durch die propellerartige Konformation laut Scherowsky zwar unterdrückt,^[232] jedoch zeigen andere Studien, dass viele 1,3,5-Triphenylbenzole mit neun Alkyloxyketten kolumnare LC-Phasen bilden (Abbildung 72).^[104] Diese Kettenzahl ist hierfür offenbar auch unabhängig von der Konformation der Moleküle ausreichend, denn bei ähnlichen Verbindungen mit planarer Struktur wie z.B. Triphenylboroxinen und Triphenyltriazinen wurden LC-Phasen ebenfalls nur mit neun, nicht aber mit sechs peripheren Ketten gefunden.^[233-235] Die Ergebnisse für die Verbindungen **S14a-c** mit drei Phenylgruppen zwischen den stilbenoiden Armen stehen damit im Einklang, da ebenfalls nur **S14c** mit neun Dodecyloxyketten eine flüssigkristalline Phase bildet. Bei den Verbindungen mit Esterfunktionen **S15a-d** wird flüssigkristallines Verhalten sogar nur für die Derivate beobachtet, welche mindestens zwölf Dodecyloxyketten besitzen. Ein möglicher Erklärungsansatz, weshalb neun Ketten nicht mehr ausreichend sind, liegt in der Vergrößerung des aromatischen Kernbereichs durch die drei zusätzlichen Kopfgruppen. Um auch in diesem Fall eine effiziente Nanosegregation der unterschiedlichen Segmente zu ermöglichen, müssen entsprechend mehr aliphatische Ketten eingeführt werden.

Ein weiteres Kriterium für mesomorphe Eigenschaften könnte das Vorhandensein dreier peripherer Ketten an einer Art der Kopfgruppen sein. Die flüssigkristallinen Verbindungen weisen dieses Merkmal ausnahmslos auf, die Substanzen ohne mesomorphe Eigenschaften haben dagegen maximal zwei Ketten an einer Kopfgruppe. In der Literatur wird für 1,3,5-Triphenylbenzole die Induktion von LC-Phasen durch eine zusätzliche Methoxygruppe in Nachbarschaft zu zwei längeren Alkyloxyketten beschrieben (Abbildung 72).^[104] Dabei gehen die Autoren davon aus, dass die Methoxygruppe einen Einfluss auf die Konformation der zwei anderen Ketten hat, wodurch sich eine bessere Raumfüllung zwischen den Armen ergibt. Um zu überprüfen, ob bei den Estern **S15** generell zwölf Dodecyloxyketten zur Ausprägung von flüssigkristallinen Eigenschaften ausreichend sind, müsste die entsprechende Verbindung mit jeweils zwei Ketten an jedem der sechs Arme untersucht werden. Würde man alternativ das Sternmolekül **S15b** an den Kopfgruppen der Stilbenarme in 5-Position um eine Methoxygruppe ergänzen und nur in diesem Fall mesomorphe Eigenschaften finden, so ist die Anbringung von drei Substituenten an einer Art der Kopfgruppen für die Ausprägung flüssigkristallinen Verhaltens entscheidend.

6.4.4.2 Sternmesogene mit einer Wiederholungseinheit je Oligo(phenylenvinyl)-Arm und Estereinheiten zwischen den Armen

Die Sternverbindungen **S10a-c** enthalten zwei Doppelbindungen pro stilbenoidem Arm (Abbildung 84). In den Räumen zwischen diesen Armen befinden sich über Esterfunktionen gebundene Kopfgruppen.

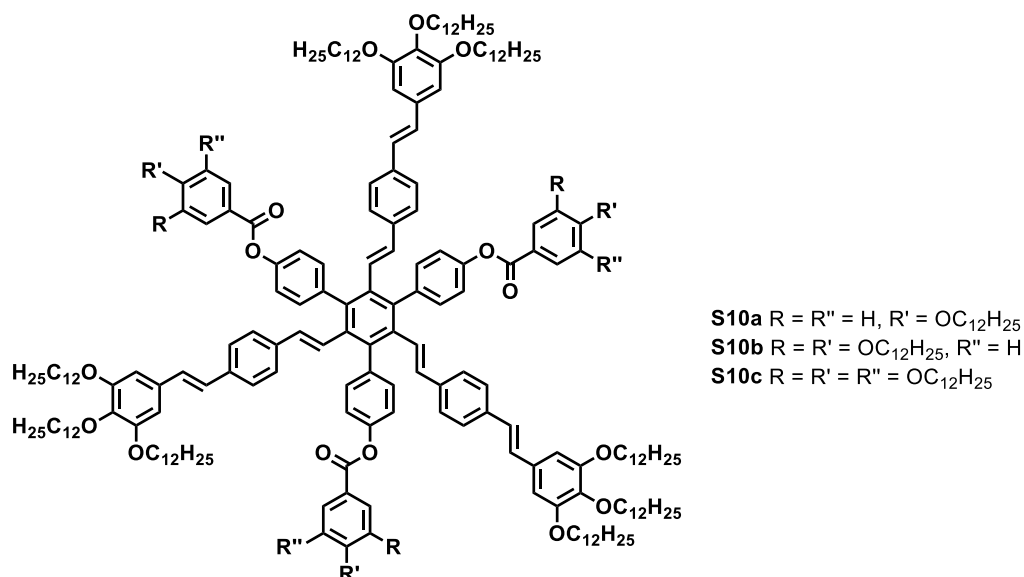


Abbildung 84. Strukturen der Ester **S10a-c**.

Um die mesomorphen Eigenschaften der drei Verbindungen möglichst schlüssig miteinander vergleichen zu können, wird im Folgenden zunächst das Sternmolekül **S10b** mit einer mittleren

Zahl an peripheren Dodecyloxyketten (15), dann die Verbindung **S10c** mit den meisten Ketten (18) und zum Schluss **S10a** mit nur 12 Ketten diskutiert.

Unter dem Polarisationsmikroskop wird für Verbindung **S10b** eine für kolumnare Mesophasen typische Mosaiktextur beobachtet (Abbildung 85A). Nach langsamem Kühlen aus der isotropen Phase kann bei hohen Temperaturen jedoch auch eine weitgehend homöotrope Orientierung erhalten werden (Abbildung 85B). Anhand dieser lässt sich bei konoskopischen Untersuchungen mithilfe des λ -Kompensators das Vorliegen einer uniaxialen, optisch negativen Mesophase nachweisen (Abbildung 85C, D). Unterhalb von 149.0 °C verstärkt sich die Doppelbrechung kontinuierlich, was auf einen Übergang in eine andere Mesophase hindeutet (Abbildung 85E). Offenbar handelt es sich dabei um einen Übergang zweiter Ordnung, welcher in den DSC-Kurven nicht zu sehen ist (Abbildung 86). Die Umwandlungen zwischen der Hochtemperaturphase und der isotropen Phase erscheinen dagegen als relativ breite Signale, deren Hysteresen und Übergangsenthalpien im Bereich kolumnarer LC-Phasen liegen (Tabelle 16). Aufgrund der Breite der Übergänge sind neben den Onset-Werten auch die Temperaturen der jeweiligen Peakmaxima angegeben.

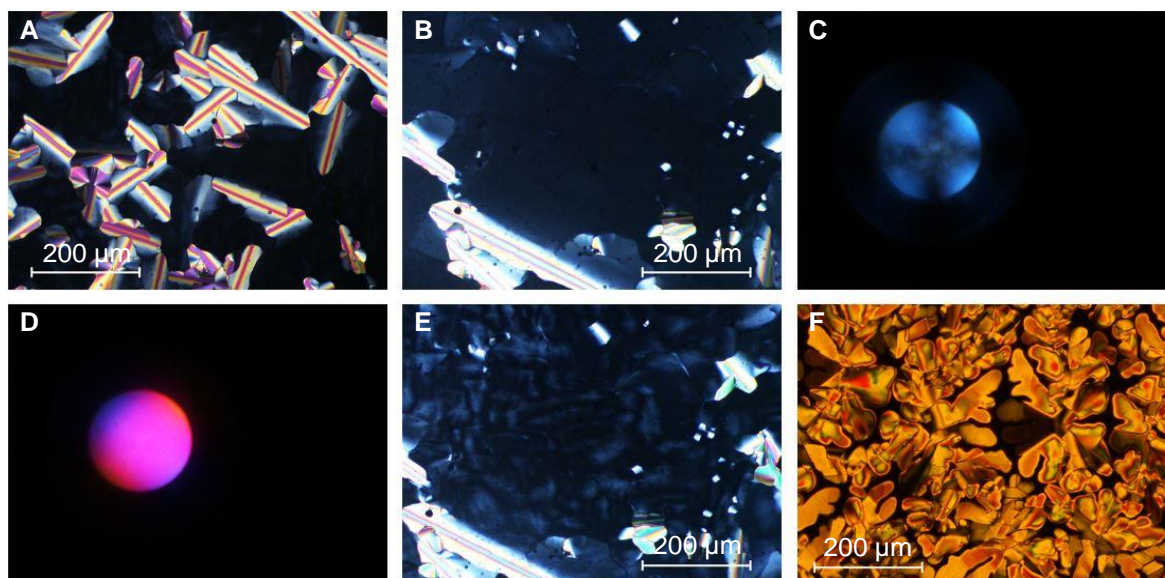


Abbildung 85. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindungen **S10b** und **S10c**. A) Mosaiktextur von **S10b** bei 139.8 °C. B) Weitgehend homöotrop orientierte Probe von **S10b** bei 183.0 °C. C) Konoskopiebild von **S10b** bei 183.0 °C ohne und D) mit λ -Kompensator. E) Textur von **S10b** bei 132.4 °C im selben Bereich wie in (B). F) Textur von **S10c** bei 192 °C (mit UV-Filter).

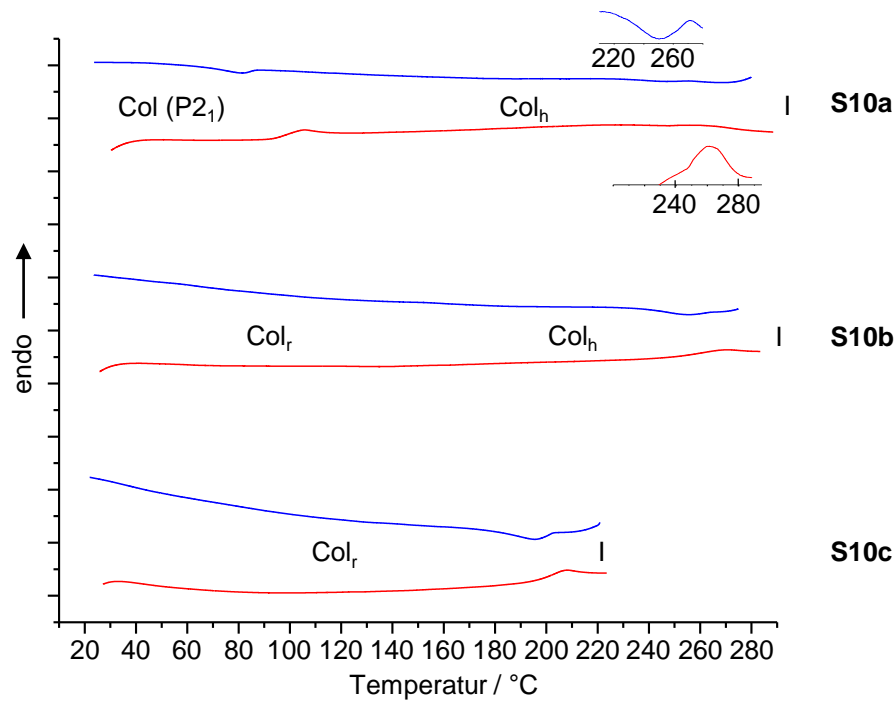


Abbildung 86. DSC-Kurven der Sternmesogene **S10a-c** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot). Für Verbindung **S10a** sind zusätzlich vergrößerte Ausschnitte der Übergänge zwischen der Hochtemperaturphase und der isotropen Phase dargestellt.

Tabelle 16. Thermotrope Eigenschaften der Sternmesogene **S10a-c**.^[a]

Verbindung	Onset (Peakmaximum) [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S10a	Col(<i>P</i> ₂₁) 93.8 (105.3) / 7.0 Col _h 250.8 (261.3) / 1.4 I I 254.7 (245.4) / 0.8 Col _h 86.4, (80.8) / 2.7 Col(<i>P</i> ₂₁)
S10b	Col _r 132.9-149.0 ^[b] Col _h 253.3 (269.2) / 4.8 I I 266.1 (254.7) / 5.2 Col _h 149.0-131.5 ^[b] Col _r
S10c	Col _r 195.9 (206.4) / 8.0 I I 203.1 (195.2) / 8.4 Col

[a] Col(*P*₂₁): kolumnar monokline Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase, I: isotrope Phase. [b] im Polarisationsmikroskop beobachtet.

Durch Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an einer extrudierten Faser von **S10b** wurde die Bildung zwei verschiedener kolumnarer Mesophasen bestätigt. Für beide zeigen die Diffraktogramme im Weitwinkelbereich einen breiten Halo, der mit dem mittleren Abstand der ungeordneten Alkylketten korreliert, und bei kleinen Winkeln wenige intensive Reflexe (Abbildung 73A, B). Während in der Hochtemperaturphase die äquatorialen Reflexe hierbei einem hexagonalen Gitter zugeordnet werden können, lassen sie sich in der Niedertemperaturphase entsprechend einer zentriert rechtwinkligen Phase indizieren (Abbildung 87C, D, E, Tabelle 17). Aus einer Messung mit erhöhter Auflösung geht eindeutig die Überlagerung des 11- und des 20-Reflexes hervor (Abbildung 87E, Einschub). Ein χ -Scan des Halo verdeutlicht, dass in der rechtwinkligen Phase die höchsten Intensitäten nicht direkt auf dem Meridian, sondern in Form von jeweils zwei diffusen Maxima links und rechts davon liegen (Abbildung 87F). Diese Signale deuten somit auf einen Tilt der Mesogene gegenüber der Kolumnenachse hin, wobei

sich der Tiltwinkel aus ihrer Position bestimmen lässt und sich geringfügig mit der Temperatur verändert. Demnach vergrößert sich der Tiltwinkel von 22° bei 25°C auf 24° bei 93°C und nimmt wieder auf 23° bei 136°C ab (Abbildung 88). In der hexagonalen Hochtemperaturphase sind die Mesogene nicht getiltet, so dass sich insgesamt zwei Maxima auf dem Meridian befinden. Das Tilten der Mesogene in der rechtwinkligen Phase hat einen signifikanten Einfluss auf die Querschnittsfläche der Kolumnen und damit auf die Zellparameter. Die hexagonale Phase kann in die Überlegungen einbezogen werden, indem sie als zentriert rechtwinklige Phase beschrieben wird (Abbildung 89B). Dabei gelten folgende mathematische Beziehungen zwischen den Parametern a_h der hexagonalen Zelle und a_r bzw. b_r der rechtwinkligen Zelle: $a_r = 2 \cdot a_h \cdot \sin(60^\circ)$ und $b_r = a_h$. Der Wert für a_r nimmt beim Aufheizen der Probe zunächst von 72.0 \AA bei 25°C auf 69.2 \AA bei 93°C ab, bevor er wieder auf 72.6 \AA bei 136°C steigt und in der hexagonalen Phase mit 72.8 \AA bei 180°C am größten ist (Abbildung 88). Der Wert für b_r hingegen verkleinert sich gleichmäßig von 44.0 \AA in der rechtwinkligen Phase auf 42.0 \AA für die hexagonale Phase. Infolge der zu erwartenden Ausdehnung der Mesogene entlang der Kolumnenachse sollten jedoch beide Zellparameter abnehmen. Deren temperaturabhängige Veränderungen belegen somit das Tilten der Mesogene bezüglich der a -Achse, da die Abnahme des Tiltwinkels beim Heizen in die hexagonale Phase eine Zunahme von a_r bewirkt. Abbildung 89A zeigt schematisch die Anordnung der Mesogene in der rechtwinkligen Zelle. Das Tilten ist eine Folge des deutlich größeren Raumbedarfs der aliphatischen Ketten im Vergleich zu den aromatischen Kernen. Durch den Tilt wird der intrakolumnare Abstand der Aromaten d_{ar} geringer, wodurch die Interaktion letzterer optimiert wird. Dabei liegen jedoch keine π - π -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten vor, da diese aufgrund des hexasubstituierten Benzolkerns und der damit einhergehenden nicht-planaren Konformation der Moleküle nicht ausgebildet werden können.^[55] Der Abstand d_{ar} kann aus den Maxima des Halo bestimmt werden und wächst mit steigender Temperatur von 4.44 \AA bei 25°C auf 4.65 \AA bei 180°C . Letzterer Wert in der hexagonalen Phase ist identisch mit dem mittleren Abstand benachbarter Mesogene h entlang der Kolumnenachse, da die Mesogene nicht getiltet sind. In der rechtwinkligen Phase hingegen ist h aufgrund des Tilts größer als der Abstand der Aromaten d_{ar} . Wie in Abbildung 89C veranschaulicht, lässt sich h aus d_{ar} und dem Tiltwinkel τ über die trigonometrische Beziehung $h = d_{ar}/\cos(\tau)$ berechnen. Bei 25°C ergibt sich damit $h = 4.44 \text{ \AA}/\cos(22^\circ) = 4.79 \text{ \AA}$. Die höhere Ordnung der Niedertemperaturphase spiegelt sich nicht nur im geringeren Abstand der aromatischen Kerne wider, sondern auch in einer diffusen meridionalen Intensität, die offensichtlich auf der Schichtlinie der $hk1$ -Ebenen liegt und demnach einer Distanz von 9.7 \AA entspricht (Abbildung 87A, C). Diese Periodizität kann als c -Parameter der Elementarzelle aufgefasst werden und ist ungefähr doppelt so groß wie h , was eine gestaffelte Anordnung der Mesogene entlang der Kolumnenachse nahelegt. Dabei befinden sich alternierend die Esterarme über den Stilbenarmen der Nachbarmoleküle und umgekehrt, so dass eine Stapelung ähnlich wie bei aufeinander gesteckten Kronenzahnradern entsteht. Eine vergleichbare Packung wurde von Müllen *et al.* für hexaphenylsubstituierte Hexabenzocoronene in helikalen Kolumnenstapeln beschrieben.^[236]

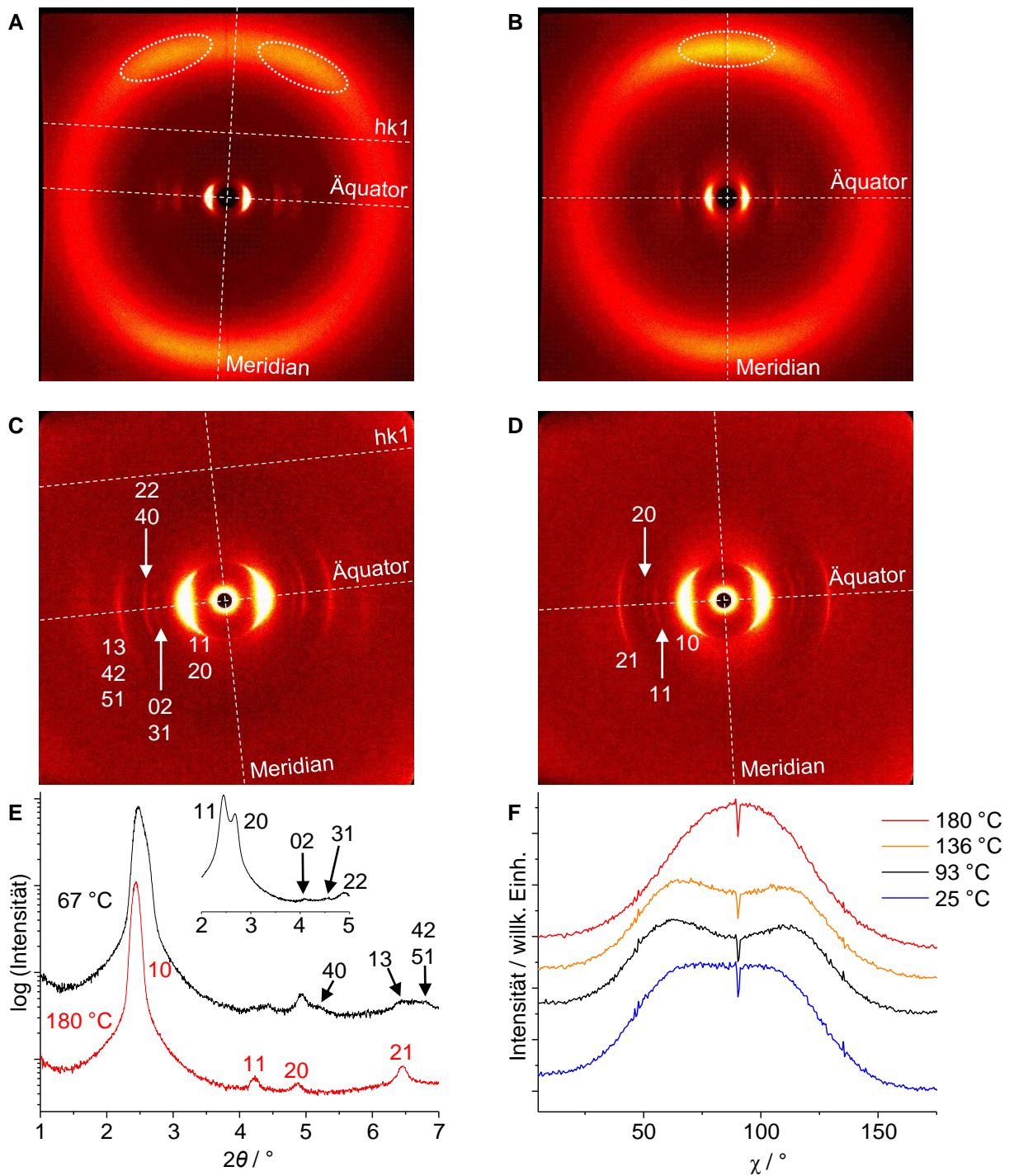


Abbildung 87. Ergebnisse der Röntgenbeugung für Sternumesogen **S10b**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 93 °C und B) bei 180 °C. C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) bei 67 °C und D) bei 180 °C. E) Integration der MAXS-Diffraktogramme (28 cm) bei 67 °C und 180 °C entlang des Äquators. Einschub: Integration des MAXS-Diffraktogramms (67 cm) mit einer besseren Auflösung der Kleinwinkelreflexe entlang des Äquators. F) χ -Scan im Bereich des Halo bei verschiedenen Temperaturen.

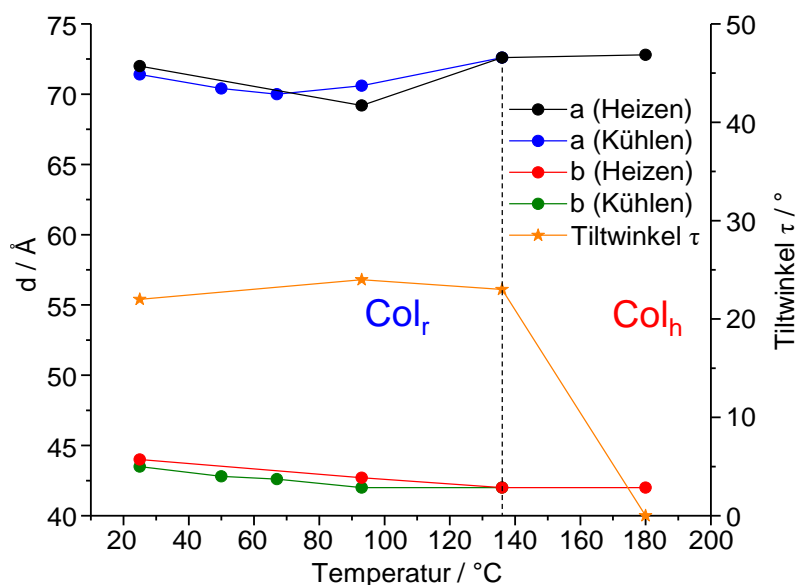


Abbildung 88. Temperaturabhängigkeit der Zellparameter sowie des Tiltwinkels der Moleküle gegenüber der Kolumnenachse für das Sternmesogen **S10b**. Die Zellparameter wurden aus SAXS-Diffraktogrammen (28 cm), die Tiltwinkel aus der Position der Maxima auf dem Halo der WAXS-Diffraktogramme (13 cm) ermittelt.

Tabelle 17. Zellparameter der Mesophasen der Sternmesogene **S10a**, **S10b** und **S10c**.

Verbindung	LC-Phase (T [°C]) ^[a]	<i>a</i> , <i>h</i> (Col _h)	<i>τ</i> [°]	<i>d</i> _{halo} [Å]	<i>Z</i>	ρ [g/cm ³] ^[c]
		bzw. <i>a</i> , <i>b</i> , <i>h</i> (Col _r / Col(<i>P</i> ₂₁)) [Å] ^[b,c]				
S10a	Col(<i>P</i> ₂₁) (30)	76.4, 43.7, <i>c</i> = 83.0 Å, γ = 91 ^{o[d]}	-	4.5	48	1.01
	Col _h (180)	41.3, 3.9	-	4.7	1	1.00
S10b	Col _r (25)	72.0, 44.0, 4.8	22	4.4	2	0.89
	Col _r (93)	69.2, 42.7, 4.9	24	4.5	2	0.93
	Col _h (180)	42.0, 4.6	-	4.7	1	1.00
S10c	Col _r (25)	70.2, 43.8, 4.8	23	4.4	2	1.03
	Col _r (180)	66.9, 42.7, 5.8	37	4.7	2	0.92

[a] Col(*P*₂₁): kolumnar monokline Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase. Für die Übersicht über die *d*- sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 46 - Tabelle 48. [b] Die *h*-Parameter der rechtwinkligen Phasen wurden aus dem Tiltwinkel τ der Mesogene und den 2θ -Werten der diffusen Maxima auf dem Halo bestimmt, wobei letztere mit dem mittleren Aromatenabstand *d*_{ar} korrelieren. Dann gilt $h = d_{ar}/\cos(\tau)$ (vgl. Abbildung 89C). Die zusätzlichen diffusen Signale, die bei den rechtwinkligen Niedertemperaturphasen der Verbindungen **S10b** und **S10c** auf der ersten Schichtlinie auftreten, zeigen eine alternierende Anordnung der Moleküle entlang der Kolumnenachse an (vgl. Abbildung 87A, Abbildung 89A). Daher entspricht in diesen Fällen *h* der halben Höhe der Elementarzelle, für die sich folglich $c = 2h$ mit *Z* = 4 ergibt. [c] Die Berechnung der *h*-Parameter der hexagonalen Phasen erfolgte für *Z* = 1 bei einer angenommenen Dichte von 1.00 g/cm³. [d] Anstelle von *h* sind der *c*-Parameter und zusätzlich der Winkel γ der monoklinen Elementarzelle angegeben.

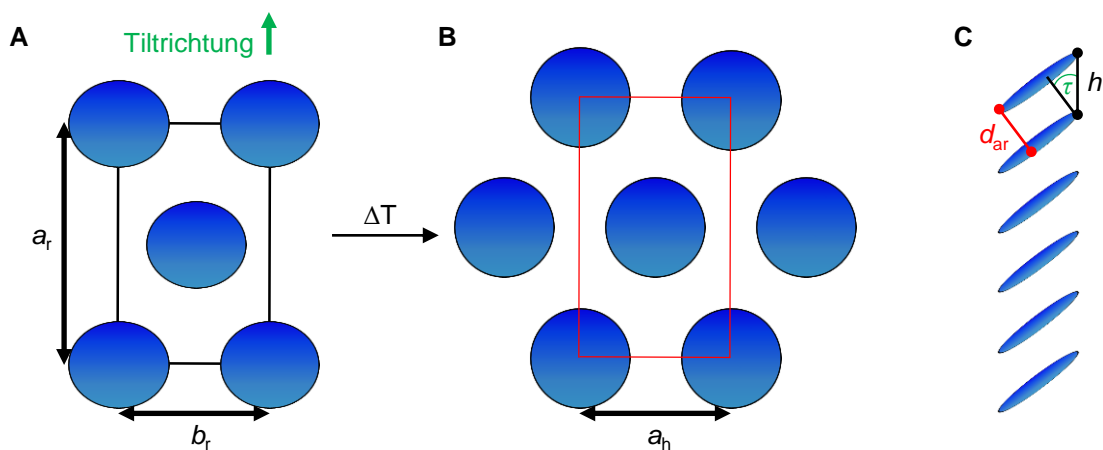


Abbildung 89. Schematische Darstellung der zweidimensionalen Ordnung der Mesogene A) in der zentriert rechteckigen Phase mit einem Tilt bezüglich der a -Achse und B) in der hexagonalen Phase. Das rote Rechteck verdeutlicht die Möglichkeit der Beschreibung als zentriert rechteckige Phase. C) Intrakolumnarer Zusammenhang zwischen der Höhe h , dem Abstand der aromatischen Kerne d_{ar} und dem Tiltwinkel τ : $h = d_{ar}/\cos(\tau)$.

Für Verbindung **S10c** mit 18 peripheren Dodecyloxyketten ist bei polarisationsmikroskopischen Studien und in den DSC-Kurven nur ein Phasenübergang am Klärpunkt zu erkennen (Abbildung 86). Die Hysterese und die Übergangsenthalpie von 8.0 kJ/mol untermauern dabei die Flüssigkristallinität der kolumnaren Struktur, welche die dendritischen und mosaikartigen Texturen vermuten lassen (Tabelle 16, Abbildung 85F). Röntgendiffraktogramme weisen einen für Mesophasen charakteristischen breiten Halo auf (Abbildung 90A, B). Bei Raumtemperatur tritt, wie in der Niedertemperaturphase von Verbindung **S10b**, in meridionaler Richtung auf der $hk1$ -Schichtlinie ein weiteres diffuses Signal hervor, welches mit einer Periodizität von 10.3 Å korreliert und somit ebenfalls auf eine gestaffelte Ordnung der Mesogene entlang der Kolumnenachse hinweist. Diese zusätzliche Korrelation ist bei höheren Temperaturen aufgrund des größer werdenden intrakolumnaren Abstands der Mesogene nicht mehr vorhanden. Im Kleinwinkelbereich stimmen die äquatorialen Reflexe über den gesamten Temperaturbereich mit einem zentriert rechteckigen Gitter überein (Abbildung 90C, Tabelle 17). Der a -Parameter nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich von 70.2 Å bei 25 °C auf 66.9 Å bei 180 °C ab, was analog zu **S10b** ein Indiz für einen zunehmenden Tilt der Mesogene bezüglich der a -Achse ist. Mittels eines χ -scans des jeweiligen Halos kann dabei ein Anstieg des Tilts von 23° auf 37° verifiziert werden (Abbildung 90D, Abbildung 91). Verglichen mit **S10b** erhöht sich infolge der größeren Zahl peripherer Ketten deren relativer Volumenanteil, was durch einen um ungefähr 10° stärkeren Tilt der Mesogene kompensiert wird. Offenbar ist der Raumanpruch der aliphatischen Segmente so groß, dass für die Optimierung der intermolekularen Wechselwirkungen der Aromaten die Mesogene über den gesamten Temperaturbereich der LC-Phase getiltet sein müssen. Eine hexagonale Struktur mit orthogonal zur Kolumnenachse orientierten Mesogenen kann daher im Fall von **S10c** nicht realisiert werden und die Klärtemperatur sinkt um 57.4 °C.

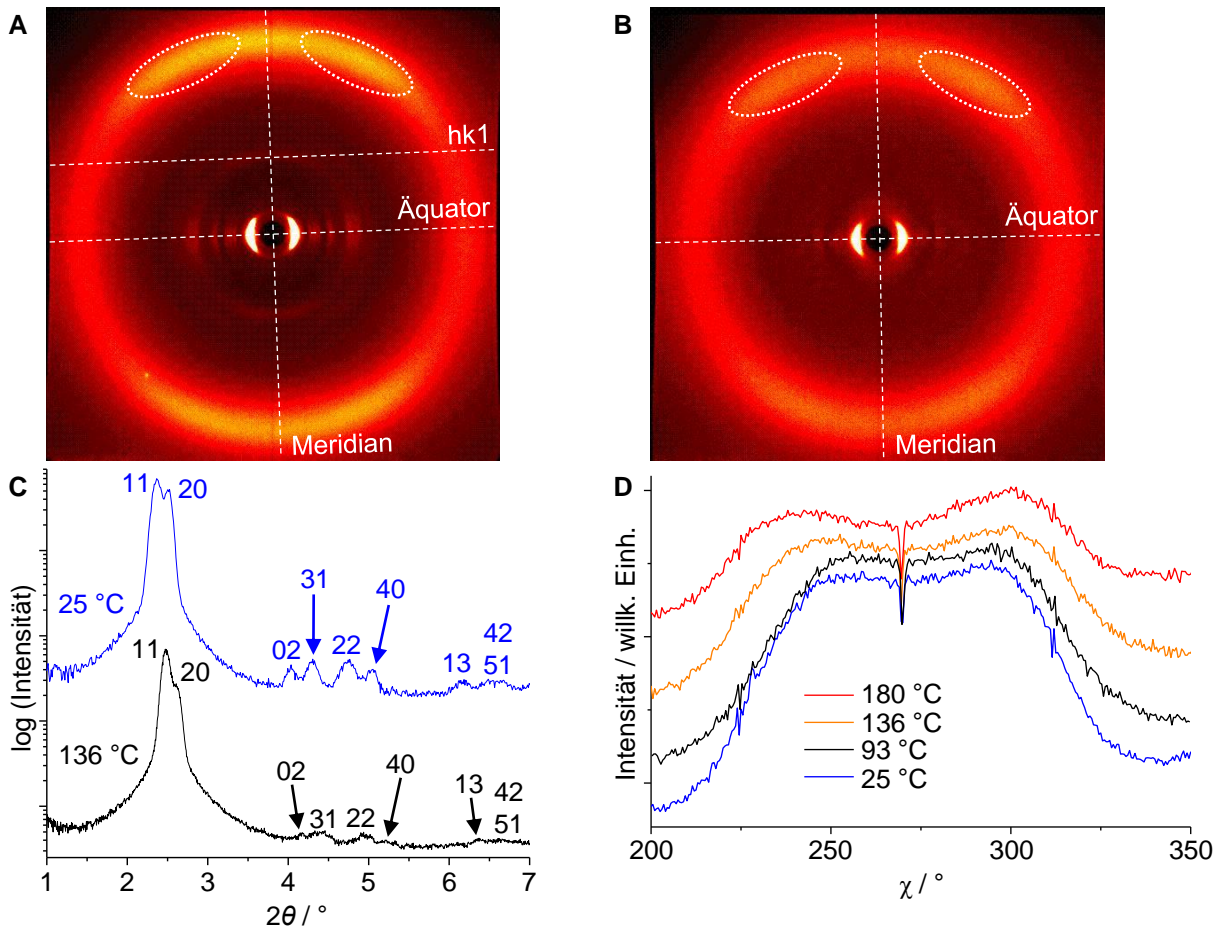


Abbildung 90. Ergebnisse der Röntgenbeugung für Sternmesogen **S10c**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 25 °C und B) bei 136 °C. C) Integration der MAXS-Diffraktogramme (28 cm) bei 25 °C und 136 °C entlang des Äquators. D) χ -Scan im Bereich des Halo bei verschiedenen Temperaturen.

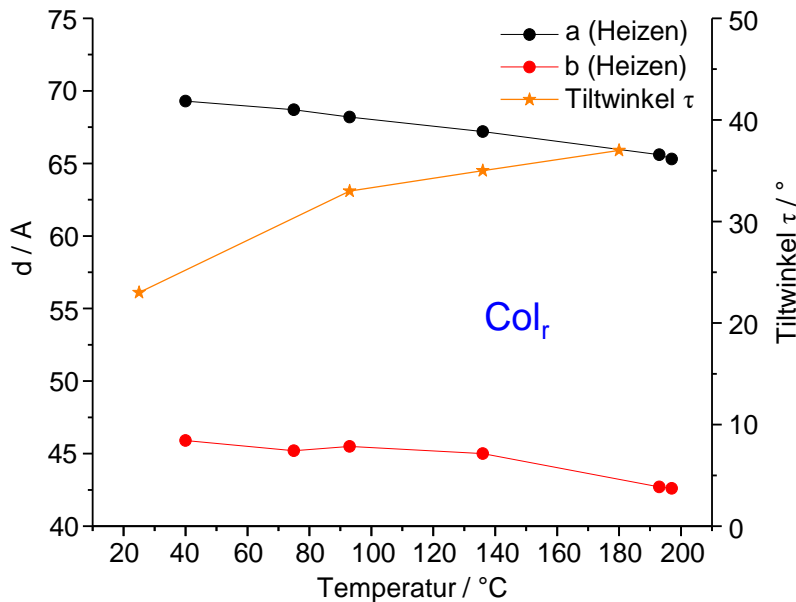


Abbildung 91. Temperaturabhängigkeit der Zellparameter und des Tiltwinkels der Moleküle gegenüber der Kolumnenachse für das Sternmesogen **S10c**. Die Zellparameter wurden aus SAXS-Diffraktogrammen (107 cm), die Tiltwinkel aus der Position der Maxima auf dem Halo der WAXS-Diffraktogramme (13 cm) ermittelt.

In den DSC-Kurven der Sternverbindung **S10a** mit nur einer Dodecyloxykette pro Esterarm sind sowohl im Heizen als auch im Kühlen zwei Phasenübergänge sichtbar, wobei die Hysteresen und Übergangsenthalpien für die Bildung zwei verschiedener Mesophasen sprechen (Abbildung 86, Tabelle 16). Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen mit einer pseudofokal-konischen Textur über den gesamten Temperaturbereich lassen darauf schließen, dass in beiden Phasen eine kolumnare Struktur aufrechterhalten wird (Abbildung 92A, B, C). Bemerkenswert ist die Abnahme der Doppelbrechung beim Kühlen unterhalb von ca. 93 °C, bis sie ab ca. 60 °C konstant niedrig bleibt. Durch das Einbringen des λ -Kompensators in den Strahlengang beweist die Farbfolge bei 98.4 °C, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, dass der größte Brechungsindex der Moleküle im Wesentlichen orthogonal zur Kolumne orientiert ist und die Hochtemperaturphase demnach einen optisch negativen Charakter besitzt (Abbildung 92D). Bei 56.0 °C erscheint hingegen die umgekehrte Farbfolge der optisch positiven Nieder-temperaturphase (Abbildung 92E). In dieser liegt der größte Brechungsindex eher parallel zur Kolumnenachse, was auf ein starkes Tilten der Mesogene während der Phasenumwandlung hinweist. Wird die Probe in der Mitte dieses reversiblen Übergangs bei 85 °C getempert, verschwindet die Doppelbrechung vollständig (Abbildung 92F). Dieses Phänomen liegt in einem Gemisch aus gleichen Anteilen der optisch positiven und negativen Mesophasen begründet.

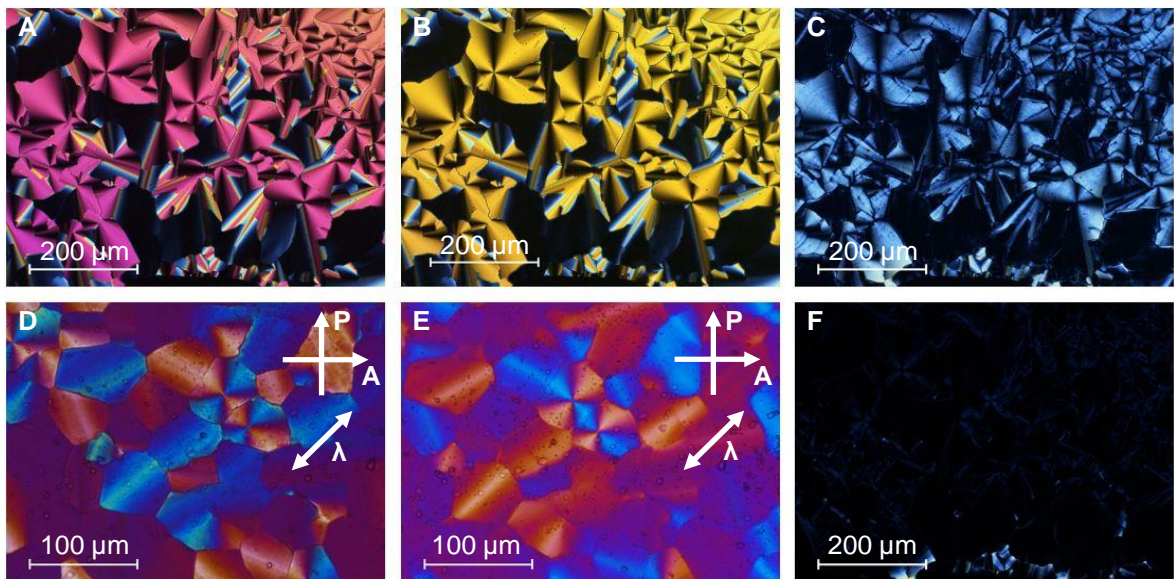


Abbildung 92. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindung **S10a**. A) Pseudofokal-konische Textur während des Kühlens bei 98.4 °C, B) 84.6 °C und C) 60.0 °C. D) Aufnahmen mit λ -Kompensator bei 98.4 °C und E) bei 56.0 °C. F) Aufnahme nach Tempern bei 84.6 °C.

Für die Hochtemperaturphase zeigen die Ergebnisse der Röntgenexperimente Beugungsbilder, die mit einem breiten Halo und wenigen Kleinwinkelreflexen typisch für kolumnare Mesophasen sind (Abbildung 93A). Dabei zeigt das Intensitätsmaximum auf dem Meridian eine orthogonale Orientierung der Mesogene zur Kolumnenachse an. Die äquatorialen Reflexe sind in Einklang mit einer zweidimensionalen hexagonalen Ordnung der Kolumnen (Abbildung 93B).

Im Vergleich zu **S10b** ist zwar die Klärtemperatur fast identisch, jedoch ist der Mesophasenbereich der hexagonalen Phase im Fall von **S10a** mit 158 °C wesentlich größer. Aufgrund der geringeren Anzahl peripherer Dodecyloxyketten des damit verbundenen geringeren Raumbedarfs ist ein Tilten der Mesogene zur Optimierung der aromatischen Wechselwirkungen erst bei niedrigeren Temperaturen und einem entsprechend kleineren intrakolumnaren Abstand h als bei **S10b** notwendig. Um ausgehend von den nicht getilteten Mesogenen in der kolumnar hexagonalen Phase einen Wechsel des optischen Vorzeichens der Phase herbeizuführen, müssen sie, wie in Abschnitt 4.2.1 erläutert, in der Niedertemperaturphase einen Tilt von mehr als 45° einnehmen. Hierbei lässt die geringe Doppelbrechung bei allen Temperaturen in dieser Phase vermuten, dass die Mesogene nur wenig mehr als 45° getiltet sind.

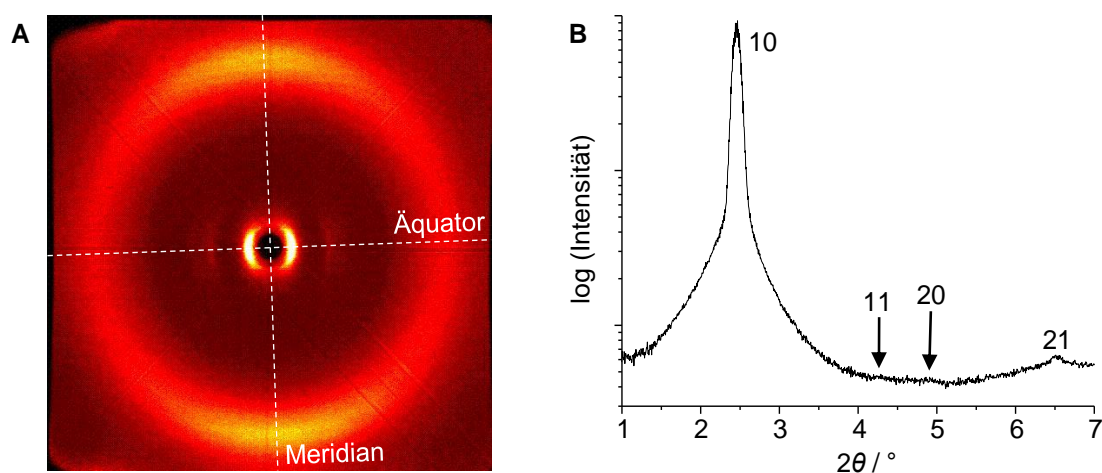


Abbildung 93. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Hochtemperaturphase der Sternverbindung **S10a**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 136 °C und B) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) bei 128 °C entlang des Äquators.

Neben der Scherbarkeit bei Raumtemperatur belegt auch das WAXS-Diffraktogramm die flüssigkristalline Natur der Niedertemperaturphase, da es intensive Reflexe ausschließlich bei kleinen Winkeln, diffuse Signale bei mittleren Winkeln und einen breiten Halo im Weitwinkelbereich aufweist (Abbildung 94A). Im SAXS-Beugungsbild des Kleinwinkelbereichs sind schmale Reflexe zu erkennen, welche eine dreidimensionale Korrelation der Phase offenbaren (Abbildung 94B). Darüber hinaus verifizieren sie die gute Orientierung der Faser und somit die Beständigkeit der kolumnaren Packung in beiden Phasen. Die Reflexe können einer monoklinen Elementarzelle mit $P2_1$ -Symmetrie zugeordnet werden, deren Parameter $a = 76.4 \text{ \AA}$, $b = 43.7 \text{ \AA}$, $c = 83.0 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 91^\circ$ einem leicht verzerrten orthorhombischen Gitter entsprechen (Tabelle 17). Zur eindeutigen Identifizierung aller Reflexe wurde die Integration entlang des Äquators, entlang des Meridians sowie in einem dazwischen liegenden Winkelbereich separat durchgeführt (Abbildung 94D). Der 001-Reflex ist gemäß der Reflexbedingungen ($00l: l = 2n$) systematisch ausgelöscht.^[215] Mit den Gleichungen aus Abschnitt 4.2.5 kann bei einer Dichte von 1.01 g/cm^3 für eine Elementarzelle die Anzahl von 48 Molekülen berechnet werden. Letztere bilden zwei Spalten aus jeweils 24 Mesogenen, wobei sich die große Periodizität entlang der c -Achse nur durch eine helikale Struktur erklären lässt.

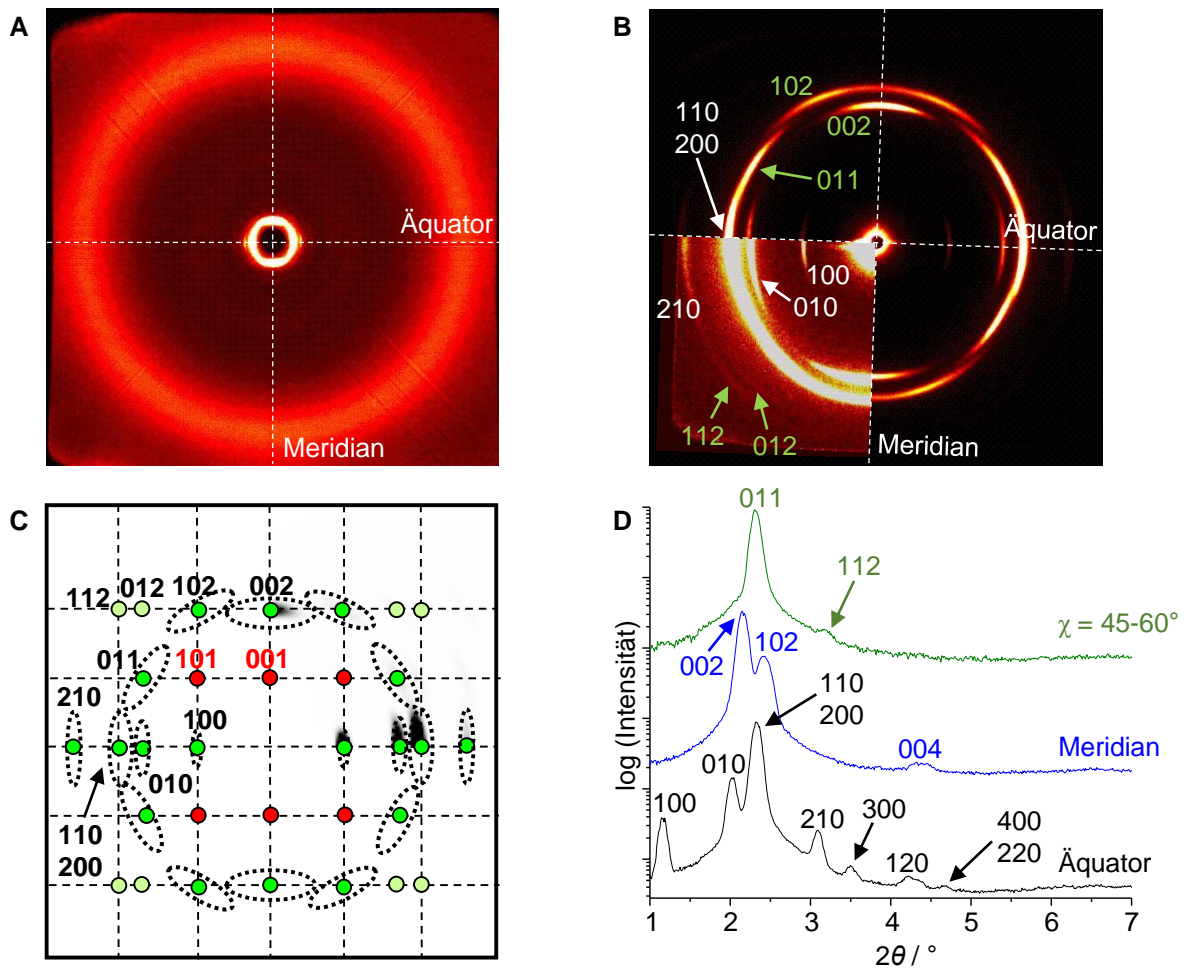


Abbildung 94. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphase der Sternverbindung **S10a**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei 30 °C. B) SAXS-Diffraktogramm (107 cm) bei 58 °C. Im unteren linken Quadranten wurde der Kontrast so angepasst, dass auch der 112- und der 012-Reflex erkennbar sind. C) Schematische Zeichnung des SAXS-Beugungsbilds der monoklinen Phase ($P2_1$) mit Kenntlichmachung der vorhandenen (grün) und der nicht vorhandenen (rot) Reflexe. In den oberen rechten Quadranten ist das simulierte Diffraktogramm (*Clearer*) eingefügt. D) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) bei 30 °C entlang des Äquators (schwarz), entlang des Meridians (blau) sowie im Winkelbereich $\chi = 45\text{-}60^\circ$ (grün).

Anhand der aus den Röntgendaten ermittelten Zellparameter wurde mithilfe von *Materials Studio* ein Modell der Niedertemperaturphase von **S10a** erstellt. Hierzu wurde zunächst ein Molekül um 50° gegenüber der Kolumnenachse getiltet. Zum Aufbau einer Helix wurden 24 solcher getilteten Moleküle entlang der Kolumnenachse jeweils in einem Abstand von $83.0 \text{ \AA}/24 = 3.46 \text{ \AA}$ und mit einem Drehwinkel von $360^\circ/24 = 15^\circ$ angeordnet. Sie wurde unter Beachtung der Symmetrieelemente zusammen mit der zweiten Kolumne in der monoklinen $P2_1$ -Zelle positioniert. In Abbildung 95 ist eine durch Kraftfeldrechnungen (COMPASS) geometrieoptimierte Elementarzelle dargestellt, in der die beiden Kolumnen eine Verschiebung sowie eine geringfügige Rotation bezüglich der b -Achse besitzen. Ferner ist zu erkennen, dass durch die alternierende Abfolge von jeweils drei Oligo(phenylenvinyl)-Armen (rot) und Esterarmen (grün) in den Mesogenen jede Kolumne zwei Tripelhelices beinhaltet. Im Gegensatz zu den Verbindungen **S10b** und **S10c** wird keine gestaffelte Stapelung der Mesogene realisiert, da hierbei die Esterkopfguppen mit nur einer Dodecyloxykette den Raum zwischen

den Oligo(phenylvinyl)-Armen nicht vollständig füllen würden. Der Tilt der Mesogene bricht die Symmetrie der kolumnaren Packung, was die Bildung eines monoklinen anstelle eines orthorhombischen Gitters verständlich macht. Entsprechend der $P2_1$ -Symmetrie (Reflexbedingung $00l: l = 2n$) ist der 001-Reflex im Diffraktogramm systematisch ausgelöscht (Abbildung 94B).^[215] Das geometrieoptimierte Modell wurde verwendet, um mittels der in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Vorgehensweise mit dem Programm *Clearer* ein Faserdiffraktogramm zu simulieren (Abbildung 94C Einschub). Dieses besitzt qualitativ eine hohe Übereinstimmung mit dem experimentellen Beugungsbild und zeigt somit, dass das Modell die reale Packung der Mesogene gut beschreiben kann.

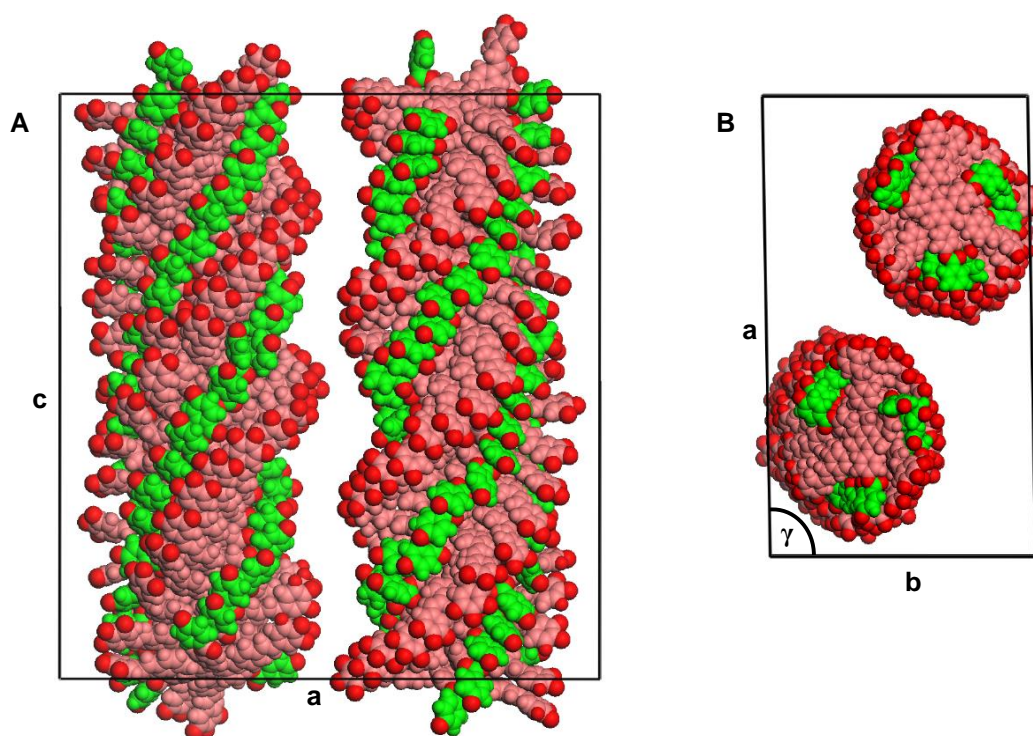


Abbildung 95. Mithilfe von *Materials Studio* geometrieoptimiertes Modell (Kraftfeld COMPASS) einer Elementarzelle der Niedertemperaturphase von **S10a** mit monokliner $P2_1$ -Symmetrie in der A) Seitenansicht und B) Ansicht in Packungsrichtung. Die peripheren Dodecyloxyketten sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.¹

6.4.4.3 Sternmesogene S8 und S9 mit einer Wiederholungseinheit je Oligo(phenylvinyl)-Arm und ihre Wirt-Gast-Systeme

Auch die stilbenoiden Arme der Sternverbindungen **S8** und **S9** besitzen jeweils eine Wiederholungseinheit und somit zwei Doppelbindungen (Abbildung 96). Aufgrund der Länge der Arme und der Substitution des zentralen Benzolkerns mit nicht weiter funktionalisierten Phenyl- bzw. Pyridylringen entstehen Kavitäten zwischen den Armen.

¹ Das Modell wurde von Prof. Dr. Matthias Lehmann erstellt.

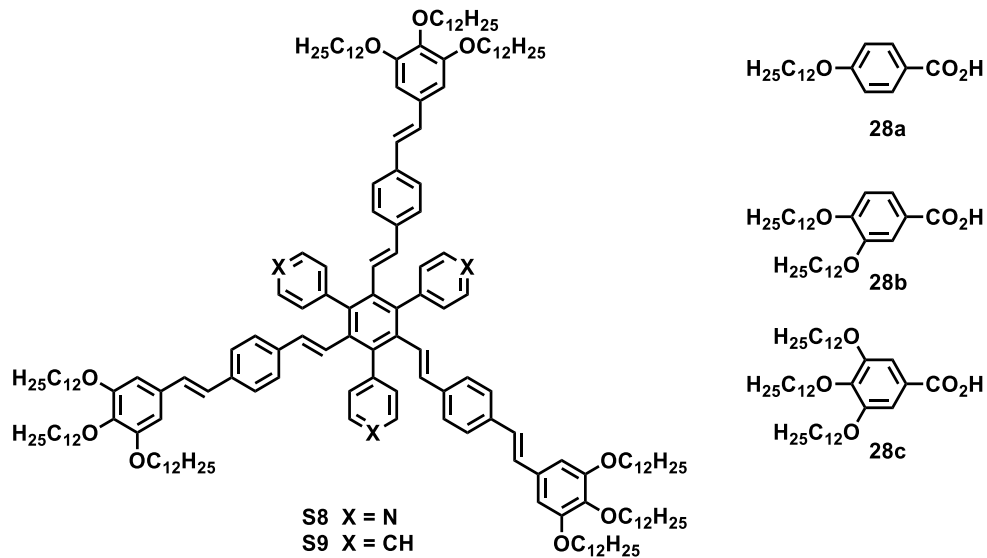


Abbildung 96. Strukturen der Sternmoleküle **S8** und **S9** und der Gastmoleküle **28a-c**.

Zunächst wurden die thermotropen Eigenschaften der reinen Verbindungen untersucht, bevor die Füllung der Kavitäten durch Wirt-Gast-Chemie anhand ausgewählter Mischungen mit den Benzoessäurederivaten **28a-c** erprobt wurde. Tabelle 18 zeigt die Definition der unterschiedlichen untersuchten Mischungen.

Tabelle 18. Untersuchte Mischungen der Wirtverbindung **S8** mit den Gästen **28a-c**.

Mischungsnummer	Gast	Mischungsverhältnis n(S8) : n(Gast)
M1a₁₁	28a	1 : 1
M1a₁₂	28a	1 : 2
M1a₁₃	28a	1 : 3
M1b₁₃	28b	1 : 3
M1c₁₃	28c	1 : 3

Thermotrope Eigenschaften von **28a**: Cr 97.5 SmC 128.8 N 139.7 I.^[237] Thermotrope Eigenschaften von **28b**: Cr 117.0 I.^[238] Thermotrope Eigenschaften von **28c**: Cr 57.5 I.^[166] Cr: Kristall, SmC: smektisch C-Phase, N: nematische Phase, I: isotrope Phase.

Im Polarisationsmikroskop waren beim Abkühlen der Verbindung **S8** pseudofokal-konische Texturen zu erkennen, welche auf die Entstehung kolumnarer Phasen hindeuten (Abbildung 97A). Zudem konnte mithilfe des λ -Kompensators der optisch negative Charakter der Phase nachgewiesen werden (Abbildung 97B). Geringfügig unterhalb des Übergangs aus der isotropen Phase ließ sich das Material scheren, bei niedrigen Temperaturen hingegen nicht. Flüssigkristallinität liegt folglich nur bei hohen Temperaturen vor. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Ergebnissen der DSC-Messungen überein (Tabelle 19). Hierbei ist im Kühlen ein Glasübergang bei 83.1 °C in Form einer stufenartigen Erhöhung der Basislinie sichtbar (Abbildung 98).

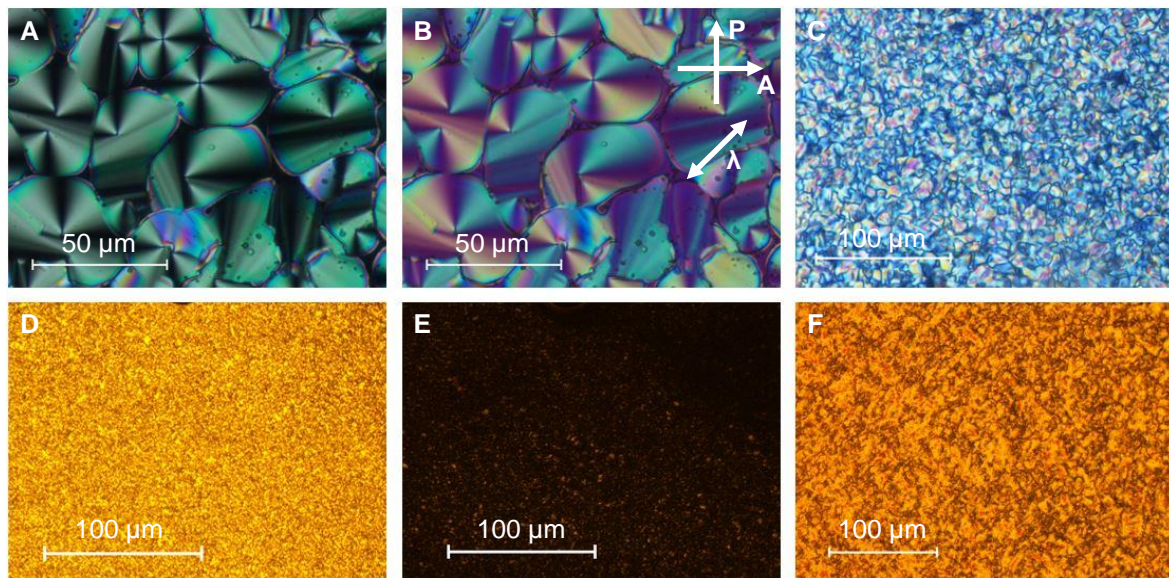


Abbildung 97. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindungen **S8** und **S9**. A) Pseudofokalkonische Textur von **S8** bei 121.4 °C ohne und B) mit λ -Kompensator. C) Mosaiktextur von **S9** nach schnellem Kühlen auf 34.6 °C, D) nach Tempern für 2 h bei 23.0 °C und E) nach anschließendem Heizen auf 45.0 °C sowie F) bei 62.0 °C nach Tempern bei Raumtemperatur über Nacht. Bei den Aufnahmen D)-F) wurde ein UV-Filter in den Strahlengang eingesetzt.

Im Fall des stilbenoiden Triphenylbenzolderivats **S9** konnten Mosaiktexturen, die ebenfalls typisch für kolumnare Mesophasen sind, nur durch schnelles Kühlen aus der Schmelze auf Temperaturen unter 34.6 °C erhalten werden (Abbildung 97C). Wurde die Probe für zwei Stunden bei 23.0 °C getempert und anschließend auf 45.0 °C geheizt, so war ein großer Teil der Textur wieder verschwunden (Abbildung 97D, E), was sich durch den Übergang in die isotrope Phase erklären lässt. Die restlichen doppelbrechenden Anteile legen jedoch nahe, dass die Substanz zuvor teilweise kristallisiert ist. Demnach kommt es zunächst zu einer Unterkühlung einer metastabilen LC-Phase, deren Umwandlung in die Kristallphase kinetisch gehemmt ist und nur sehr langsam stattfindet. Letztere war nach Tempern bei Raumtemperatur über Nacht vollständig ausgeprägt und blieb bis zum Übergang in die isotrope Phase bei 62.0 °C erhalten (Abbildung 97F). Die Mesophase ist also monotrop.

Das Phasenverhalten konnte durch DSC-Untersuchungen bestätigt werden (Tabelle 19). Während bei sofortigem Wiederaufheizen der Übergang aus der flüssigkristallinen in die isotrope Phase bei 34.2 °C mit kleiner Enthalpie einhergeht, treten beim Heizen nach Lagerung des Materials über Nacht zwei Maxima mit großen Übergangsenthalpien auf (Abbildung 98). Eines weist dabei auf die Umwandlung zwischen zwei kristallinen Phasen hin, das andere korreliert mit dem Schmelzprozess. Aus der Kühlkurve konnten keine Informationen über Phasenübergänge gewonnen werden.

Die Mesogene **S8** und **S9** unterscheiden sich hinsichtlich ihrer molekularen Struktur nur durch ihre inneren Arylsubstituenten. Dennoch ist der Klärpunkt von **S8** mit Pyridylringen gegenüber der Triphenylverbindung **S9**, die nur eine monotrope Mesophase bei niedrigen Temperaturen bildet, um über 100 °C erhöht. Offenbar haben die Dipolmomente der Pyridylringe

entscheidenden Einfluss bei der Aggregation in Kolumnen und können dadurch die enantiotrope Mesophase von **S8** stabilisieren.

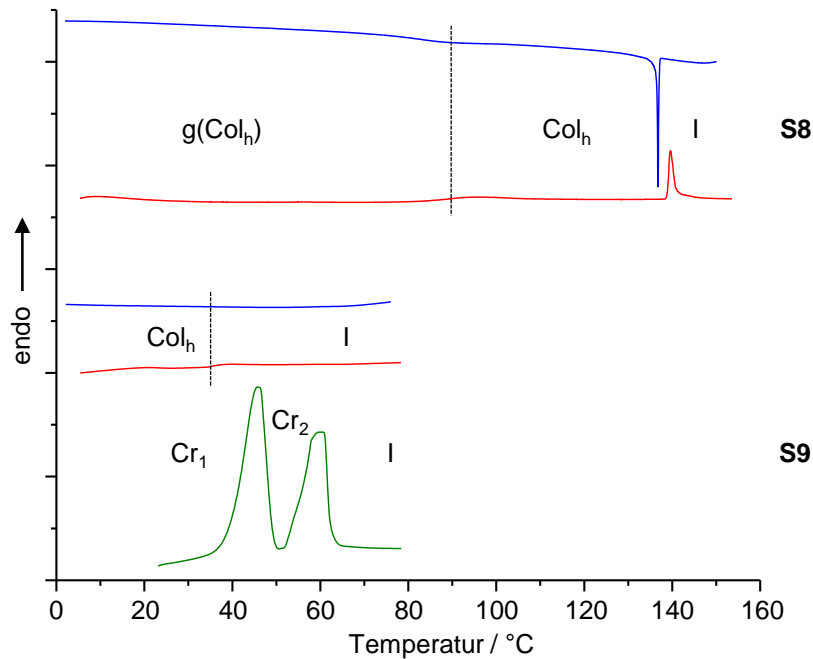


Abbildung 98. DSC-Kurven der Sternmesogene **S8** und **S9** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot); grün: Heizen nach Tempern bei Raumtemperatur über Nacht.

Tabelle 19. DSC-Daten der Sternverbindungen **S8** und **S9** sowie ausgewählter Mischungen **M1a-c**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S8	g(Col _h) 89.3 (T _g) Col _h 138.9 / 5.7 I I 137.0 / 4.9 Col _h 83.1 (T _g) g(Col _h)
S9	zweites Heizen: Col _h 34.2 / 0.8 I Heizen nach Tempern: Cr ₁ 39.4 / 67.4 Cr ₂ 54.5 / 47.8 I
M1a₁₁	Col _h 144.1 / 6.3 I I 142.8 / 5.5 Col _h
M1a₁₂	Cr 59.9 (85.6) ^[a] / 12.6 Col _h 143.1 / 5.8 I I 142.3 / 7.4 Col _h 59.8 (47.0) ^[a] / 3.1 Cr
M1a₁₃	Cr 68.4 (89.9) ^[b] / 61.4 Col _h 136.0 (141.2) ^[b] / 6.8 I 137.4 (133.6) ^[b] / 4.8 Col _h 70.7 (60.7) ^[b] / 28.6 Cr
M1b₁₃	Cr 95.4 / 56.6 Col _h 124.2 (130.3) ^[b] / 2.8 I I 125.7 (123.4) ^[b] / 7.9 Col _h 74.1 / 128.2 Cr
M1c₁₃	Col _h 88.6 (103.3) ^[b] / 6.0 I I 96.2 / 5.6 Col _h

[a] Cr: Kristall, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glastemperatur. [b] breiter Übergang, Werte für Peakmaximum in Klammern angegeben.

Zur genaueren Untersuchung der Struktur der Mesophasen wurden Studien mittels Röntgenstreuung an orientierten Fasern durchgeführt. In Abbildung 99 sind exemplarisch die Beugungsbilder von Verbindung **S8** dargestellt. Die äquatorialen Reflexe weisen ein reziprokes Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2$ auf und belegen dementsprechend eine hexagonale Ordnung

der Mesophase mit einem Kolumnendurchmesser von 46.7 Å (Abbildung 99A, B, Tabelle 20). Das WAXS-Diffraktogramm zeigt im Bereich des Halos zudem eine erhöhte Intensität in meridionaler Richtung, was die im Mittel orthogonale Orientierung der Mesogene bezüglich der Kolumnenachse andeutet (Abbildung 99C). Für die Dichte des Materials bei 22 °C wurde experimentell mithilfe der Auftriebsmethode ein Mindestwert von 0.98 g/cm³ bestimmt. Dieser stimmt nahezu mit dem für flüssigkristalline Verbindungen typischerweise angenommenen Wert von 1.00 g/cm³ überein. Zum Verständnis des Packungsverhaltens wurde letzterer daher für die Berechnung von Zellparametern verwendet. Mit den in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Gleichungen kann über das Volumen ($V = a^2 \cdot \sin 60^\circ \cdot h$) die Höhe von Kolumnenabschnitten mit einer bestimmten Molekülzahl Z ermittelt werden. Für zwei Moleküle ergeben sich hieraus Werte von 4.6 Å für **S8** bzw. 4.8 Å für **S9** (Tabelle 20). Da die Moleküle einen Kern mit hohem sterischen Anspruch besitzen und zudem formtreu sind, können sie in solch kleinen Abständen nicht übereinander stapeln. Eine plausible Möglichkeit der Selbstorganisation besteht in der Bildung von Dimeren, bei denen zwei Moleküle seitlich miteinander verzahnt sind (Abbildung 100A). Im Fall von **S8** sind bei dieser Anordnung die Dipole der zentralen Pyridylringe antiparallel orientiert und liefern somit einen wichtigen Beitrag zur Stabilität der Mesophase. Das Triphenylderivat **S9** hingegen kann diese dipolare Wechselwirkung nicht ausbilden. In den Röntgenbeugungsbildern von **S8** erscheinen zudem zwischen Äquator und Meridian vier diffuse Signale (i) (Abbildung 99A). Durch einen χ -Scan kann für diese sogar eine deutlich höhere Intensität als für die 20-Reflexe festgestellt werden (Abbildung 99D). Weiterhin liegen sie auf einer Schichtlinie, die mit einer Periodizität von 32.1 Å korreliert. Eine so langreichweitige dreidimensionale Ordnung kann nur durch eine helikale Struktur entlang der Kolumnen verwirklicht werden, wobei bei einer Dichte von 1.00 g/cm³ genau sieben Dimere in einen solchen Kolumnenabschnitt passen. Symmetriebedingt bilden die Dimere allerdings eine Doppelhelix, bei der die Wiederholungseinheit einer halben Ganghöhe entspricht. Da im Fall einer Doppelhelix die Reflexe der ersten Schichtlinie generell sehr schwach oder sogar ganz ausgelöscht sind,^[212] befinden sich die diffusen Reflexe folglich auf der $hk2$ -Linie und die gesamte Ganghöhe beträgt 64.2 Å mit 14 Dimeren.

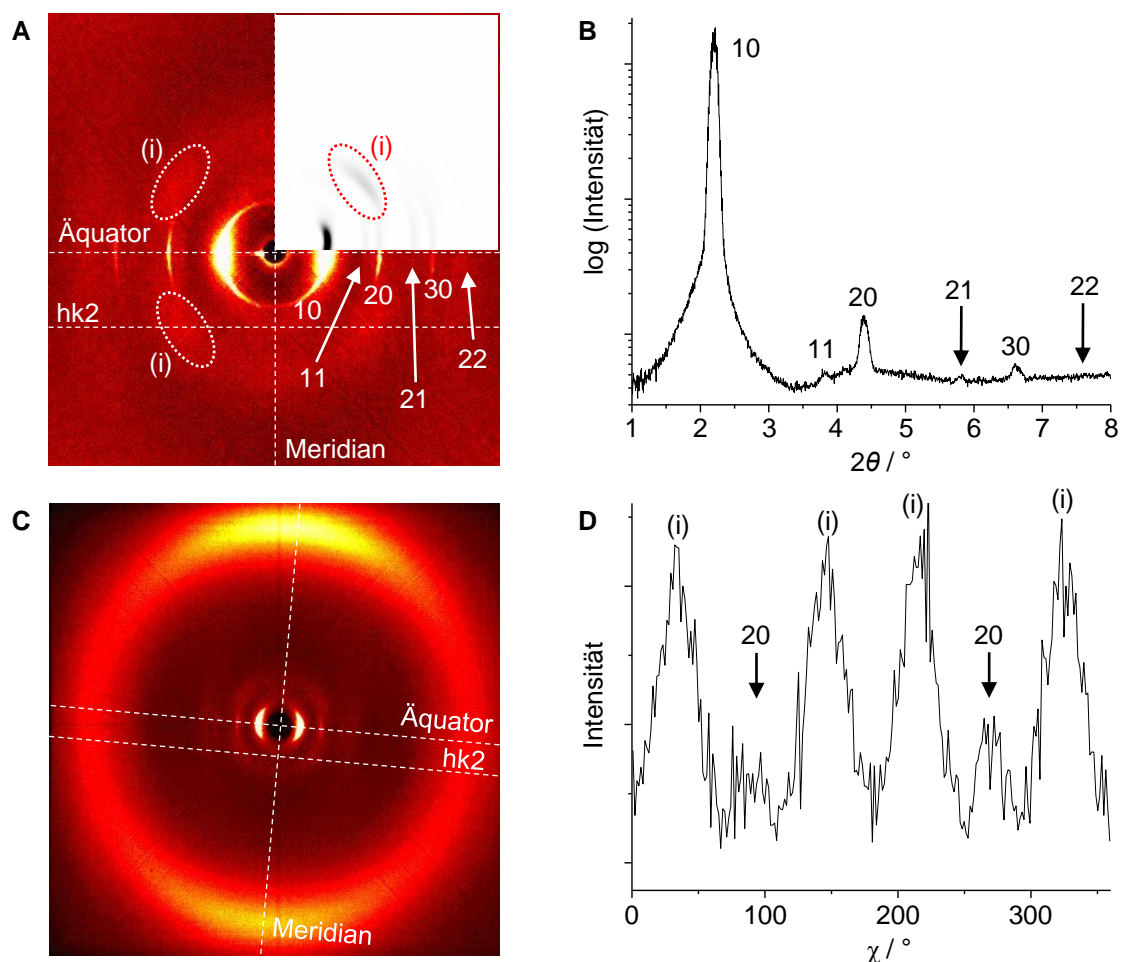


Abbildung 99. Ergebnisse der Röntgenbeugung für das Sternmesogen **S8** bei 93 °C. A) MAXS-Diffraktogramm (28 cm). Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (Programm *Clearer*). B) Integration des MAXS-Diffraktogramms entlang des Äquators. C) WAXS-Diffraktogramm (13 cm). D) Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 4.5\text{-}5.7^\circ$.

Tabelle 20. Zellparameter der kolumnar hexagonalen Phasen der Sternmesogene **S8** und **S9** sowie der Mischungen **M1a-M1c**.^[a]

Verbindung (T [°C])	a [Å]	d_{halo} [Å]	h [Å] ^[b,c]	Z ^[b]
S8 (93)	46.7	4.5	4.6 ($c = 64.2$ Å)	2 (28)
S9 (23)	44.8	4.8	4.8	2
M1a₁₁ (93)	45.4	4.5	5.4	2
M1a₁₂ (93)	45.3	4.5	6.0	2
M1a₁₃ (93)	45.0	4.5	3.3	1
M1b₁₃ (101)	44.5	4.6	3.9	1
M1c₁₃ (93)	44.0	4.6	4.6	1

[a] Für die Übersicht über die d - sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 49 - Tabelle 55. [b] h : Höhe eines Kolumnenabschnitts, der von Z Molekülen bei einer Dichte von 1.00 g/cm^3 gefüllt wird. [c] Für Verbindung **S8** wurde zudem der c -Parameter gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) ermittelt. Anhand der Röntgendaten wurde dabei eine Dichte von 1.00 g/cm^3 bestimmt. Somit nehmen zwei Mesogene eine Höhe von 4.6 Å ein. Bei allen anderen Verbindungen erfolgte die Berechnung des h -Parameters unter der Annahme einer Dichte von 1.00 g/cm^3 .

Anhand der beschriebenen Parameter wurde mit dem Programm *Materials Studio* ein Modell der Doppelhelix in der hexagonalen Elementarzelle ($a = 46.7 \text{ \AA}$, $c = 64.2 \text{ \AA}$) erstellt. Hierzu wurde zunächst ein Dimer mit möglichst guter Raumbfüllung gebildet. Zum Aufbau der Kolumne wurden 14 solcher Dimere bezüglich ihrer nächsten Nachbarn jeweils um 4.59 \AA in Kolumnenrichtung verschoben und um 25.7° um die Kolumnenachse gedreht. Die Anordnung wurde mittels Kraftfeldrechnungen (COMPASS) geometrieoptimiert (Abbildung 100B, C). Hierzu wurden die Energien zunächst atombasiert berechnet, bevor nach einem Tempern mit der Funktion „Anneal“ die abschließende Optimierung mittels Ewald-Summierung durchgeführt wurde. Im Vergleich zum freien Einzelmolekül kommt es in der kondensierten Phase zu einer leichten Deformation durch die Anpassung von Torsions- und Bindungswinkeln und infolgedessen zu einer Erhöhung der Valenzenergie um 134 kJ/mol . Die nichtbindenden Wechselwirkungen sind jedoch um 775 kJ/mol geringer und können den energetischen Aufwand für die Konformationsänderungen somit überkompensieren. Auf Basis des Modells wurde mit dem Programm *Clearer*^[134] ein Faserdiffraktogramm simuliert, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Beugungsbild zeigt und daher als weitere Verifizierung des Modells verstanden werden kann (Abbildung 85A, Einschub). Die Dimere von **S8** werden durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der antiparallel orientierten Pyridylringe stabilisiert, was auch die Bildung und die Stabilität der enantiotropen Mesophase zu begünstigen vermag. Das Triphenylderivat **S9** besitzt dagegen bei ähnlicher Struktur nur eine monotrope Mesophase bei niedrigen Temperaturen. Dies ist vermutlich auf das Fehlen solcher dipolaren Wechselwirkungen und somit auf die geringere Stabilität des Dimers zurückzuführen. In den Dimeren ist also jeweils eine Kavität eines Moleküls gefüllt, während die beiden äußeren Kavitäten im Wesentlichen ungefüllt bleiben. Eine ähnliche kolumnare Packung auf Basis miteinander verzahnter Metallomesogene wurde von Swager *et al.* vorgestellt.^[239]

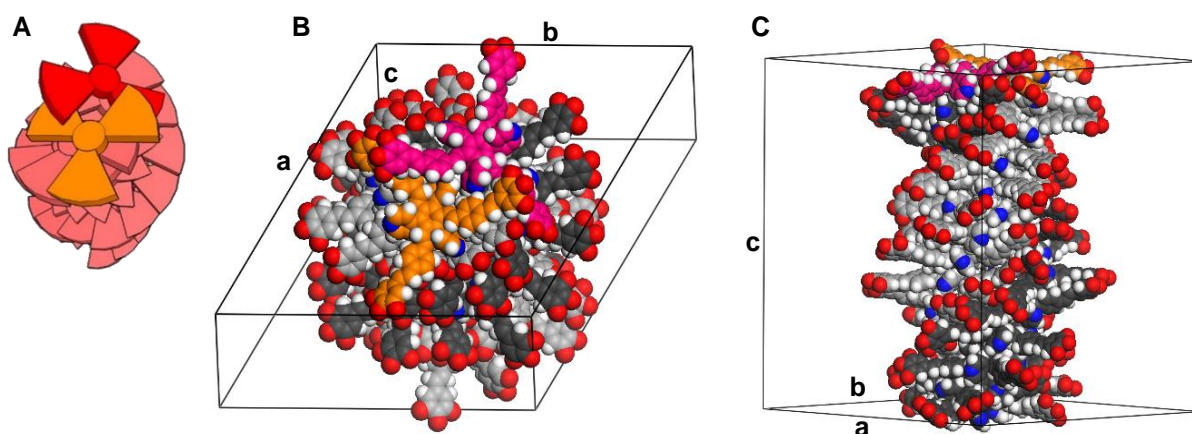


Abbildung 100. Modell der Doppelhelix von **S8**. A) Schematische Darstellung eines helikal gepackten Dimerstapels. B, C) Mit dem Programm *Materials Studio* auf Basis von Kraftfeldrechnungen (Modul „Forcite Plus“, COMPASS) geometrieoptimiertes Modell einer hexagonalen Elementarzelle mit 14 Dimeren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der aliphatischen Ketten verzichtet.²

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

Für die Studien zur Füllung der intrinsischen Freiräume mit Gastmolekülen wurden zunächst definierte Mischungen aus der Trispyridylverbindung **S8** und den Benzoesäurederivaten **28a-c** präpariert, wobei Wasserstoffbrücken zwischen den Säurefunktionen der Gäste und den Stickstoffatomen der Pyridylsubstituenten ausgebildet werden sollten (Tabelle 18). Bei allen Mischungen **M1a-c** wurden im Polarisationsmikroskop Texturen beobachtet, die typisch für kolumnare Mesophasen sind (Abbildung 101). Die Homogenität der Proben sowie das Ausbleiben von Texturen, die im Falle der smektischen oder nematischen Phase des reinen Gastes **28a** zu erwarten wären,^[237] spricht dabei für eine tatsächliche Komplexierung der Gäste und gegen eine makroskopische Segregation beider Komponenten. Zudem liegen die Klärtemperaturen der Mischungen mit der einkettigen 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) und des reinen Wirts in einem engen Temperaturintervall von 8 °C, die 1:1- und die 1:2-Mischung weisen sogar eine etwas höhere Stabilität auf.

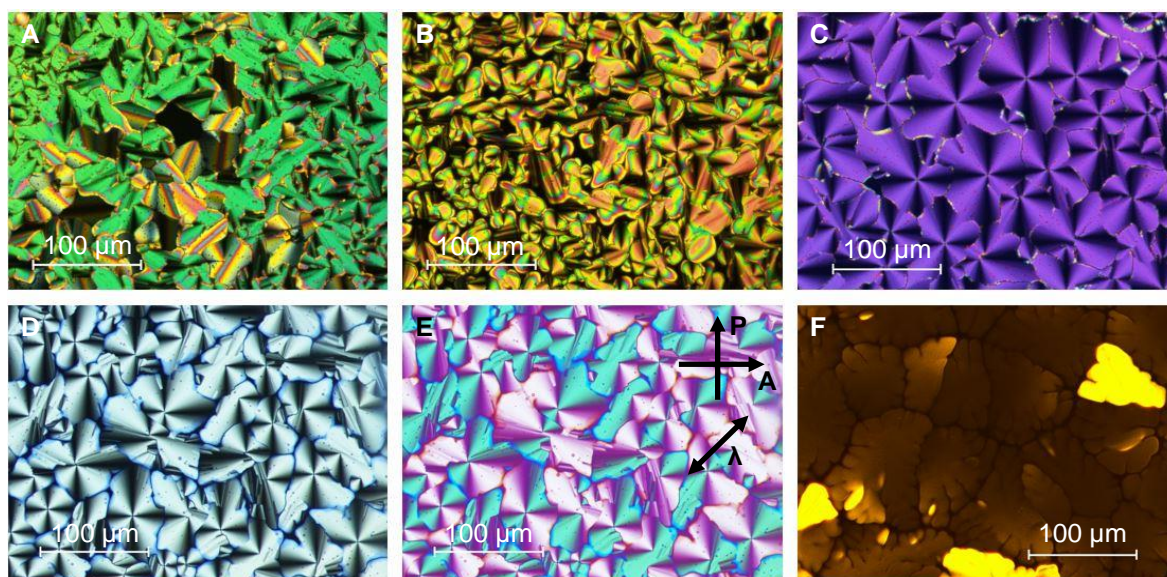


Abbildung 101. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Mischungen **M1a-c**. Texturen von A) **M1a₁₁** bei 138.0 °C, B) **M1a₁₂** bei 140.7 °C und C) **M1a₁₃** bei 106.0 °C. D) Pseudofokal-konische Textur von **M1b₁₃** bei 122.3 °C ohne und E) mit λ -Kompensator. F) Homöotrop orientierte Domänen von **M1c₁₃** bei 90.9 °C.

Die Ergebnisse einer Kontaktprobe beider Substanzen stehen mit diesen Beobachtungen in Einklang (Abbildung 102). Hierzu wurde während des Heizens am Polarisationsmikroskop eine Serie von Bildern aufgenommen. Die Mischung mit der höchsten Klärtemperatur tritt demnach bei einem Molenbruch zwischen der 1:1- und der 1:2-Mischung auf, wobei die Zusammensetzung anhand der Klärpunkte von definierten Mischungen abgeschätzt wurde. Die, abgesehen von der Mischungslücke, einheitliche Textur ist ein Indiz dafür, dass nicht nur ausgewählte Komplexe definierter Stöchiometrie das Phasenverhalten bestimmen, wie dies beispielsweise in den Arbeiten von Boden und Bushby zu finden ist.^[86-88]

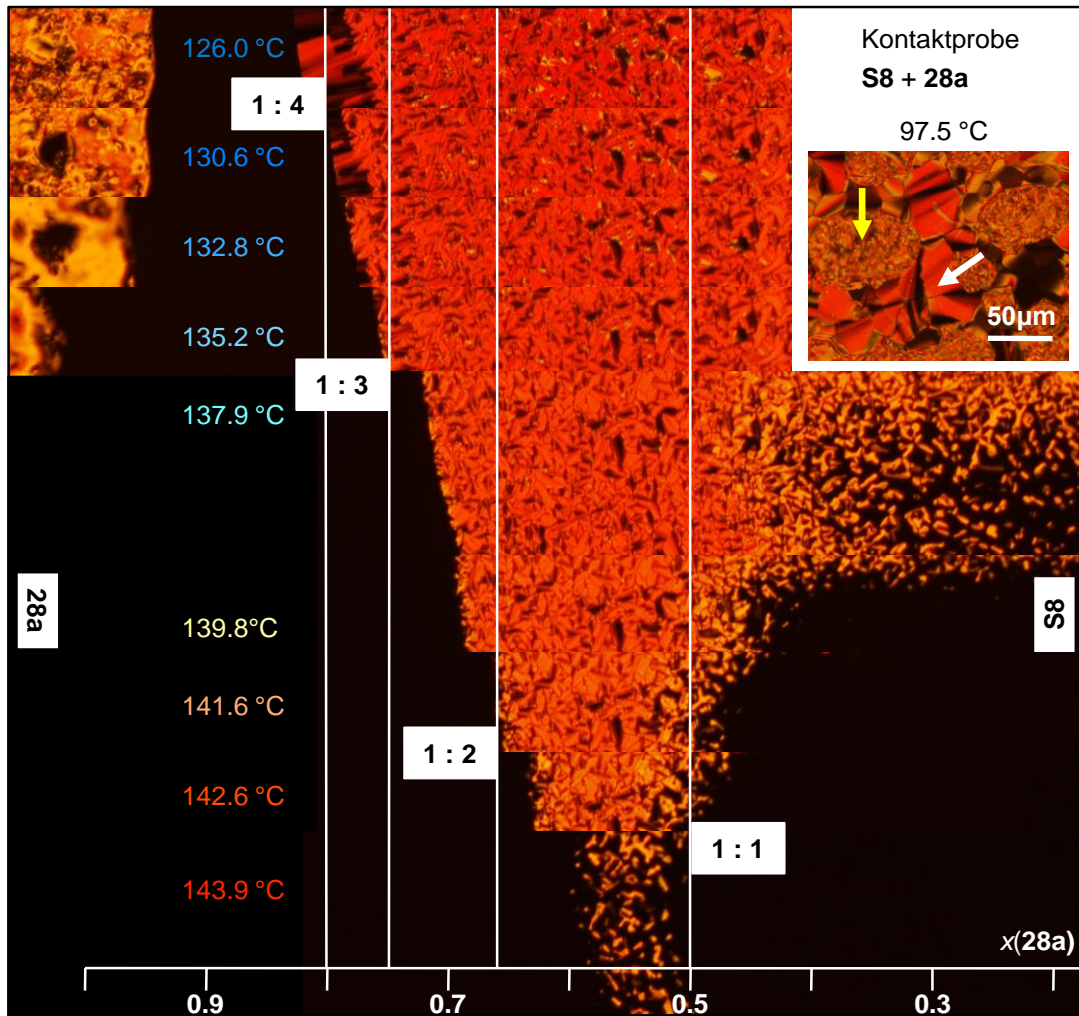


Abbildung 102. Kontaktprobe des Wirts **S8** mit dem Gast **28a**. Hierbei wurde während des Heizens eine Serie von Bildern aufgenommen. Der Molenbruch des Gasts $x(28a)$ wurde anhand der Klärtemperaturen der definierten Mischungen abgeschätzt. Einschub (rechts oben): Textur bei 97.4 °C nach Kühlen. Das Auftreten segregierter Bereiche mit hohen Anteilen des Gasts (nematische Phase, Schlierentextur, gelber Pfeil) bzw. des Wirts (kolumnare Phase, pseudofokal-konische Textur, weißer Pfeil) weist auf eine zunehmende Entmischung beider Komponenten bei sinkender Temperatur hin.

Abbildung 103 zeigt DSC-Kurven der Mischungen des Wirts **S8** mit der 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**). Hieraus geht hervor, dass für die Mischungen **M1a₁₂** und **M1a₁₃** bei niedrigen Temperaturen kristalline Zustände thermodynamisch stabil sind (Tabelle 19). Die niedrigeren Enthalpien in den Kühlvorgängen verglichen mit den Werten der Heizkurven lassen dabei vermuten, dass die Kristallisation bei einer Kühlrate von 10 K/min aufgrund der eingeschränkten molekularen Mobilität nicht vollständig verläuft. Daher erscheint im anschließenden Heizprozess ein Absinken des Kurvenverlaufs, was die kalte Kristallisation vor dem erneuten Aufschmelzen anzeigt. Die Messungen bestätigen auch die Reihenfolge der im Polarisationsmikroskop beobachteten Klärtemperaturen, d.h. die größeren Werte für **M1a₁₁** und **M1a₁₂** im Vergleich zum reinen Sternmolekül **S8** und zu **M1a₁₃** (Tabelle 19, Abbildung 103).

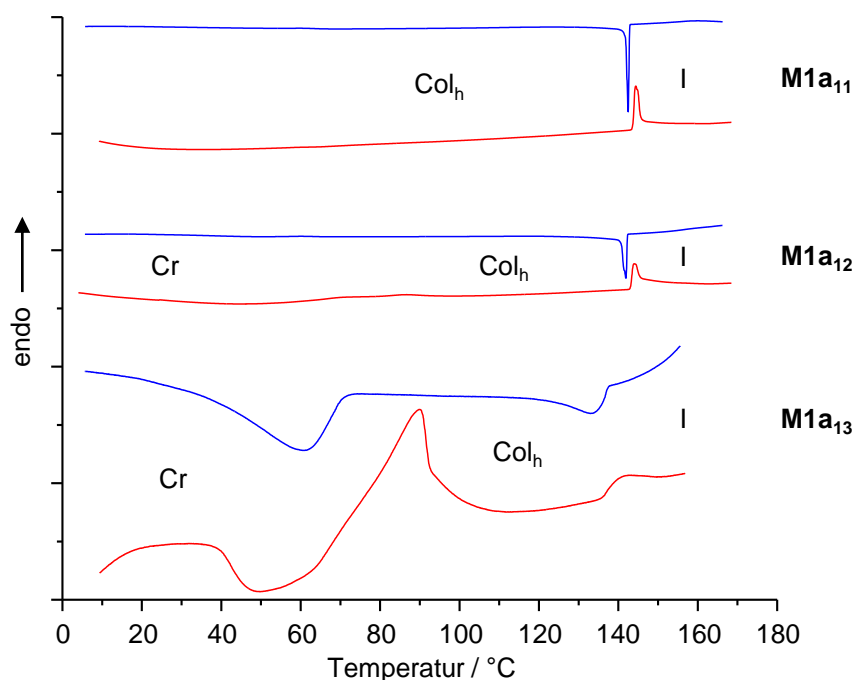


Abbildung 103. DSC-Kurven der Mischungen **M1a** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Um diesen außergewöhnlichen Verlauf der Mesophasenstabilität zu verstehen, wurden eingehende Studien mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Alle Mischungen **M1a** bilden unabhängig von ihrer Stöchiometrie kolumnar hexagonale Phasen mit annähernd identischen a -Parametern von $45.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ bei 93 °C (Tabelle 20). Die Halos besitzen ihre größte Intensität in meridionaler Richtung mit einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von 4.5 \AA . Trotz der größeren Molmassen der Wirt-Gast-Komplexe sind die Kolumnendurchmesser verglichen mit der reinen Dimerphase des Wirts **S8** geringfügig kleiner. Unter Annahme einer gleichbleibenden Dichte von 1.00 g/cm^3 , welche für flüssigkristalline Materialien üblich ist, müssen sich die kolumnaren Phasen bei der sukzessiven Aufnahme von Gästen dementsprechend entlang der Kolumnenachse ausdehnen. Mithilfe eines anhand von DSC-Messungen aufgestellten Phasendiagramms kann der Zusammenhang zwischen den Klärtemperaturen und den Struktureigenschaften veranschaulicht werden (Abbildung 104). Wie bereits bei der Kontaktprobe fällt hierbei auf, dass die Stabilität der kolumnar hexagonalen Mesophase offenbar ein Maximum durchläuft. Zunächst steigt die Klärtemperatur mit steigendem Molenbruch des Gasts **x(28a)** an und liegt für die 1:1-Mischung ($x = 0.5$) um 5 °C höher als für die reine Wirtverbindung. Anschließend kommt es für die 1:2-Mischung ($x = 0.67$) nur zu einer geringen Abnahme um 1 °C , für die 1:3-Mischung ($x = 0.75$) hingegen schon um weitere 7 °C . Größere Gastanteile haben eine noch stärkere Abnahme bis auf 110 °C im Fall einer 1:5-Mischung ($x = 0.83$) zur Folge, bei noch kleineren Mischungsverhältnissen liegt eine Mischungslücke vor.

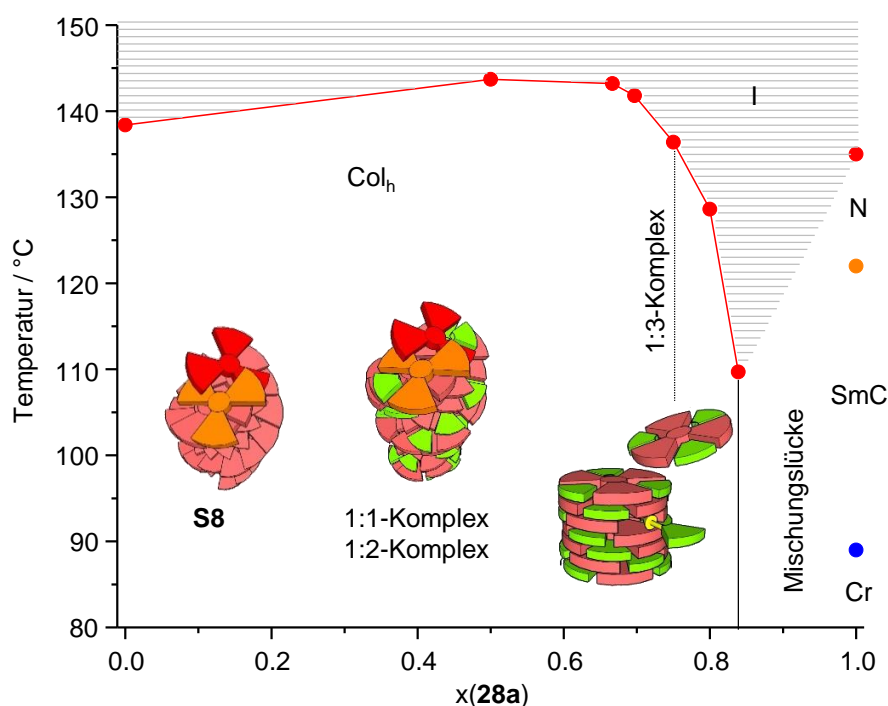


Abbildung 104. Phasendiagramm der Mischung der Sternverbindung **S8** mit dem Gast **28a**; die mittels DSC-Messungen ermittelten Übergangstemperaturen sind gegen den Molenbruch des Gasts $x(\mathbf{28a})$ aufgetragen. Thermotrope Eigenschaften von **28a**: Cr 98 SmC 129 N 140 I.^[237]

Das Sternmesogen **S8** benötigt eine seiner drei Kavitäten zur Ausbildung der Dimerstruktur. In den beiden äußeren Freiräumen können demnach mit zunehmendem Molenbruch des Gasts $x(\mathbf{28a})$ zunächst prinzipiell bis zu zwei Gäste pro Wirtmolekül unter Erhalt der Dimere aufgenommen werden. Dies führt zu einer Vergrößerung der van-der-Waals-Wechselwirkungen innerhalb der Kolonnen und somit zu höheren Übergangstemperaturen. Ebenfalls mit der Erhöhung des Gastanteils einhergehend ist die Ausdehnung des Kolonnenabschnitts in c -Richtung, welchen ein Dimer mit seinen Gästen besetzt, von 4.6 Å für **S8** auf 6.0 Å für die 1:2-Mischung **M1a₁₂** (Tabelle 20). Die stöchiometrischen Mischungen bestehen jedoch nicht ausschließlich aus dem jeweiligen 1:1-, 1:2- oder 1:3-Komplex, sondern aus einer statistischen Verteilung aller Komplexe und des reinen Wirtmoleküls ohne gebundene Gäste. Da alle Spezies kolumnar hexagonale LC-Phasen mit sehr ähnlichen Kolonnendurchmessern aufweisen, sind sie auch vollständig miteinander mischbar. Dementsprechend wird auch die Klärtemperatur jeder Mischung durch die in ihr enthaltenen Anteile jeder Spezies beeinflusst. Eine Berechnung der Anteile in einer beliebigen Mischung ist dabei durch stochastische Überlegungen möglich.^[240] Mit steigendem Molenbruch $x(\mathbf{28a})$ nimmt auch der Anteil der 1:3-Komplexe zu. Diese selbst können keine Dimere mehr bilden, da in allen drei Kavitäten ein Säuremolekül supramolekular gebunden ist, und bewirken daher eine zunehmende Destabilisierung der Dimerphase. Während der Anteil in der 1:1-Mischung **M1a₁₁** nur 6% beträgt, liegt er in der 1:2-Mischung **M1a₁₂** schon bei 35%, wodurch man eine starke Verringerung der Stabilität erwarten würde.^[240] Aufgrund der gleichzeitig größer werdenden van-der-Waals-Kräfte infolge der höheren Gästezahl nimmt die Klärtemperatur dennoch nur um 1 °C ab. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Klärpunkte jeder Zusammensetzung als gewichteter Durchschnitt

der Klärtemperaturen der einzelnen Komplexspezies berechnen lassen, wobei die Klärpunkte des reinen Wirts $T_{Cl}(\mathbf{S8})$ sowie der 1:3-Mischung $T_{Cl}(\mathbf{M1a13})$ bekannt sind (Gleichung 6.3). Mit diesen Werten sowie den experimentellen Klärtemperaturen der tatsächlichen Mischungen $\mathbf{M1a11}$ ($T_{Cl,0.5}$) und $\mathbf{M1a12}$ ($T_{Cl,0.67}$) ergeben sich für den reinen 1:1-Komplex $T_{Cl}(1:1) = 147.4$ °C sowie für den reinen 1:2-Komplex $T_{Cl}(1:2) = 148.0$ °C. Beide Temperaturen stimmen relativ gut mit den Klärtemperaturen der Kontaktprobe an den Stellen überein, an denen eher einheitlich die 1:1- bzw. 1:2-Komplexe vermutet werden. Gleichung 6.3 ermöglicht anschließend die Berechnung aller Klärtemperaturen des gesamten Phasendiagramms.^[240]

$$T_{Cl,x} = n_x\%(\mathbf{S8})T_{Cl}(\mathbf{S8}) + n_x\%(1:1)T_{Cl}(1:1) + n_x\%(1:2)T_{Cl}(1:2) + n_x\%(1:3)T_{Cl}(1:3) \quad (6.3)$$

mit $n_x\%$ als prozentualem Anteil der jeweiligen Spezies.

Durch eine Steigerung des Gastanteils wird die Dimerphase letztlich kontinuierlich in eine Phase monomerer 1:3-Komplexe mit etwas niedrigerem Klärpunkt umgewandelt. Überschreitet der Molenbruch $x(\mathbf{28a})$ einen Wert von 0.75, so liegen zwangsläufig auch überschüssige Säuremoleküle vor, welche nicht von $\mathbf{S8}$ komplexiert werden können. Diese wirken als Verunreinigung, wodurch die Klärtemperatur stark gesenkt wird. Im Fall der stöchiometrischen 1:3-Mischung $\mathbf{M1a13}$ hingegen sind gerade alle Kävitäten mit Gästen gefüllt und die kolumnar hexagonale Phase besteht einheitlich aus 1:3-Komplexen. Die Wirtverbindung $\mathbf{S8}$ bildet dabei neue Supermesogene.^[241] Abbildung 105A, B zeigt ein Röntgendiffraktogramm der 1:3-Mischung sowie die entsprechende Integration der äquatorialen Reflexe und deren Indizierung gemäß der hexagonalen Symmetrie der LC-Phase. Bei einer Dichte von 1.00 g/cm³ wird von einem Supermesogen ein Kolumnenabschnitt mit einer Höhe von 3.3 Å gefüllt (Tabelle 20). Im Gegensatz zur helikalen Packung der Dimere von $\mathbf{S8}$, $\mathbf{M1a11}$ und $\mathbf{M1a12}$ werden hier keine Hinweise für eine dreidimensionale Korrelation entlang der Kolumnenachse gefunden. Auf Basis der Röntgenbeugung wurde mit dem Programm *Materials Studio* ein Modell der kolumnaren Phase erstellt (Abbildung 105C). Die Wirt-Gast-Mesogene passen perfekt in die hexagonale Zelle, wobei die aliphatischen Ketten auch in angrenzende Zellen ragen und durch gegenseitige Durchdringung mit den dort befindlichen Ketten benachbarter Kolumnen den Raum füllen. Anhand einer schematischen Zeichnung ist zu erkennen, dass die Gastmoleküle vom Wirt und von den benachbarten Supermesogenen vollständig umschlossen und in die kolumnare Struktur eingelagert sind (Abbildung 105D). Somit fungiert die Sternverbindung $\mathbf{S8}$ als neuartiger flüssigkristalliner Endorezeptor, der bis zu drei Gäste über Wasserstoffbrückenbindungen aufnehmen kann.

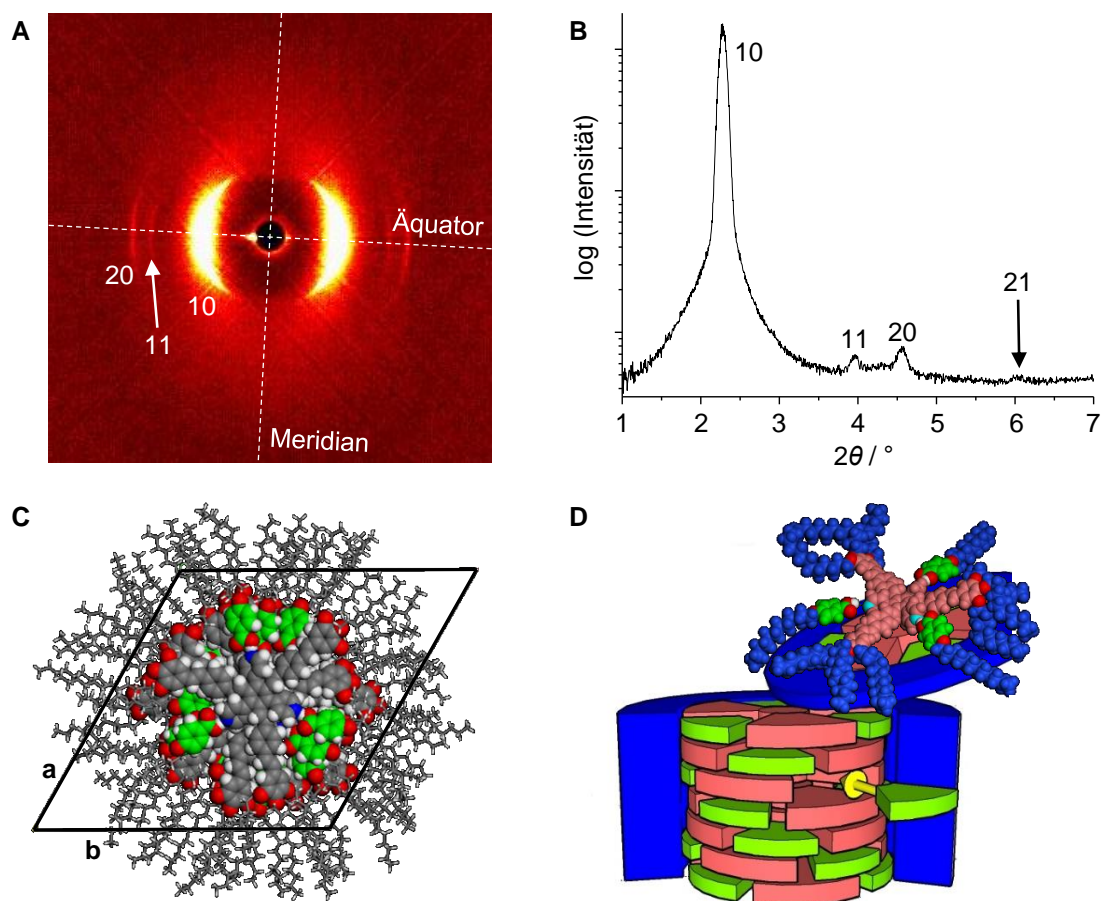


Abbildung 105. A) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) der Mischung **M1a₁₃** bei 93 °C. B) Integration des MAXS-Diffraktogramms entlang des Äquators. C) Mittels Kraftfeldrechnungen geometrieoptimiertes Modell (*Materials Studio*, Kraftfeld COMPASS) der kolumnar hexagonalen Phase von **M1a₁₃** auf Basis der Röntgendaten.³ D) Schematische Darstellung der kolumnaren Phase. Die aromatischen Bestandteile der Gäste (grün) sind komplett von benachbarten Aromaten sowie von aliphatischen Ketten (blau) umhüllt.

Neben den Mischungen **M1a** wurden auch die 1:3-Mischungen des Wirts **S8** mit den Benzoesäurederivaten **28b** und **28c** untersucht (Tabelle 18). Die Gäste besitzen in diesen Fällen zwei bzw. drei Dodecyloxyketten. In Röntgenstreuexperimenten von **M1b₁₃** und **M1c₁₃** konnte ebenfalls die Bildung kolumnar hexagonaler Mesophasen nachgewiesen werden (Tabelle 20). Der Kolumnendurchmesser nimmt mit größer werdender Anzahl peripherer Ketten wie bereits bei den Estern **S10a-c** (vgl. Abschnitt 6.4.4.2) geringfügig ab, obwohl die molekularen Massen der Supermesogene steigen. Bei einer gleichbleibenden Dichte von 1.00 g/cm³ muss dies eine stärkere Ausdehnung in Kolumnenrichtung zur Folge haben. Die jeweils von einem Supermesogen gefüllten Kolumnenabschnitte erweitern sich von 3.3 Å im Fall von **M1a₁₃** über 3.9 Å für **M1b₁₃** auf 4.6 Å für **M1c₁₃**. Hierdurch können die peripheren Ketten stärker falten sowie besser mit den Ketten benachbarter Kolumnen durchdringen, wodurch es zu einer leichten Abnahme des Kolumnendurchmessers kommt. In der Mischung **M1c₁₃** legt die Geometrieoptimierung von zwei Supermesogenen zudem einen Tilt der Gäste in den Kavitäten

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

nahe, welcher sich durch den höheren sterischen Anspruch der aliphatischen Ketten erklären lässt (Abbildung 106). Auch dies trägt zur Verringerung des Kolumnendurchmessers bei.

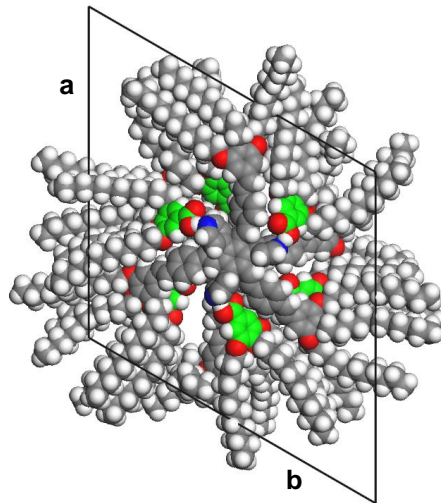


Abbildung 106. Geometrieoptimiertes Modell (*Materials Studio*, COMPASS) eines Kolumnenabschnitts von zwei Supermesogenen **M1c₁₃**. Der Tilt der Gäste (grün) in den Kavitäten verkleinert die Querschnittsfläche des aromatischen Kernbereichs und kann dadurch zur Abnahme des Kolumnendurchmessers bei steigender Anzahl peripherer Ketten beitragen.

Die Erhöhung des Anteils aliphatischer Ketten resultiert zudem in einer Abnahme der Klärtemperatur der Mesophasen und unterbindet für **M1c₁₃** die Kristallisation oberhalb von Raumtemperatur (Tabelle 19, Abbildung 107).

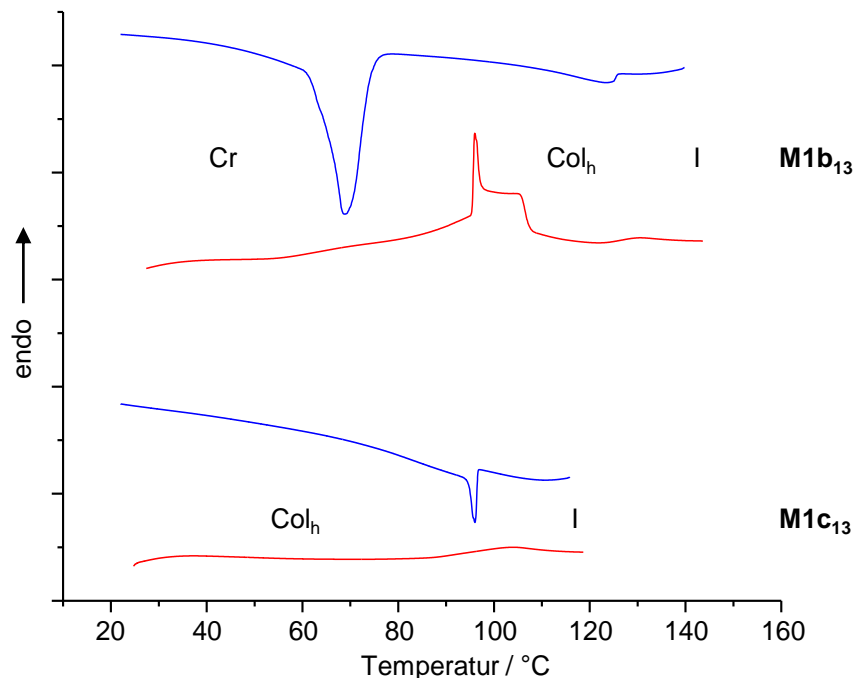


Abbildung 107. DSC-Kurven der Mischungen **M1b₁₃** und **M1c₁₃** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Um zu untersuchen, ob die Einlagerung von Gastmolekülen in die Kavitäten auch ohne die spezifische Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung möglich ist, wurden die 1:3-

Mischung **M1aE₁₃** aus **S8** und dem Ester **28aE** sowie die 1:3-Mischungen **M2₁₃-M4₁₃** der Triphenyl-substituierten Sternverbindung **S9** mit verschiedenen Gästen präpariert (Tabelle 21).

Tabelle 21. Untersuchte 1:3-Mischungen der Sternverbindung **S8** mit dem Ester **28aE** und der Sternverbindung **S9** mit der Säure **28a** und den Estern **28aE** und **28cE** sowie Strukturen von **28a**, **28aE** und **28cE**.

Mischungsnummer	Wirt	Gast	
M1aE₁₃	S8	28aE	
M2₁₃	S9	28a	
M3₁₃	S9	28aE	
M4₁₃	S9	28cE	

Thermotrope Eigenschaften von **28a**: Cr 97.5 SmC 128.8 N 139.7 I.^[237] Thermotrope Eigenschaften von **28aE**: Cr 54.0 I.^[242] Thermotrope Eigenschaften von **28cE**: Cr 39.0 I.^[242] Cr: Kristall, SmC: smektisch C-Phase, N: nematische Phase, I: isotrope Phase.

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **M1aE₁₃** zeigen eine homogene Textur ohne Anzeichen für eine makroskopische Trennung beider Mischungsbestandteile und liefern somit ein Indiz, dass sich die Gäste in den Kavitäten des Wirts befinden (Abbildung 108A). Die pseudofokal-konischen und mosaikartigen Domänen weisen dabei auf eine kolumnare Struktur hin. Im WAXS-Diffraktogramm bei 63.0 °C wird die flüssigkristalline Natur der Phase durch den breiten Halo und die wenigen Reflexe im Kleinwinkelbereich bestätigt (Abbildung 108B). Durch Integration entlang des Äquators kann auf eine hexagonale Ordnung der Kolumnen geschlossen werden, wobei der Kolumnendurchmesser aufgrund der zusätzlichen Methylgruppen der Esterfunktionen etwas größer als für die Supermesogene **M1a₁₃** ist (Abbildung 108C, Tabelle 25 (Abschnitt 6.4.4.4)). Desweiteren besitzt offensichtlich das gesamte Probenmaterial eine Vorzugsorientierung und es sind keine Signale für eine Separation des isotropen Gasts zu erkennen. Allerdings geht die gesamte Probe im Polarisationsmikroskop bei 73.0 °C in die isotrope Phase über, was darauf hindeutet, dass die Mesophasenstabilität ohne die Ausbildung von Wasserstoffbrücken deutlich verringert wird.

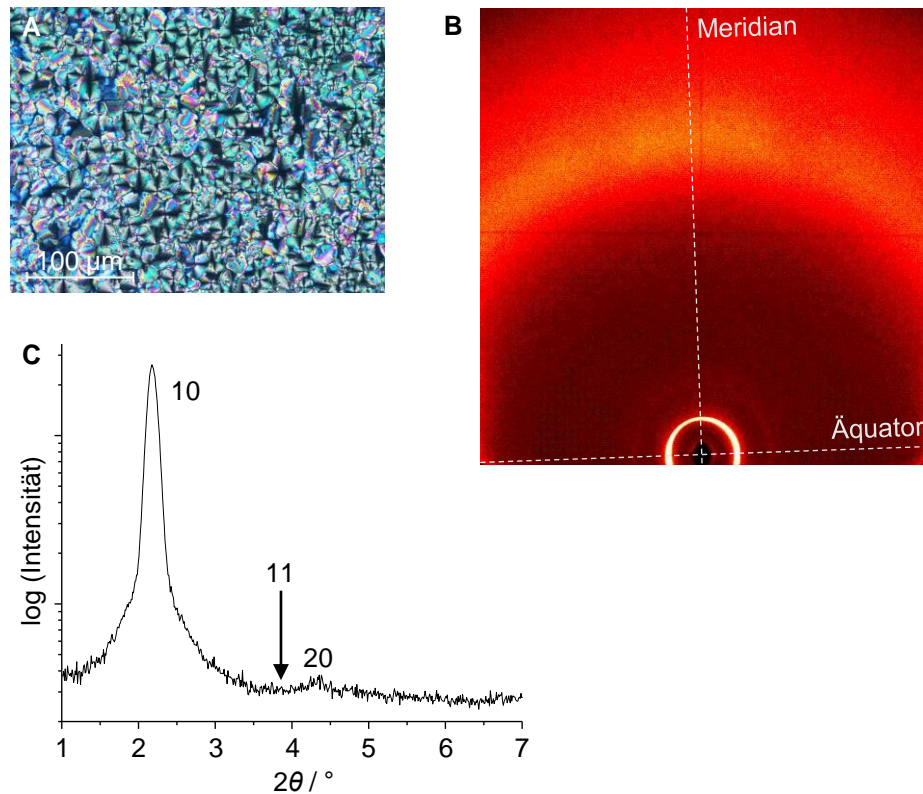


Abbildung 108. Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenbeugung für die Mischung **M1aE13** bei 63.0 °C. A) Mosaik- und pseudofokal-konische Texturen. B) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) und C) dessen Integration entlang des Äquators.

Die Sternverbindung **S9** wurde zunächst in der Mischung **M213** mit 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) im Polarisationsmikroskop untersucht. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase wurde erst bei 84.9 °C Doppelbrechung beobachtet (Abbildung 109A). Dabei deutet die Separation kleiner Bereiche auf eine Entmischung beider Komponenten und die Kristallisation der Säure hin, während die isotrope Phase der Sternverbindung **S9** bestehen bleibt. Da diese keine Wasserstoffbrückenakzeptoren besitzt, welche mit den relativ starken Wasserstoffbrücken der cyclischen Dimere von **28a** konkurrieren können,^[203,243] werden keine Gastmoleküle aufgenommen. Die Säuredimere passen aufgrund ihrer Größe nicht in die Freiräume zwischen den Oligo(phenylenvinyl)-Armen. Daher wurden in weiteren Mischungen auch die Methylester **28aE** und **28cE**, die im Gegensatz zu Carbonsäuren keine cyclischen Dimere bilden können, eingesetzt (Tabelle 21). Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen hier beim Kühlen der Substanzen homogene Texturen, die darauf schließen lassen, dass es nicht zur Entmischung kommt, sondern die Gäste in die Kavitäten von **S9** inkorporiert werden (Abbildung 109B, C). Die Mesophase der reinen Wirtverbindung **S9**, welche bei einer Separation zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet. Bei beiden Mischungen findet allerdings nur eine langsame Kristallisation in Form von Sphäroliten statt, die im Fall von **M413** erst durch Lagerung der Probe über Nacht entstehen. Beim Erwärmen schmelzen die kristallisierten Mischungen schon bei niedrigen Temperaturen, wodurch die Bildung stabiler Mesophasen ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse dieser Mischstudien zeigen, dass die spezifische Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung zwar nicht für die Einlagerung von Gästen in den Kavitäten der

Wirtverbindungen **S8** und **S9** notwendig ist. Sie ist jedoch eine wesentliche Voraussetzung für die Stabilisierung von Mesophasen beim Füllen der Kavitäten.

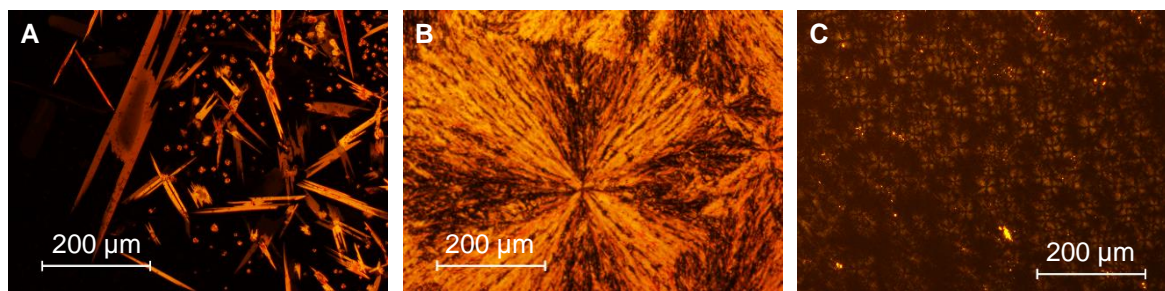


Abbildung 109. Aufnahmen der Mischungen **M2-M4** unter dem Polarisationsmikroskop. A) **M2₁₃** bei 84.9 °C. B) Kristallisation von **M3₁₃** bei 24.0 °C. C) **M4₁₃** nach Tempern über Nacht bei 21.0 °C.

Aus der Literatur ist bekannt, dass kolumnare Phasen beim Übergang in die isotrope Phase nicht direkt in Einzelmoleküle zerfallen, sondern sich zunächst Kolumnenbruchstücke bilden.^[244-246] Zur Untersuchung der Stabilität dieser kleinen kolumnaren Aggregate der Wirtverbindung **S8** und der Mischung **M1a₁₃** wurden die Substanzen am Klärpunkt und in der isotropen Phase Röntgenbeugungsstudien unterzogen. In der isotropen Phase ist für **M1a₁₃** ein deutlich intensitätsstärkerer Halo im Kleinwinkelbereich sichtbar als für **S8** (Abbildung 110A, B). Ein direkter Vergleich bei 163 °C verdeutlicht den Unterschied (Abbildung 110C). Während der Halo der Supermesogene aus zwei überlagerten Signalen besteht, weist der reine Wirt nur ein einziges breites Signal mit einer Abstandskorrelation von 36.7 Å auf. Dabei deutet die geringe Intensität darauf hin, dass kolumnaren Aggregaten im Fall von **S8** bei dieser Temperatur, also nur 24°C oberhalb des Klärpunkts, keine wichtige Rolle zukommt. Offensichtlich sind die Dimere und ihre kolumnaren Stapel nicht mehr stabil. Aus der Halbwertsbreite ergibt sich eine Korrelationslänge von 4-6 Moleküldurchmessern, welche die ausschließlich kurzreichweitige Ordnung der Einzelmoleküle in der isotropen Phase bestätigt. Das Signal der Mischung **M1a₁₃** hingegen besitzt eine wesentlich höhere Intensität und steht damit in Einklang mit Beobachtungen für isotrope Phasen anderer diskotischer Mesogene.^[244,246] Eine Kurvenanpassung ist hierbei mit zwei Lorentz-Funktionen möglich, wobei die Maxima mit Abständen von 34.1 Å bzw. 38.4 Å korrelieren. Für die erste Funktion kann mithilfe der Scherrer-Formel aus der Halbwertsbreite eine Korrelationslänge von 4-6 Moleküldurchmessern berechnet werden,^[130] was auf den Zerfall in Einzelmoleküle zurückzuführen ist. Die Korrelationslänge des zweiten Signals beträgt jedoch 8-9 Moleküldurchmesser und lässt sich durch kleine kolumnare Aggregate erklären. In diesen Aggregaten können die aliphatischen Ketten bedingt durch die dichtere Packung nicht so stark falten wie bei den Einzelmolekülen. Daher ist die radiale Ausdehnung der Ketten im Fall der Aggregate größer, was sich auch in der größeren Abstandskorrelation der zweiten Lorentz-Funktion widerspiegelt. Zwar wird der Anteil der kolumnaren Aggregate bei Erhöhung der Temperatur kleiner, jedoch ist das entsprechende Signal selbst bei 215 °C noch zu erkennen (Abbildung 110D). Dies belegt eindeutig, dass in der isotropen Phase die Kolumnenbruchstücke der Supermesogene **M1a₁₃** eine höhere Stabilität als die Dimeraggregate von **S8** besitzen.

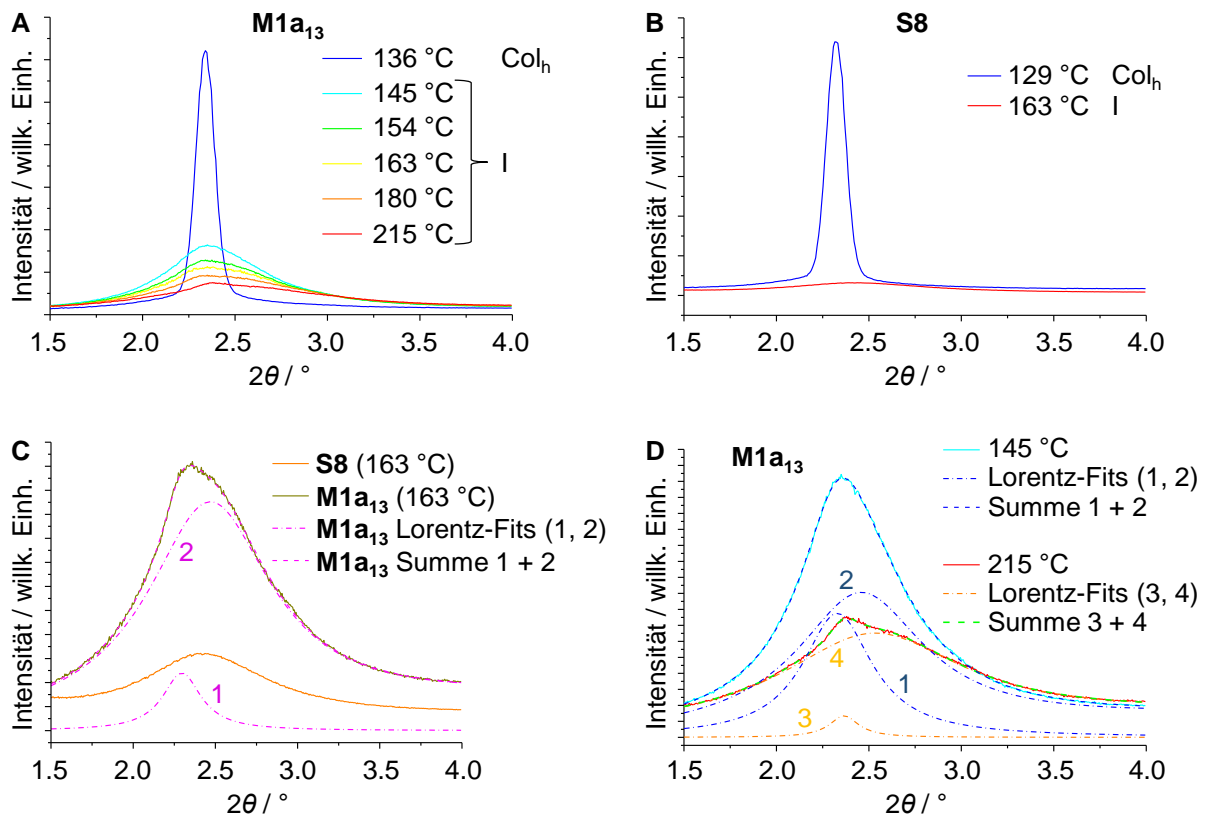


Abbildung 110. Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Klärpunkten und in den isotropen Phasen von **S8** und **M1a₁₃**. A) Temperaturabhängige Intensität über 2θ von **M1a₁₃**. B) Temperaturabhängige Intensität über 2θ von **S8**. C) Intensitätsvergleich der Halos im Kleinwinkelbereich bei 163 °C. Lorentz-Funktion 1 kann den Kolumnenbruchstücken zugeordnet werden, die breitere Lorentz-Funktion 2 hingegen Bereichen mit noch geringerer Ordnung in der isotropen Phase. D) Auftragung der Intensität über 2θ für die Halos von **M1a₁₃** bei 145 °C und 215 °C sowie entsprechende Kurvenanpassungen durch Lorentz-Funktionen. Funktion 3 zeigt, dass auch bei 215 °C noch kolumnare Aggregate vorhanden sind.

Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Struktur und Stabilität der Einheiten, aus denen die Kolumnen aufgebaut sind. Intrakolumnar verfügen die Supermesogene **M1a₁₃** im Vergleich zu den Mesogenen **S8** über höhere van-der-Waals-Wechselwirkungen und aufgrund der zusätzlichen Carboxylgruppen auch über größere dipolare Kräfte. Darüber hinaus ist der Zerfall der Dimere von **S8** entropisch begünstigt. Während die Supermesogene **M1a₁₃** im Sinne einer Librationsbewegung um die Kolumnenachse rotieren können, sind die Mesogene **S8** bedingt durch die Dimerenstruktur in ihren Freiheitsgraden eingeschränkt. Daher bewirkt der Zerfall der Dimere eine starke Entropieerhöhung. Die Supermesogene **M1a₁₃** werden dagegen durch Wasserstoffbrücken auch bei hohen Temperaturen bis in die isotrope Phase zusammengehalten, was durch Untersuchungen mittels temperaturabhängiger FT-IR-Spektroskopie bestätigt werden konnte (Abbildung 111). Die kolumnare Phase zeichnet sich im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen durch eine breite Bande mit einem Maximum bei 1692 cm^{-1} sowie Schultern bei 1700 cm^{-1} und 1734 cm^{-1} aus. Dies zeigt, dass ein Gleichgewicht mit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken ($\tilde{\nu} = 1692\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1700\text{ cm}^{-1}$) und einer kleinen Menge an freier Säure ($\tilde{\nu} = 1734\text{ cm}^{-1}$) vorliegt.^[243] Der Anteil dieser ungebundenen Säuremoleküle bleibt im gesamten Temperaturbereich der kolumnaren LC-Phase gering, wobei es zu einem

Anstieg von 5% bei 90 °C auf nur 9% bei 140 °C kommt.^[240] Oberhalb des Klärpunkts nimmt die Intensität der entsprechenden Bande bei 1734 cm^{-1} zwar stärker zu, unter der Annahme gleicher Extinktionskoeffizienten der Carbonylstreckschwingung für Carbonsäuremoleküle in freier und in über Wasserstoffbrücken gebundener Form sind jedoch selbst bei 200 °C noch etwa 50% der Wasserstoffbrücken vorhanden.^[247] Bei vielen literaturbekannten Supermesogenen ist dagegen schon direkt nach dem Übergang in die isotrope Phase ein deutlich größerer Anteil der Wasserstoffbrücken gebrochen.^[243] Die höhere Stabilität der supramolekularen Komplexe **M1a₁₃** beruht zum einen auf dem Zerfall in Kolumnenbruchstücke anstelle in Einzelmoleküle. Zum anderen kann angenommen werden, dass die Gäste über attraktive multitope Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-, van-der-Waals-Wechselwirkungen von Aromaten und Ketten) in den Kavitäten des Endorezeptors gehalten werden. Um zu demonstrieren, dass die breite Bande in der flüssigkristallinen Phase nicht auf cyclischen Säuredimeren beruht, wurden FT-IR-Spektren der reinen 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) aufgenommen (Abbildung 112). Aus der vergleichsweise wenig intensiven Bande bei 1732 cm^{-1} geht hervor, dass auch bei 140 °C nur ein geringer Teil der Säure in monomerer Form vorliegt. Die Wasserstoffbrücken der Säuredimere sind also ebenfalls sehr stabil. Für diese liegt das Maximum der Carbonylbande in der smektischen Phase bei 1682 cm^{-1} , in der nematischen Phase verschiebt es sich zu 1688 cm^{-1} . Für die Mischung **M1a₁₃** hingegen wird die Bande im gesamten Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase bei größeren Wellenzahlen beobachtet, was auf die Wechselwirkung mit den Pyridylsubstituenten des Wirts **S8** hindeutet.^[243]

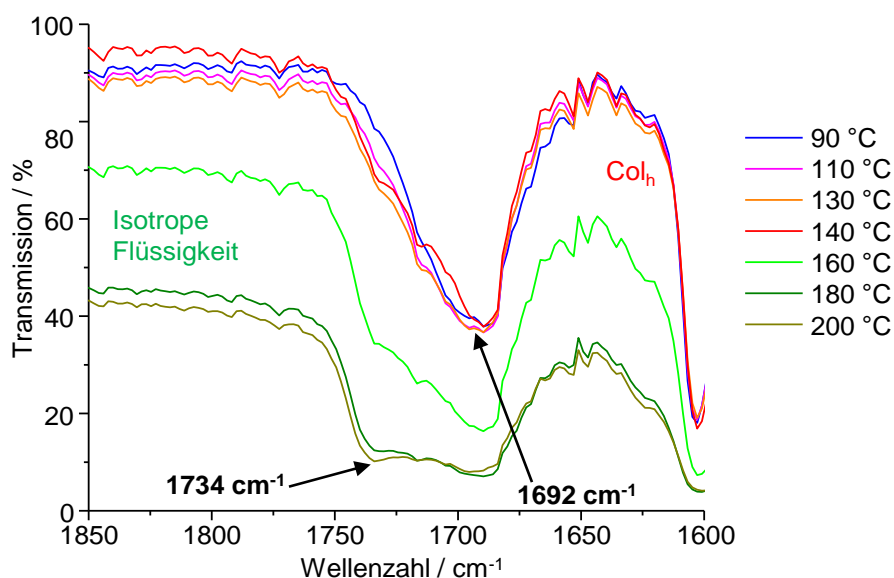


Abbildung 111. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der Mischung **M1a₁₃**. Die geringeren Transmissionswerte in der isotropen Phase sind durch die mit dem Phasenübergang verbundene Änderung der Filmmorphologie bedingt.

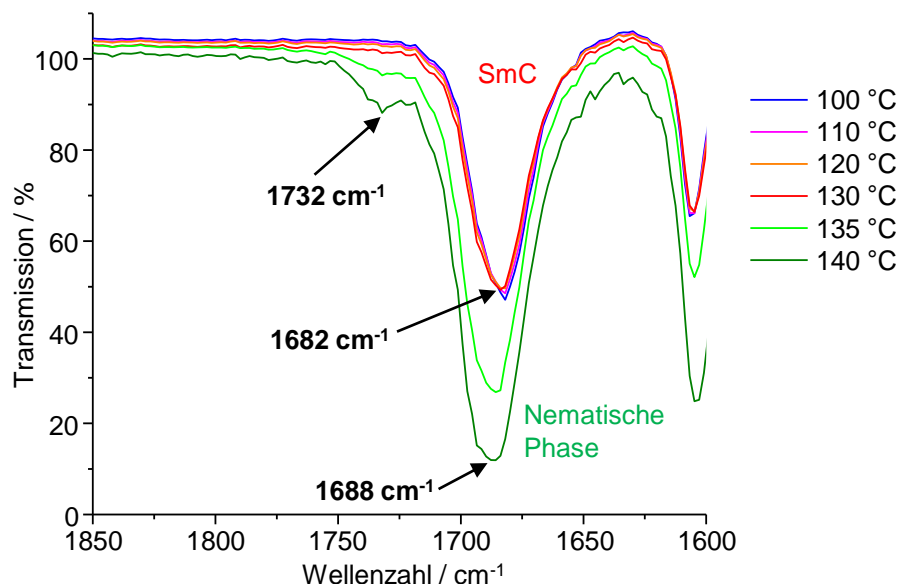
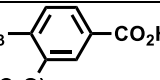


Abbildung 112. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**). Die höhere Intensität der Banden in der nematischen Phase ist auf die Änderung der Filmdicke beim Phasenübergang zurückzuführen.

Desweiteren wurden Mischungen des Endorezeptors **S8** mit dem Benzoesäurederivat **29** präpariert, wobei die Gäste hier nicht mit Alkyl-, sondern mit Oligo(ethylenoxy)-Ketten versehen sind (Tabelle 22). Dies sollte Untersuchungen ermöglichen, ob sich die Struktur der kolumnaren Phasen durch die Nanosegregation der unterschiedlichen Kettenarten des Wirts und der Gäste gezielt beeinflussen lässt.

Tabelle 22. Untersuchte Mischungen der Wirtverbindung **S8** mit der Säure **29** sowie Struktur von **29**.

Mischungsnummer	Mischungsverhältnis n(S8) : n(29)	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{H}_4\text{C}_2\text{O})_3$  $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{H}_4\text{C}_2\text{O})_3$ 29
M5₁₁	1 : 1	
M5₁₃	1 : 3	

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen beider Mischungen zeigen für kolumnare Phasen typische Mosaiktexturen (Abbildung 113). Aufgrund der Homogenität kann eine Entmischung von Wirt- und Gastmolekülen ausgeschlossen werden. Durch Tempern bei wenigen Grad Celsius unterhalb des Klärpunkts kann jeweils eine weitgehend homöotrope Orientierung, die an der Verdunklung zu erkennen ist, induziert werden. Bei weiterem Abkühlen ändern sich die Texturen dann nicht mehr, was die Beibehaltung der kolumnaren Morphologie anzeigt. Während die Viskosität von **M5₁₃** selbst bei Raumtemperatur nur leicht erhöht ist, lässt sich **M5₁₁** gar nicht mehr scheren. Genauere Informationen über die Natur beider Niedertemperaturphasen sollten mittels DSC- und Röntgenuntersuchungen erhalten werden.

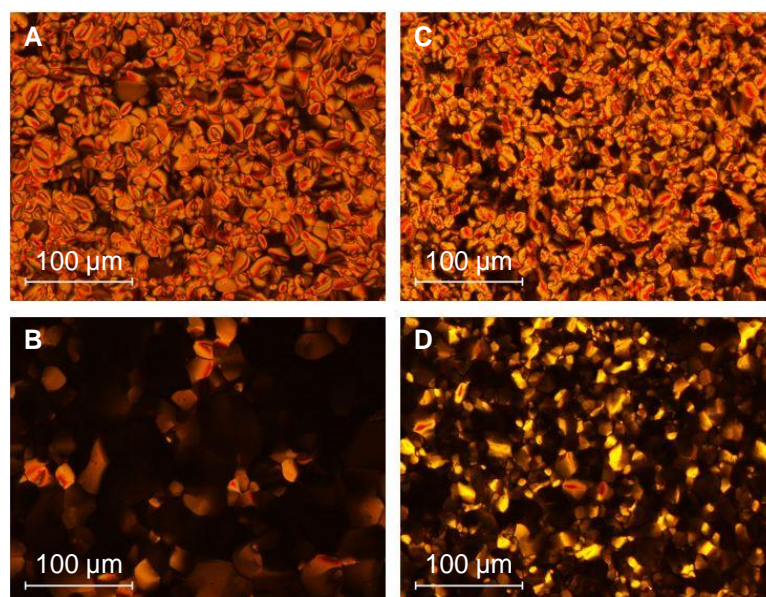


Abbildung 113. Mosaiktexturen von **M5₁₁** A) bei 116.5 °C und B) nach Tempern bei 110.2 °C sowie von **M5₁₃** C) bei 107.6 °C und D) nach Tempern bei 100.1 °C.

In den DSC-Kurven von **M5₁₁** kann neben dem jeweiligen Übergang zwischen LC-Phase und isotroper Phase ein weiterer Phasenübergang bei 66.2 °C im Kühlen bzw. bei 70.8 °C im Heizen festgestellt werden (Abbildung 114, Tabelle 23). Das Absinken der Heizkurve vor dem Phasenübergang deutet zusammen mit den niedrigen Übergangsenthalpien in Heiz- und Kühlvorgang darauf hin, dass es nach einer Unterkühlung der LC-Phase mit unvollständiger Kristallisation beim erneuten Heizen zu einer kalten Kristallisation kommt, welche ebenfalls nur partiell verläuft. Aber auch das Thermogramm der 1:3-Mischung weist einen weiteren Übergang unterhalb des Klärpunkts auf. Die sehr kleinen Enthalpien lassen dabei darauf schließen, dass nur geringe Unterschiede in der Ordnung beider Mesophasen bestehen. Jedoch zeigt die relativ große Übergangsenthalpie von 10.5 kJ/mol am Klärpunkt von **M5₁₃** an, dass auch die Hochtemperaturphase eine hohe Ordnung besitzt. Die Absenkung der Klärtemperatur von **M5₁₃** um 12 °C gegenüber **M5₁₁** ist gewissermaßen analog zum thermotropen Verhalten der Mischungen **M1a** mit Alkylketten. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass in der 1:1-Mischung auch mit **29** als Gästen hauptsächlich Dimere von **S8** als mesogene Einheit geformt werden und die 1:3-Mischung, in der alle Kavitäten mit Säuren besetzt sind, ausschließlich 1:3-Komplexe bildet. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass der höhere Gehalt an Oligo(ethylenoxy)-Ketten für die geringere Mesophasenstabilität verantwortlich ist.^[102,103] Im Vergleich zur Mischung **M1b₁₃**, in der die Gäste jeweils zwei Dodecyloxyketten tragen, bewirkt die Substitution mit Oligo(ethylenoxy)-Ketten zum einen das Ausbleiben der Kristallisation beim Kühlen und zum anderen eine Abnahme der Klärtemperatur um 17 °C. Ferner wird der Mesophasenbereich verbreitert.

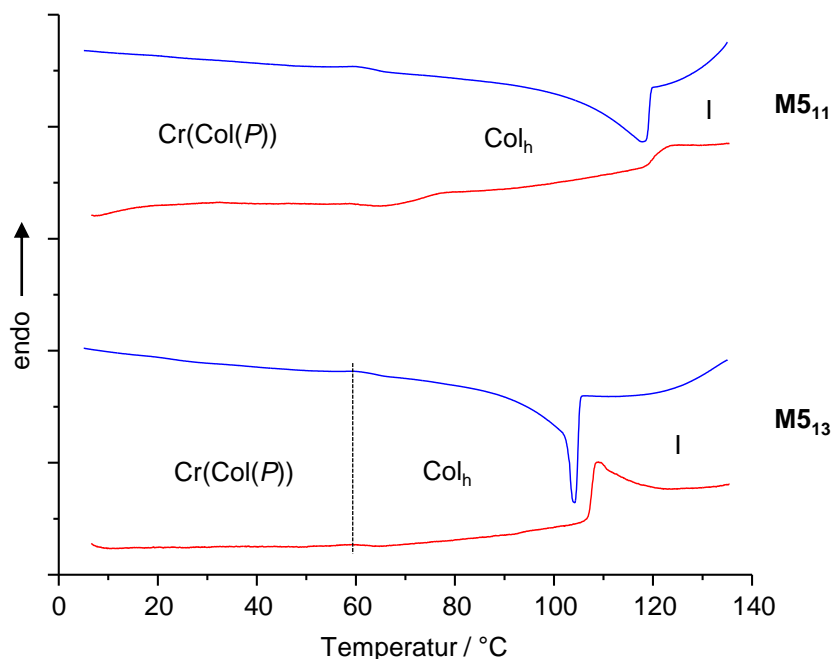


Abbildung 114. DSC-Kurven der Mischungen **M5₁₁** und **M5₁₃** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 23. DSC-Daten der supramolekularen Systeme **M5**.

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen / erstes Kühlen) ^[a]
M5₁₁	Cr(Col(P)) 70.8 / 1.2 ^[b] Col _h 119.4 / 3.2 I I 119.5 / 5.6 Col _h 66.2 / 0.7 ^[b] Cr(Col(P))
M5₁₃	Cr(Col(P)) 58.9 / 0.3 ^[b] Col _h 107.1 / 10.5 I I 105.2 / 10.3 Col _h 65.9 / 0.1 ^[b] Cr(Col(P))

[a] Cr: Kristall, Col(P): kolumnar monokline Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, I: isotrope Phase.
[b] unvollständiger Phasenübergang.

Die Mesophasenstrukturen von **M5₁₁** und **M5₁₃** wurden mittels Röntgenbeugung an orientierten Fasern untersucht. Exemplarisch für die Hochtemperaturphasen beider Mischungen sind in Abbildung 115 die Ergebnisse für die 1:3-Mischung dargestellt. Die äquatorialen Reflexe besitzen ein reziprokes Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2$ und können dementsprechend einem hexagonalen Gitter zugeordnet werden (Abbildung 116A, B, Tabelle 24). Wie bereits bei den Supermesogenen der Mischungen **M1a** nimmt der Kolumnendurchmesser mit einem größeren Anteil des Gastes leicht ab, bei 100 °C wurden Werte von 44.0 Å (**M5₁₁**) bzw. 43.4 Å (**M5₁₃**) bestimmt. Für eine angenommene Dichte von 1.00 g/cm³ müssen sich die Kolumnen also auch in diesem Fall entlang ihrer Achse ausdehnen, um weitere Gastmoleküle über Wasserstoffbrücken zu binden. Bei der 1:1-Mischung kann auch hier im Wesentlichen vom Erhalt der Dimerstruktur als kolumnare Einheit ausgegangen werden.

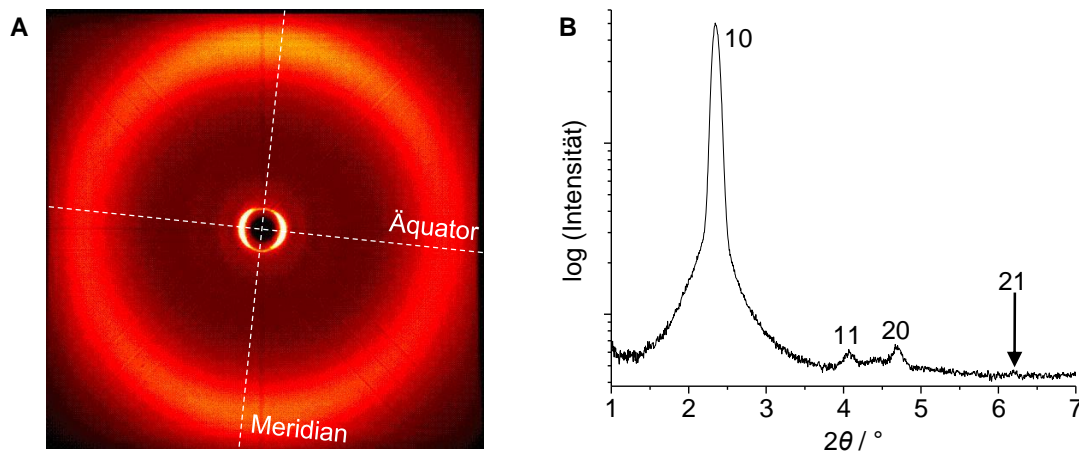


Abbildung 115. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Hochtemperaturphase der Mischung **M5₁₃** bei 100 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) und B) Integration des MAXS-Diffraktogramms (28 cm) entlang des Äquators.

Die Diffraktogramme der Niedertemperaturphasen beider Mischungen weisen über den gesamten Winkelbereich relativ definierte Reflexe auf und lassen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie und der DSC-Messungen daher auf das Vorliegen weichkristalliner Zustände schließen (Abbildung 116A, B). Unter den Bedingungen der DSC-Messungen finden die Umwandlungen aus und in die flüssigkristalline Hochtemperaturphase den niedrigen Übergangsenthalpien zufolge jedoch unvollständig statt. In den MAXS-Beugungsbildern, in Abbildung 116C exemplarisch für **M5₁₃** gezeigt, sind deutlich mehr äquatoriale Reflexe als in der hexagonalen Phase erkennbar, was auf eine Symmetrierniedrigung bei tieferen Temperaturen hindeutet. Die Indizierung ist für zweidimensionale Gitter mit hexagonaler, rechteckiger oder obliquer Symmetrie nicht möglich, jedoch lässt sich die vorliegende Phase mithilfe eines zentriert monoklinen Gitters mit dreidimensionaler Ordnung beschreiben ($a = 79.4 \text{ \AA}$, $b = 54.0 \text{ \AA}$, $c = 34.1 \text{ \AA}$, $\gamma = 83^\circ$) (Abbildung 116D). Dieses kann als verzerrt orthorhombisches Gitter mit Innenzentrierung aufgefasst werden. Entsprechend den Auslöschbedingungen^[215] muss sich der erste meridionale Reflex auf der $hk2$ -Schichtlinie befinden und entspricht somit dem 002 -Reflex. Aus diesem kann eine Periodizität entlang der Kolumnenachsen von 34.1 \AA berechnet werden. Bei einer Dichte von 1.01 g/cm^3 befinden sich in einer Elementarzelle 22 Supermesogene, die zwei helikale Kolumnenabschnitte aus je 11 Mesogenen bilden. Da eine derartige dreidimensionale Ordnung für die analoge Mischung **M1b₁₃** nicht vorhanden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es in der Niedertemperaturphase zur Nanosegregation von Oligo(ethylenoxy)- und Alkylketten kommt. Auch im Fall der 1:1-Mischung findet beim Übergang in die weichkristalline Niedertemperaturphase eine Symmetrieänderung zu einem zentriert monoklinen Gitter statt, wobei eine Elementarzelle bedingt durch ihre Größe ebenfalls zwei Kolumnen enthalten muss (Tabelle 24). Im Unterschied zum Diffraktogramm von **M5₁₃** treten auf der $hk2$ -Schichtlinie mehrere diffuse Reflexe auf, welche auf eine andere Packung hinweisen und die Dimerbildung in der 1:1-Mischung vermuten lassen (Abbildung 116B). Infolgedessen sollte die Stapelung in einer

doppelhelikalen Struktur erfolgen, wobei die vergleichsweise sehr diffusen, jedoch wenig intensiven Reflexe eine geringe Korrelationslänge nahelegen.

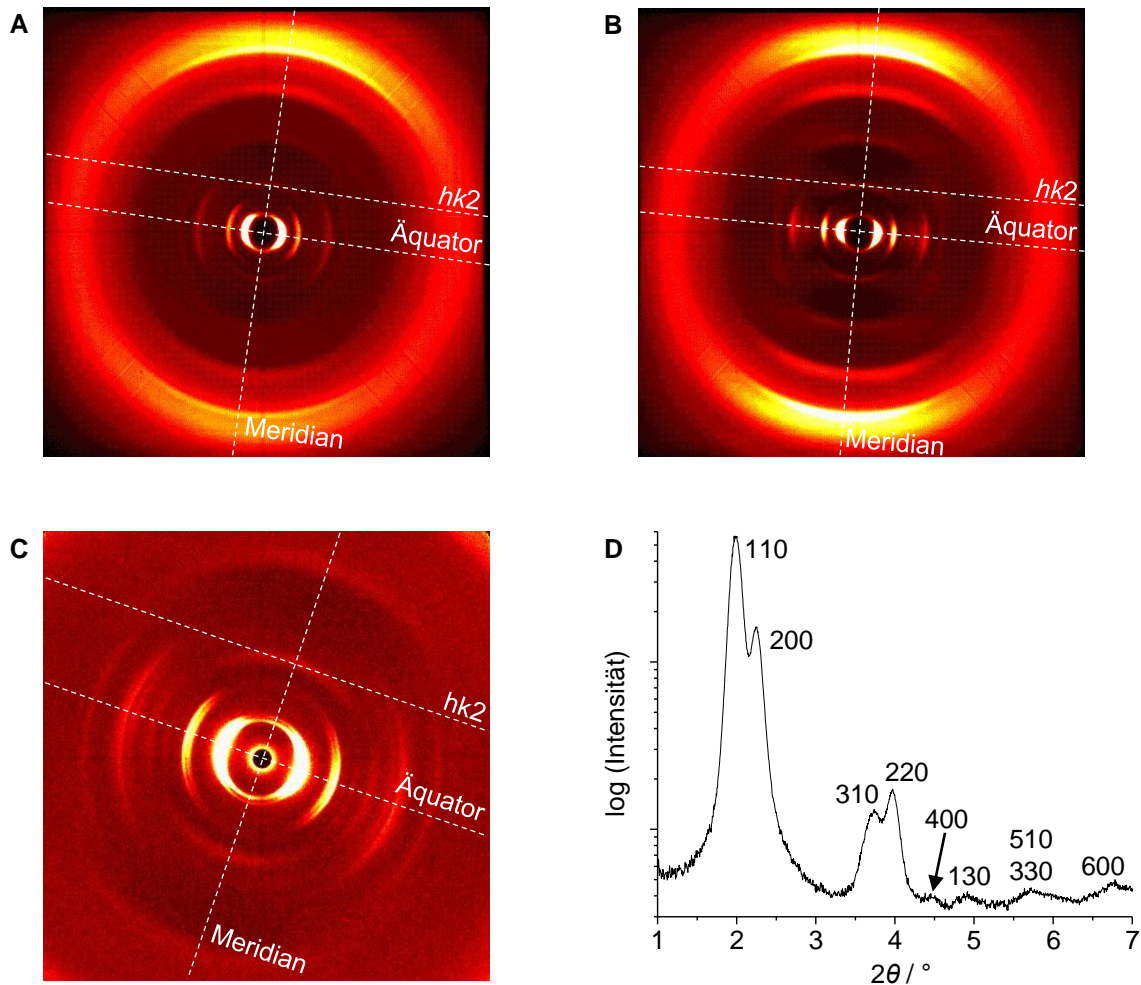


Abbildung 116. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphasen von **M5₁₁** und **M5₁₃** bei 25 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) von **M5₁₃**. B) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) von **M5₁₁**. C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) von **M5₁₃** und D) dessen Integration entlang des Äquators.

Tabelle 24. Zellparameter der kolumnaren Mesophasen der Mischungen **M5**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	a, b, h [Å] ^[b]	d_{halo} [Å]	Z ^[b]	ρ [g/cm ³] ^[b]
M5₁₁	Cr(Col(<i>P</i>)) (25)	89.9, 45.2, $c = 36.8$ Å, $\gamma = 84.4$ ° ^[c]	4.4	30	1.02
	Col _h (100)	44.0, 44.0, 6.0	4.5	2	1.00
M5₁₃	Cr(Col(<i>P</i>)) (25)	79.4, 54.0, $c = 34.1$ Å, $\gamma = 83.0$ ° ^[c]	4.4	22	1.01
	Col _h (100)	43.6, 43.6, 4.1	4.5	1	1.00

[a] Cr: Kristall, Col(*P*): kolumnar monokline Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase. Für die Übersicht über die d - sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 56 und Tabelle 57. [b] h : Höhe eines Kolumnenabschnitts, der von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. Die Berechnung der h -Parameter der hexagonalen Phasen erfolgte bei einer angenommenen Dichte von 1.00 g/cm³. [c] Anstelle von h sind der c -Parameter und zusätzlich der Winkel γ der monoklinen Elementarzelle angegeben.

6.4.4.4 Vergleich der Ester-funktionalisierten Sternmesogene mit den Wirt-Gast-Systemen

Der einzige Unterschied auf molekularer Ebene zwischen der kovalenten Struktur der Ester **S10a-c** und der analogen Supermesogene **M1a₁₃-M1c₁₃** ist die Art der Bindung zwischen den drei Phenylcarboxy-Einheiten und dem Gerüst der stilbenoiden Sternverbindungen. Allerdings fällt insbesondere die um über 100 °C höhere Mesophasenstabilität der Ester auf. In Tabelle 25 sind die entsprechenden Klärtemperaturen sowie die Zellparameter der kolumnaren Mesophasen zusammengefasst. Innerhalb beider Serien nehmen der *a*-Parameter der hexagonalen Phasen und für die Ester die *a*- und *b*-Parameter der rechtwinkligen Phasen mit steigender Anzahl der peripheren Ketten ab. Ursächlich hierfür ist zum einen die Zunahme der Höhe *h* eines Kolumnenabschnitts von 3.9 Å (**S10a**) auf 5.8 Å (**S10c**) infolge des größeren Raumbedarfs der zunehmenden Anzahl an peripheren Ketten, was eine stärkere Faltung der Ketten oder eine Durchdringung mit den Ketten benachbarter Kolumnen ermöglicht. Außerdem vergrößert sich mit dem Raumanspruch auch der Tilt der Mesogene bzw. im Fall der Supermesogene unter Umständen auch der Tilt der Gäste in den Kavitäten (vgl. Abbildung 89C, Abschnitt 6.4.4.2) gegen die Kolumnenachse, um die intermolekularen Wechselwirkungen der Aromaten zu optimieren. Gleichzeitig werden die Querschnittsfläche und damit der Durchmesser der Kolumne kleiner. Der Übergang in die isotrope Phase findet bei allen Sternmesogenen außer **S10c** aus einer kolumnar hexagonalen Struktur statt. Dabei sind die Kolumnendurchmesser im Fall der supramolekularen Komplexe etwas größer als für die Ester. Beispielsweise geht aus den Daten der Röntgenbeugung für die Verbindungen **S10a** und **M1a₁₃** bei 128 °C ein Unterschied der *a*-Parameter von 2.5 Å hervor. Dies lässt sich jedoch auf Basis der unterschiedlichen Bindungsarten der Gäste erklären. Während die Länge einer kovalenten C-O-Bindung ca. 1.4 Å beträgt, nehmen die Heteroatome in einer moderaten N-H-O-Wasserstoffbrückenbindung einen Abstand von 2.5-3.2 Å ein.^[55] Die doppelte Differenz dieser Werte entspricht 2.2-3.6 Å und kann damit die leicht größeren Kolumnendurchmesser in den Mesophasen der Supermesogene **M1a₁₃-M1c₁₃** plausibel machen. Diese und die Ester **S10a-c** besitzen nicht nur ähnliche Kolumnendurchmesser in ihren LC-Phasen, sondern auch nahezu gleiche Molmassen und Molekülgeometrien. Daher sollten sich die sterischen und die van-der-Waals-Wechselwirkungen ebenfalls kaum unterscheiden. Da die Supermesogene etwas größer sind, können eher für sie stärkere van-der-Waals-Wechselwirkungen vermutet werden. Dies wiederum wäre ein Grund für eine umgekehrte Stabilitätsreihenfolge der LC-Phasen, d.h. eine höhere Klärtemperatur der Supermesogene im Vergleich zu den Estern. Die strukturellen Parameter liefern also keine Erklärung für den großen Unterschied der Mesophasenstabilität zwischen den Estern **S10a-c** und den Supermesogenen **M1a₁₃-M1c₁₃**.

Tabelle 25. Vergleich der Klärtemperaturen T_{Cl} und der Zellparameter der kolumnaren Mesophasen.

Verbindung	T_{Cl} [°C]	a, b, h (Col _r) [Å] (T [°C]) ^[a]	a, h (Col _h) [Å] (T [°C]) ^[a,b]
S10a	250.8	Col(<i>P2</i> ₁) (30)	41.6, 3.9 (128)
		$a = 76.4, b = 43.7, c = 83.0, \gamma = 91^\circ$	41.3, 3.9 (180)
S10b	253.3	69.2, 42.7, 4.9 (93)	42.0, 4.6 (180)
S10c	195.5	66.9, 42.7, 5.8 (180)	-
M1a₁₃	136.0	-	45.0, 3.3 (93)
		-	44.1, 3.5 (128)
M1b₁₃	124.2	-	44.5, 3.9 (101)
M1c₁₃	88.6	-	44.0, 4.6 (93)
M1aE₁₃	73.0 ^[c]	-	46.8, 3.1 (63)

[a] Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase, Col(*P2*₁): kolumnar monokline Phase.

[b] Die h -Parameter der hexagonalen Phasen wurden für $Z = 1$ unter der Annahme einer Dichte von 1.00 g/cm³ berechnet. [c] mit dem Polarisationsmikroskop bestimmt.

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, sollte in Mesophasen mit nanosegregierter Struktur auch der jeweilige Flory-Huggins-Parameter χ , der sowohl enthalpische als auch entropische Effekte sowie die Größe der Moleküle berücksichtigt, als relatives Maß für die Mesophasenstabilität gelten können. Im Allgemeinen korreliert dabei eine höhere Klärtemperatur mit einem größeren Flory-Huggins-Parameter. Letzterer wurde gemäß Gleichung 4.5 über die Differenz $\Delta\delta$ zwischen den Hildebrandt-Löslichkeitsparametern der aromatischen Kerne und der aliphatischen Ketten, welche mithilfe von Inkrementtabellen der molaren inneren Energie und des molaren Volumens ermittelt wurden,^[113,118] für die Sternmesogene **S8**, **M1a₁₃**, **M1aE₁₃** und **S10a** sowie für die Gastmoleküle **28a** und **28aE** berechnet (Tabelle 26). Für die Säuredimere von **28a** und die Dimere als kolumnare Einheit von **S8** sind entsprechend die doppelten Werte χ_{Dimer} relevant.

Tabelle 26. Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte, der Flory-Huggins-Parameter der Klärtemperaturen T_{Cl} .

Verbindung	$\Delta\delta$ [MPa ^{1/2}]	f_{Kern} ^[a]	χ (χ_{Dimer}) ^[b]	T_{Cl} [°C]
28a	10.5	0.29	9.8 (19.6)	139.7 ^[c]
28aE	6.5	0.34	4.0	54.0-56.5 ^[d]
S8	10.7	0.23	85.0 (170.0)	138.9
M1a₁₃	10.6	0.24	114.3	136.0
M1aE₁₃	9.2	0.26	87.8	73.0 ^[e]
S10a	10.5	0.23	110.3	250.8

[a] f_{Kern} : Volumenanteil des aromatischen Kernsegments. [b] Der Flory-Huggins-Parameter χ ist proportional zur Größe der Mesogene. [c] Übergangstemperatur laut Referenz [237]. [d] Schmelztemperatur laut Referenz [242]. [e] mit dem Polarisationsmikroskop bestimmt.

Zwar sind der im Vergleich zum Ester **28aE** größere Flory-Huggins-Parameter der Säure **28a** sowie die Reihenfolge $\chi_{Dimer}(\mathbf{S8}) > \chi(\mathbf{M1a}_{13}) > \chi(\mathbf{M1aE}_{13})$ qualitativ in Übereinstimmung mit

den Klärtemperaturen, aber die hohe Mesophasenstabilität des Esters **S10a** lässt sich nicht auf Basis der Flory-Huggins-Parameter erklären, da $\chi(\mathbf{S10a})$ kleiner als $\chi(\mathbf{M1a}_{13})$ ist. Die Ursache für diese Abweichung von der qualitativen Korrelation der Flory-Huggins-Parameter mit den Klärtemperaturen liegt in der Annahme, dass die einzelnen Mesogene am Klärpunkt in der isotropen Phase eine Einheit bilden. Dies trifft jedoch nur auf den Ester **S10a** mit der kovalenten Verknüpfung aller Bestandteile zu, während sich bei den Supermesogenen **M1a**₁₃ und in der Mischung **M1aE**₁₃ mit dem Methylester **28aE** beim Übergang in die isotrope Phase nicht mehr alle Gäste in den Kavitäten des Wirts **S8** befinden. Da am Klärpunkt die Bedingung $\Delta H_{\text{mix}} = T_{\text{Cl}} \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ erfüllt sein muss und für die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Mesophasen von **S10a**, **M1a**₁₃ und **M1aE**₁₃ ähnliche Werte erwartet werden können, muss die große Differenz der Klärtemperaturen in unterschiedlichen Werten der Mischungsentropie ΔS_{mix} begründet liegen. In der Mischung **M1aE**₁₃ besteht keine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Wirt **S8** und den Gastmolekülen **28aE**. Diese verlassen daher spätestens oberhalb des Klärpunkts von 73.0 °C die Kavitäten und diffundieren in die Kettenbereiche des Wirts.^[242] Folglich kommt es zu einem starken Anstieg von ΔS_{mix} und einer entsprechenden Destabilisierung der Mesophase. Bei den Supermesogenen **M1a**₁₃ hingegen führt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einer stärkeren Bindung der Gäste **28a** an den Wirt, wobei knapp unterhalb des Klärpunkts nur 9% der Gastmoleküle in ungebundener Form als Säuremonomer vorliegen. Selbst in der isotropen Phase bleiben die Wasserstoffbrücken und die kolumnaren Aggregate teilweise erhalten, so dass ΔS_{mix} im Vergleich zur Mischung **M1aE**₁₃ in geringerem Maße zunimmt und sich die Klärtemperatur dementsprechend um 63 °C erhöht. Im Fall des Esters **S10a** sind die Arylcarboxyeinheiten als Pseudogäste kovalent gebunden, wodurch sie die Kavitäten nicht verlassen können und sich auch beim Übergang in die isotrope Phase in diesen befinden. Dies hat einen weiteren Anstieg der Klärtemperatur um 115 °C zur Folge. Die Mesophasenstabilität hängt also in starkem Maße von der Art der Bindung der Gäste in den Kavitäten an den Wirt ab. Der im Vergleich zu **S10a** deutlich niedrigere Klärpunkt der reinen Wirtverbindung **S8** beruht dagegen auf dem Zerfall der verzahnten Dimere und der damit verbundenen stärkeren Entropiezunahme.

Weitere Erkenntnisse über die Auswirkungen der unterschiedlichen Bindungsarten der Arylcarboxygruppen auf die kolumnaren Packungen wurden mittels ¹³C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur anhand der rechtwinkligen Mesophase des Esters **S10b** und der kristallinen Phase der Supermesogene **M1b**₁₃ erhalten (Abbildung 117). In den Spektren beider Strukturen sind alle Signale, die den Oligo(phenylenvinyl)-Armen zugeordnet werden können, sehr breit. Dies ist beispielsweise für die tertiären C-Atome der Kopfgruppen (gelb hinterlegt) gut zu erkennen und deutet auf eine konformative Unordnung der Mesogene selbst im kristallinen Zustand von **M1b**₁₃ hin. Bei Verbindung **S10b** sind die Signale für den Esterarm (C=O (orange), C_t (violett), 2x OC_q (grün)) und für die OCH₂-Gruppen ebenfalls relativ breit, was eine geringe Ordnung auch in diesen Molekülabschnitten anzeigt. Im Gegensatz dazu sind für die Supermesogene **M1b**₁₃ (blaues Spektrum) im aromatischen Bereich sechs Signale mit deutlich geringerer Halbwertsbreite zu beobachten, welche alle von den Benzoesäure-Gästen

herrühren (C=O (orange), 2x OC_q und C_q (grün), 2x C_t (hellblau) für drei C-Atome). Um die Intensität der quartären C-Atome zu verringern und diese von den tertiären C-Atomen unterscheiden zu können, wurde ein Spektrum mit kürzerer Kontaktzeit (schwarzes Spektrum) aufgenommen. Dieses belegt eindeutig, dass die grün hinterlegten Signale von quartären C-Atomen (C_q) stammen. Das Signal bei ca. 150 ppm gehört zu den *ortho*-C-Atomen der Pyridylringe des Wirts (violett) und ist dementsprechend breit. Neben weiteren breiten Signalen der Oligo(phenylenvinyl)-Arme treten nur noch die beiden Signale bei 111.6 und 126.9 ppm für die aromatischen CH-Einheiten der Gäste (hellblau) sowie relativ definierte Signale der OCH₂-Gruppen auf. Die schmalbandigen Signale der Gastmoleküle lassen darauf schließen, dass sie sich in einer besser definierten Umgebung als die Oligo(phenylenvinyl)-Arme befinden. Durch ihre nicht-kovalente Bindung können die Benzoesäure-Gäste in den Kavitäten offenbar unabhängig vom ungeordneten Molekülgerüst des Wirts packen, während in der Raumtemperaturphase des Esters **S10b** beide Systeme zusammen gehören.

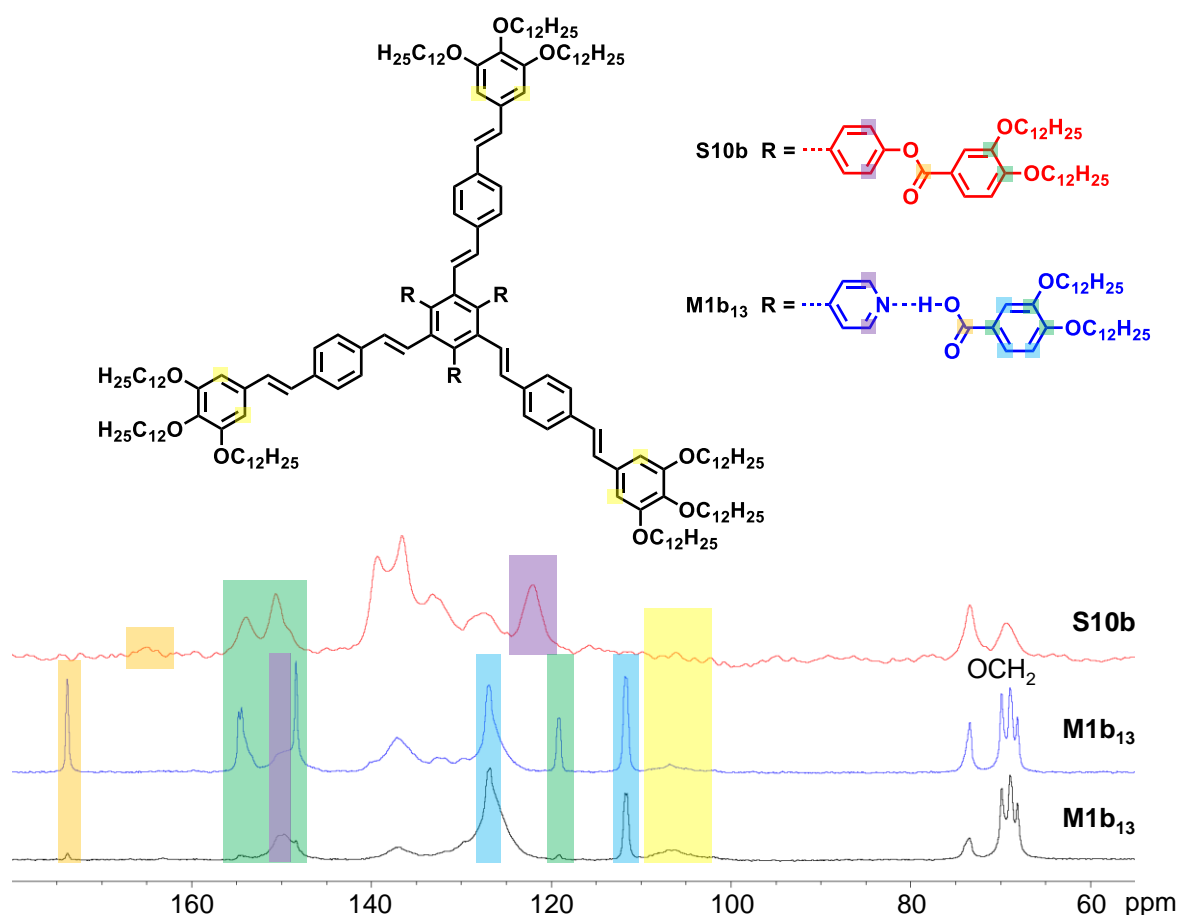


Abbildung 117. ¹³C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren des Esters **S10b** und der Supermesogene **M1b₁₃** bei Raumtemperatur. Von **M1b₁₃** wurden zur Unterscheidung der quartären von den tertiären ¹³C-Signalen Spektren mit langer (blau) und mit kurzer (schwarz) Kontaktzeit aufgenommen.

Der Vergleich beider Verbindungsklassen zeigt folglich, dass die Klärtemperaturen der Sternmesogene über die Bindungsart zwischen den Arylcarboxygruppen in den Kavitäten und dem Wirt entscheidend beeinflusst werden. Daher bietet die Strategie, nur den Bindungsmodus der Gäste zu variieren, einen Ansatz zur gezielten Senkung der Klärpunkte großer Mesogene,

die häufig erst bei sehr hohen Temperaturen unter Zersetzung in die isotrope Phase übergehen.^[39,95] Dies ist vor allem bei der Orientierung kolumnarer Phasen in dünnen Filmen für optische und elektronische Anwendungen von großer Bedeutung, da hierzu oftmals der Übergang aus der isotropen Phase in die LC-Phase genutzt und das Material anschließend knapp unterhalb des Klärpunkts getempert wird.^[248,249]

6.4.4.5 Sternmesogen S11 mit zwei Wiederholungseinheiten je Oligo(phenylenvinyl)-Arm und seine Wirt-Gast-Systeme

Im Vergleich zum Endorezeptor **S8** sind die Oligo(phenylenvinyl)-Arme in der Sternverbindung **S11** um eine weitere stilbenoide Wiederholungseinheit verlängert (Abbildung 118). Hierdurch werden entsprechend größere Kavitäten erzeugt, was eine Einlagerung größerer Gäste erlauben sollte. Insbesondere Chromophore, welche für organisch-elektronische Anwendungen eine Rolle spielen könnten, sind in diesem Zusammenhang interessant. Neben der Reinsubstanz der Verbindung **S11** wurden daher auch Mischungen mit dem Triphenylenderivat **30**^[100,250] sowie dem Anthracen **31**^[101] eingehend auf ihre mesomorphen Eigenschaften untersucht (Tabelle 27).^[251-253] Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

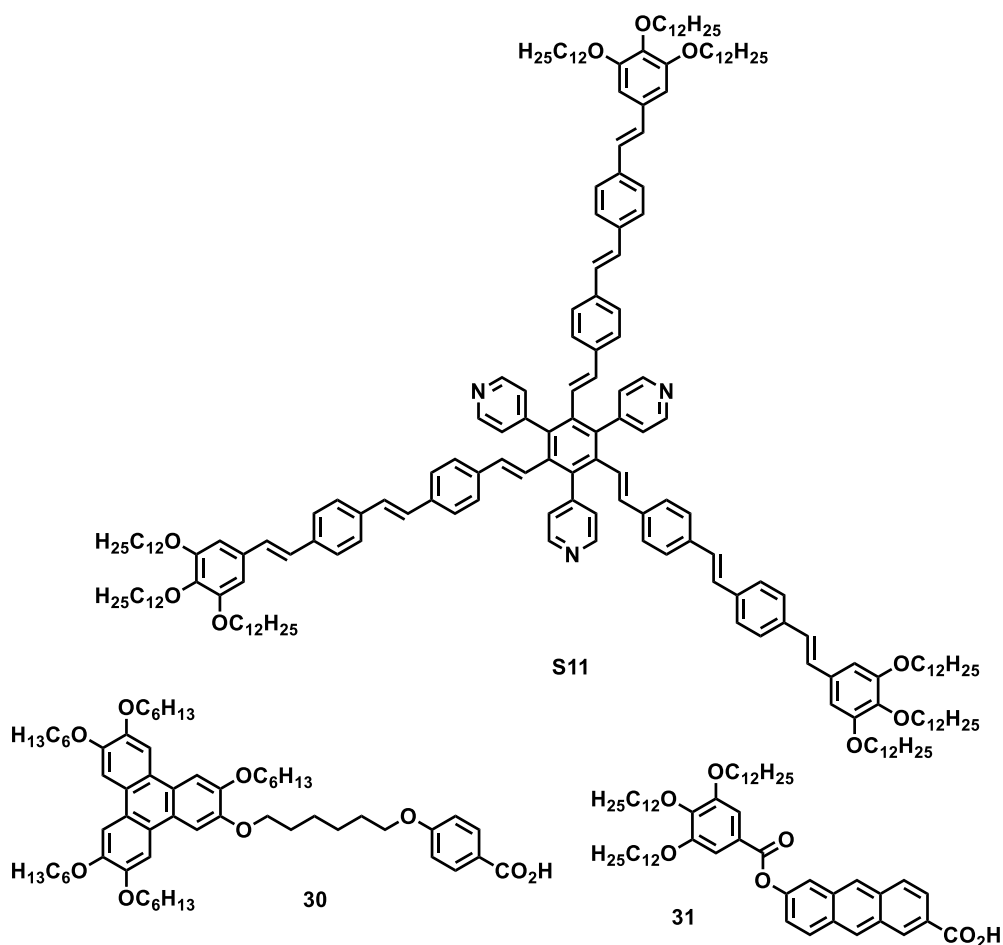


Abbildung 118. Strukturen der Sternverbindung **S11** sowie der Gastmoleküle **30** und **31**.

Tabelle 27. Untersuchte Mischungen der Sternverbindung **S11** mit den Gästen **30** und **31**.

Mischungsnummer	Gast	Mischungsverhältnis n(S11) : n(Gast)
M6₁₁	30	1 : 1
M6₁₃	30	1 : 3
M7₁₁	31	1 : 1
M7₁₃	31	1 : 3

Tabelle 28. Thermotrope Eigenschaften der Sternverbindung **S11** sowie der Mischungen **M6** mit dem Triphenylenderivat **30** und der Mischungen **M7** mit der Anthracencarbonsäure **31**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S11	g(Col _{or}) 153.0 (T _g) Col _h 194.3 / 9.6 I I 192.4 / 9.8 Col _h 127.6 (T _g) g(Col _{or})
M6₁₁	Col _h 134.5, (142.4) ^[b] / 0.8 I I 139.6, (130.9) ^[b] / 2.0 Col _h
M6₁₃	Col _h 74.8, (85.6) ^[b] / 0.8 I I 77.4, (71.8) ^[b] / 0.7 Col _h
30	Cr 57 I ^[c]
M7₁₁	g(Col _h) 100.7 (T _g) Col _h 203.4 / 12.0 I I 202.6 / 12.2 Col _h 76.4 (T _g) g(Col _h)
M7₁₃	g(Col _{ob}) 86.9 (T _g) Col _h 187.2, (192.0) ^[b] / 2.5 I I 189.5 / 23.7 Col _h 54.0 (T _g) g(Col _{ob}) Cr(Col) ^[d] 86.0 / 154.3 Col _h ^[e]
31 ^[101]	Col (<i>P1n1</i>) 120-130 Col _{or} 152.9 I

[a] Cr: Kristall, g: Glaszustand, Col(*P1n1*): kolumnar monokline Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_{ob}: kolumnar oblique Phase, Col_{or}: kolumnar orthorhombische Phase, I: isotrope Phase, T_g: Glas temperatur. [b] breiter Übergang, Werte für Peakmaximum in Klammern angegeben. [c] im Polarisationsmikroskop ermittelt. [d] weichkristalliner Zustand. [e] Werte für erstes Heizen der weichen kristallinen Phase nach mehrtägigen Messungen unter ¹³C-CP/MAS-NMR-Bedingungen.

Für die Sternverbindung **S11** werden unter dem Polarisationsmikroskop nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase neben Mosaiktexturen überwiegend pseudofokal-konische Texturen beobachtet (Abbildung 119A). Aus der Farbfolge, die sich bei Einführung des λ-Kompensators sowie eines UV-Filters in den Strahlengang ergibt, ist dabei auf die Bildung einer optisch negativen kolumnaren Mesophase zu schließen (Abbildung 119B).

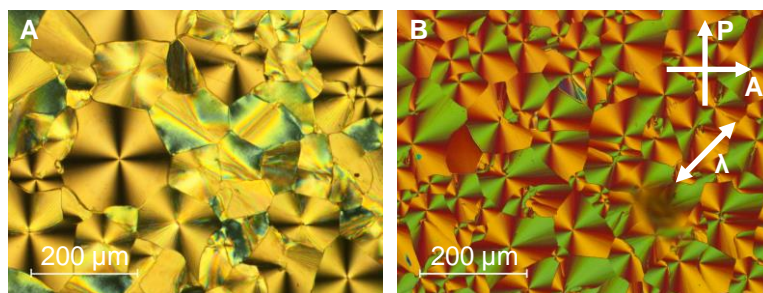


Abbildung 119. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Sternverbindung **S11** A) bei 116,8 °C und B) bei 184,9 °C mit λ -Kompensator. Während der Aufnahmen befand sich ein UV-Filter im Strahlengang.

In den DSC-Kurven der Verbindung **S11** sind sowohl im Heiz- als auch im Kühlvorgang zwei Phasenumwandlungen zu erkennen (Abbildung 120). Die definierten Übergänge am Klärpunkt mit einer kleinen Hysterese von 1,9 °C sind weisen auf die Bildung einer flüssigkristallinen Phase hin, wobei die Übergangsenthalpien von 9,6 kJ/mol bzw. 9,8 kJ/mol typisch für solche großen Moleküle sind (Tabelle 28). Die LC-Phase besitzt im Vergleich zur Mesophase der kleineren Sternverbindung **S8** eine über 55 °C höhere Klärtemperatur, was sich durch die Verlängerung der Oligo(phenylvinyl)-Arme um eine Wiederholungseinheit begründen lässt.^[99,174,220] Dadurch werden die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie die Nanosegregation zwischen den terminalen Dodecyloxyketten und dem aromatischen Kern verstärkt. Die Übergänge zwischen der Hoch- und der Niedertemperaturphase belegen zusammen mit dem Verlust der Scherbarkeit nach dem Abkühlen ein glasartiges Erstarren der Substanz.

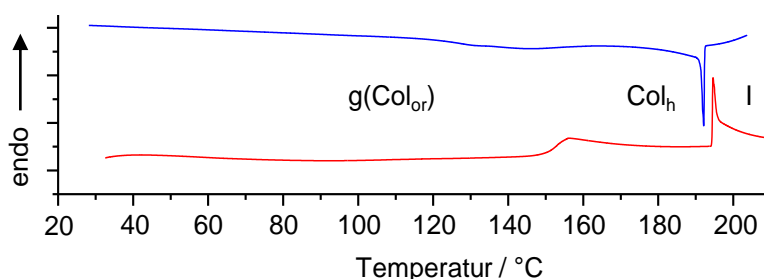


Abbildung 120. DSC-Kurven der Sternverbindung **S11** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Durch Röntgenbeugung an einer mittels Extrusion orientierten Faser konnten die Strukturen beider Mesophasen der Sternverbindung **S11** bestimmt werden. Das WAXS-Diffraktogramm der Niedertemperaturphase weist neben dem breiten Halo für den mittleren Abstand der ungeordneten Alkylketten keine weiteren Reflexe auf (Abbildung 121A). Diese Merkmale sowie das Ausbleiben weiterer Reflexe bei mittleren Winkeln bestätigen, dass die Substanz beim Abkühlen nicht kristallisiert, sondern glasartig erstarrt. Im MAXS-Beugungsbild lassen sich die äquatorialen Reflexe zusammen mit dem meridionalen Reflex eindeutig einer orthorhombischen Elementarzelle zuordnen, welche großenteils zwei Kolumnen enthalten muss (Abbildung 121B, C, Tabelle 29). Die vier definierten Signale entlang des Meridians, auch mittels eines χ -scans verdeutlicht, können dabei entsprechend als 112-Reflex indiziert werden (Abbildung 121D). Sie legen den c -Parameter von 47,2 Å fest und deuten auf eine ausgeprägte

Korrelation in Kolumnenrichtung hin. Gleichzeitig lässt das Ausbleiben des 001-Reflexes auf eine Innenzentrierung der Zelle schließen. Die große intrakolumnare Periodizität kann nur durch eine helikale Packung der Mesogene erklärt werden. In einer Elementarzelle der orthorhombischen Phase von **S11** befinden sich gemäß der in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Gleichungen bei einer Dichte von 0.95 g/cm^3 52 Moleküle (Tabelle 29). Damit die 26 Moleküle jeder Kolumne in einer Höhe von 47.2 \AA Platz finden, müssen sie analog zu **S8** sich verzahnende Dimere bilden, welche in einem Abstand von $47.2 \text{ \AA}/13 = 3.6 \text{ \AA}$ in einer Doppelhelix entlang der Kolumnenachse stapeln. Für eine solche Doppelhelix in einem innenzentrierten Gitter sind neben dem Strukturfaktor auch die intensivitätsstärksten Reflexe auf der Schichtlinie der $hk2$ -Ebenen zu erwarten.

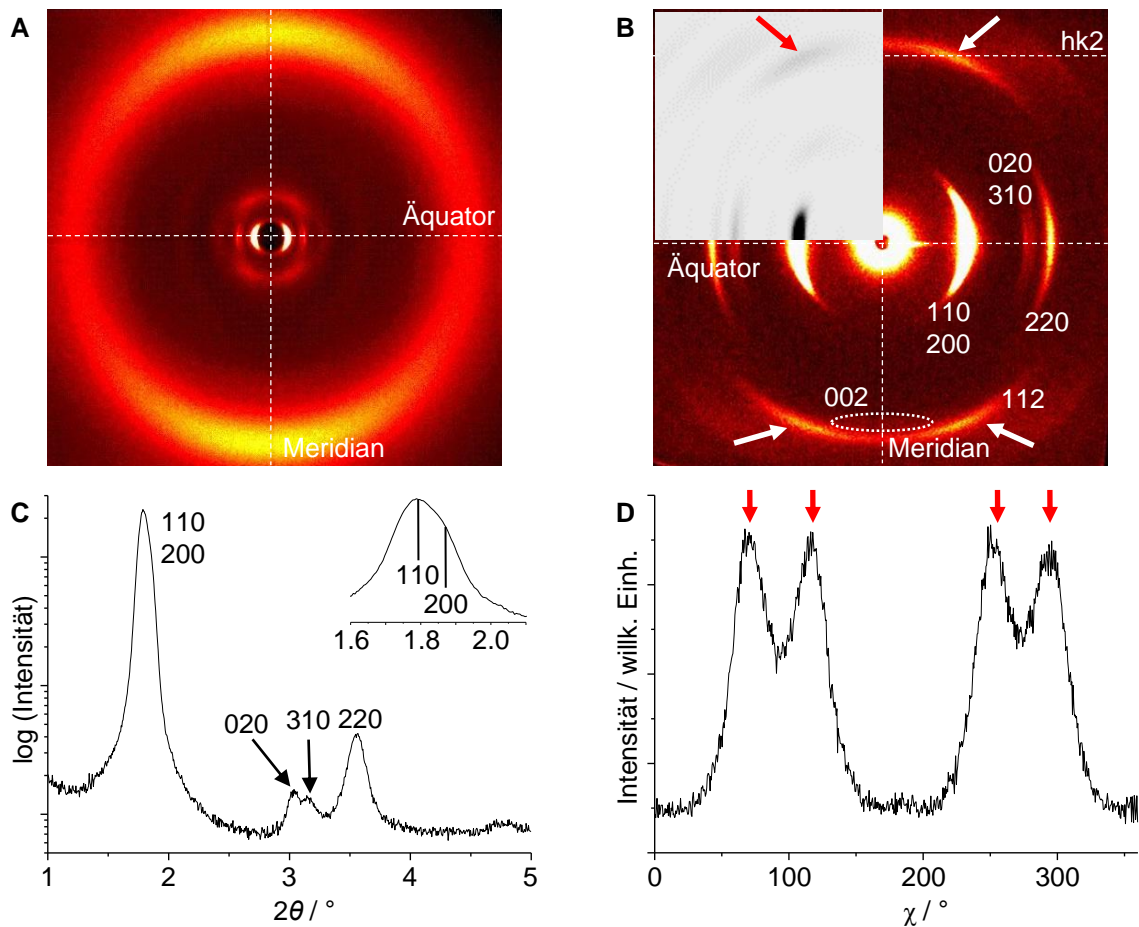


Abbildung 121. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphase der Sternverbindung **S11**. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. B) MAXS-Diffraktogramm (67 cm) bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Einschub: Simulation des Röntgendiffraktogramms (*Clearer*) auf Basis des Modells aus Abbildung 122A. C) Integration des MAXS-Diffraktogramms entlang des Äquators. D) χ -Scan über die vier 112-Reflexe im Bereich $2\theta = 3.8\text{-}4.5^\circ$.

Tabelle 29. Zellparameter der Mesophasen der Sternverbindung **S11** sowie der Mischungen **M6** und **M7**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	a (Col _h) bzw. a, b (Col _{or} , Col _{ob}) [Å]	d_{halo} [Å]	h [Å] ^[b,c]	Z ^[a]	ρ [g/cm ³] ^[b,c]
S11	g(Col _{or}) (75)	95.5, 58.2	4.6	$c = 47.2$ Å	52	0.95
	Col _h (180)	55.1	4.5	3.8	2	0.95
M6₁₁	Col _h (25)	60.1	4.5	4.1	2	1.00
M6₁₃	Col _h (25)	59.5	4.5	6.2	2	1.00
M7₁₁	g(Col _h) (25)	61.2	4.5	$c = 51.2$ Å	26	0.98
	Col _h (180)	56.1	4.8	4.8	2	0.97
M7₁₃	g(Col _{ob}) (25)	54.6, 46.9, $\gamma = 105.9$ ^[d]	4.6	3.8	1	0.99
	Col _h (171)	56.2	4.9	3.5	1	0.97
	Cr(Col _x) (25)	60.0, 58.2, $\gamma = 120.0$ ^[d]	-	-	-	-

[a] Cr: weichkristalliner Zustand, g: Glaszustand, Col_x: unbestimmte kolumnare Phase, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_{ob}: kolumnar oblique Phase, Col_{or}: kolumnar orthorhombische Phase. Für die Übersicht über die d - sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 59 - Tabelle 63. [b] h : Höhe eines Abschnitts, der von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. [c] Der c -Parameter der orthorhombischen Phase von Verbindung **S11** ergibt sich aus der Indexierung der äquatorialen und meridionalen Reflexe. Für die Niedertemperaturphase von **M7₁₁** wurde der c -Parameter gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) ermittelt. Aus den Röntgendaten wurde in diesen Fällen auch die Dichte der Mesophasen berechnet. Für die anderen Phasen wurde die jeweilige Dichte angenommen. [d] Zusätzlich ist der Winkel γ der obliquen Zelle angegeben.

Basierend auf den aus den Röntgenergebnissen ermittelten Parametern wurde mithilfe von *Materials Studio* ein Modell der orthorhombischen Phase erstellt. Hierzu wurden die benachbarten Dimere einer Kolumne mit einer Rotation von jeweils $360^\circ/13 = 27.7^\circ$ um die Kolumnenachse in einem Abstand von 3.6 Å angeordnet. Um der Innenzentrierung gerecht zu werden, wurde die zweite Kolumne bezüglich der ersten um $a/2$, $b/2$ und $c/2$ versetzt. Eine mittels Kraftfeldrechnungen (COMPASS) geometrioptimierte Elementarzelle ist in Abbildung 122 dargestellt. Die anschließende Simulation des Röntgendiffraktogramms mit *Clearer*^[134] stimmt sehr gut mit dem experimentellen Beugungsbild überein und verifiziert somit das Modell der gegeneinander verschobenen Doppelhelices (Abbildung 106B, Einschub). In diesen wird durch die Dimerbildung jeweils einer der drei Freiräume zwischen den Oligo(phenylenvinyl)-Armen kompensiert, wobei gleichzeitig die antiparallele Anordnung der Dipolmomente der beteiligten Pyridylringe zur Phasenstabilisierung beiträgt. Die helikale Stapelung entlang der Kolumnen ermöglicht die Realisierung einer optimal dichten Packung. Desweiteren ist die gegenseitige Durchdringung der Dodecyloxyketten verschiedener Kolumnen sowie ihre partielle Einlagerung in verbleibende Freiräume zwischen den Armen deutlich zu erkennen.

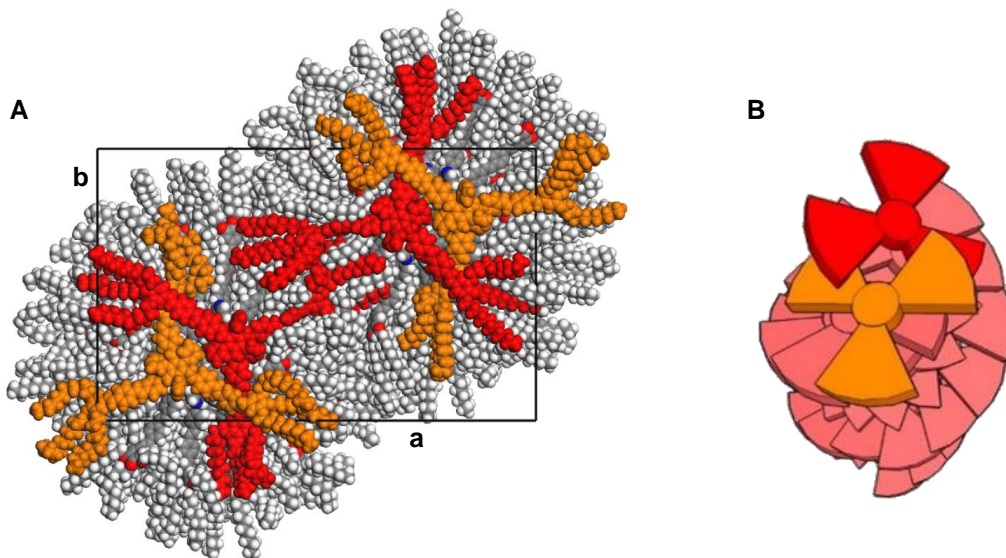


Abbildung 122. A) Mithilfe von *Materials Studio* erstelltes Modell einer Elementarzelle der orthorhombischen Niedertemperaturphase von **S11** in der Ansicht in Kolumnenrichtung. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem Kraftfeld COMPASS durchgeführt. Zur Verdeutlichung der Struktur sind die obersten Dimere beider Kolumnen farblich abgesetzt. B) Schematische Darstellung einer doppelhelikalen Kolumne.

Im MAXS-Diffraktogramm der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase können Reflexe ausschließlich in äquatorialer Richtung beobachtet werden (Abbildung 123A). Das reziproke Abstandsverhältnis beträgt dabei $1 : \sqrt{3} : 2$ und offenbart die hexagonale Ordnung der Kolumnen (Abbildung 123B). Meridionale Reflexe sind im Gegensatz zur orthorhombischen Niedertemperaturphase nicht mehr vorhanden, was die Aufhebung der Korrelation entlang der Kolumnen infolge der Phasenumwandlung belegt. Jedoch erweitert sich die Höhe eines Kolumnenabschnitts, der bei einer Dichte von 0.95 g/cm^3 von zwei Molekülen gefüllt wird, nur geringfügig auf 3.8 \AA . Die kolumnaren Untereinheiten bestehen demnach weiterhin aus dimeren Aggregaten der Mesogene, allerdings ohne eine ersichtliche helikale Korrelation (Tabelle 29).

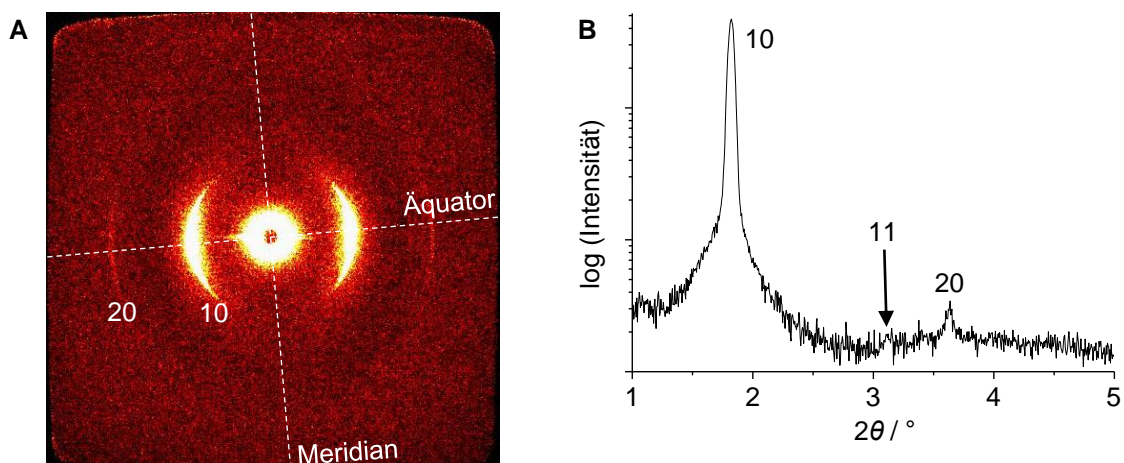


Abbildung 123. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Hochtemperaturphase des Sternmesogens **S11** bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$. A) MAXS-Diffraktogramm (67 cm). B) Integration des MAXS-Diffraktogramms entlang des Äquators.

In den Mischungen **M6₁₁** und **M6₁₃** aus dem Sternmesogen **S11** und dem Triphenylenderivat **30**, das über einen Alkyl linker eine Benzoesäuregruppe als Wasserstoffbrückendonator trägt, führt die Erhöhung des Gastanteils gemäß DSC-Studien zu niedrigeren Klärtemperaturen (Tabelle 28). Dies zeigt sich auch bei einer Kontaktprobe beider Substanzen unter dem Polarisationsmikroskop, bei welcher im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Mischungen **M1a** offenbar kein Mischungsverhältnis zur einer Stabilisierung der Mesophase des reinen Wirt führt (Abbildung 124). Das kontinuierliche Verschwinden der Textur von links nach rechts bei steigender Temperatur spiegelt die Zunahme der Stabilität bei einem sinkenden Anteil an **30** wider, bis zuletzt der reine Wirt **S11** in die isotrope Phase übergeht. Darüber hinaus ist anhand des isotropen Erscheinungsbilds, das selbst bei tiefen Temperaturen über einen weiten Bereich zwischen beiden Substanzen vorhanden ist, eine relativ große Mischungslücke zu erkennen.

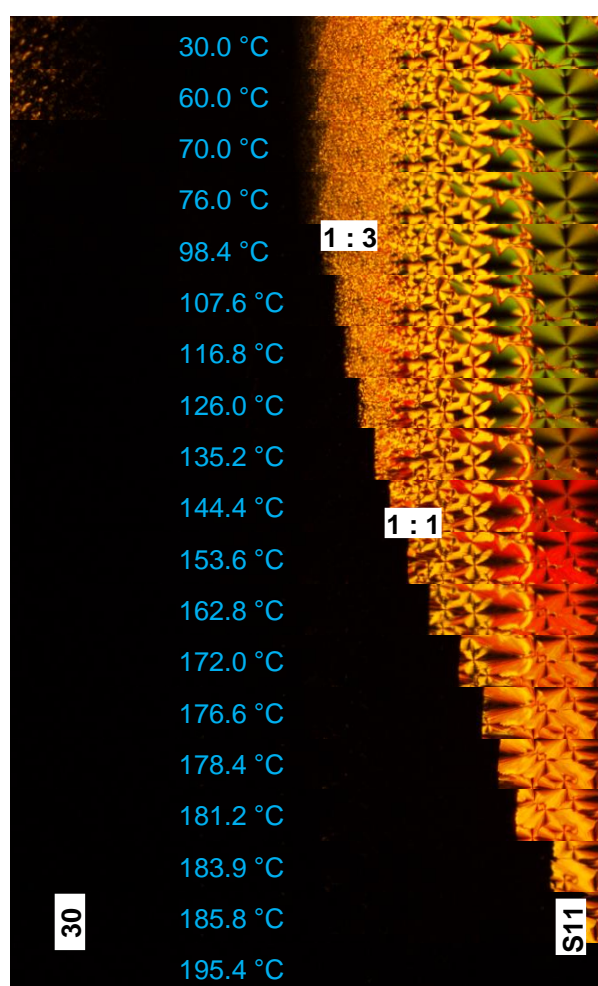


Abbildung 124. Kontaktprobe des Sternmesogens **S11** mit dem Triphenylenderivat **30** bei steigender Temperatur. Die Markierungen geben die Klärpunkte der separat präparierten, definierten Mischungen an. Die Mesophase des Wirts ist demnach am stabilsten.

Bei polarisationsmikroskopischen Studien der 1:1-Mischung **M6₁₁** werden nach dem Abkühlen aus der Schmelze für kolumnare Phasen typische Mosaiktexturen und pseudofokal-konische Texturen beobachtet (Abbildung 125A). Diese sind allerdings inhomogen und enthalten auch dunklere Bereiche, welche auf eine Anreicherung bzw. Segregation der Triphenylene hindeuten. Durch Scheren der Proben kann die makroskopische Separation sogar verstärkt werden.

Nach Einführung des λ -Kompensators erscheinen Teilbereiche gelb (Abbildung 125B), da die großen Brechungsindices des λ -Kompensators und der Probe orthogonal zueinander liegen. Die Drehung des Probenisches um 90° führt hier dementsprechend zur Parallelität der großen Brechungsindices und die Probe erscheint nun blau (Abbildung 125C), d.h. es liegt eine optisch negative Mesophase vor. Bei dieser handelt es sich vermutlich um die kolumnare Phase von **S11**. Die Farbe der violetten Bereiche hingegen bleibt unabhängig vom Drehwinkel bestehen, was sich durch die isotrope Phase von **30** erklären lässt. Für die 1:3-Mischung tritt ebenfalls eine Entmischung ein. Diese Segregationstendenz beider Mischungskomponenten macht die niedrigen Klärpunkte verständlich.

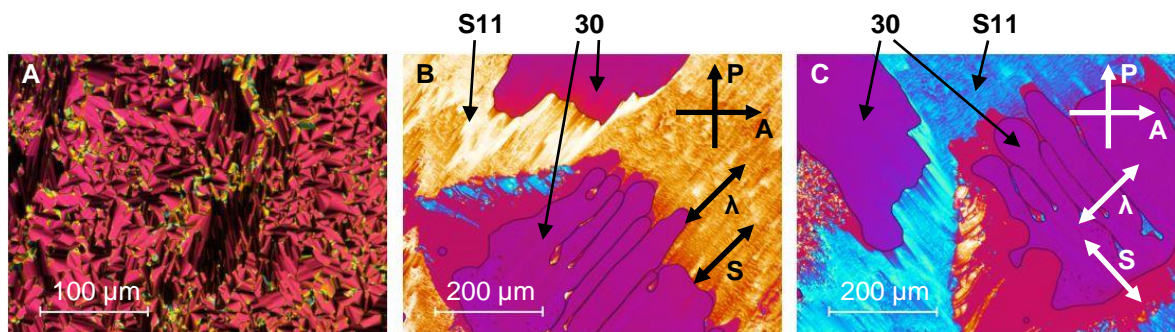


Abbildung 125. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von **M6₁₁** bei 135 °C. A) Textur vor dem Scheren. B, C) Aufnahmen nach dem Scheren und Einführung des λ -Kompensators. Nach dem Scheren ist die Separation beider Komponenten klar zu erkennen.

Zur genaueren Analyse wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 126). Wie bereits im Fall der Supermesogene der Mischung **M1a₁₃** (vgl. Abbildung 111) treten im Bereich zwischen 1680 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} mehrere breite Carbonylbanden zum Vorschein. Allerdings ist es nun zu einer Überlagerung mit einer zusätzlichen Absorptionsbande, welche ein intensitätsstarkes Maximum bei 1686 cm^{-1} besitzt. Diese Bande weist auf die Selbstassoziation der Carbonsäure **30** in cyclischen Dimeren oder über laterale Wasserstoffbrücken hin.^[100,254,243] Demnach werden nicht alle Gäste über Wasserstoffbrücken von den Pyridinringen des Wirts **S11** gebunden. Stattdessen liegt ein Großteil der Gastmoleküle als Säuredimere vor, was in Einklang mit der bei der Polarisationsmikroskopie beobachteten Phasenseparation ist. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Carbonylbande der Säuredimere zu etwas größeren Wellenzahlen, da die Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindung geringer wird. Während die Intensität dieser Bande bei Erhöhung der Temperatur abnimmt, kommt eine neue Bande mit einem Maximum bei 1726 cm^{-1} zum Vorschein, welche dem zunehmenden Anteil an freier Säure zugeordnet werden kann.^[243]

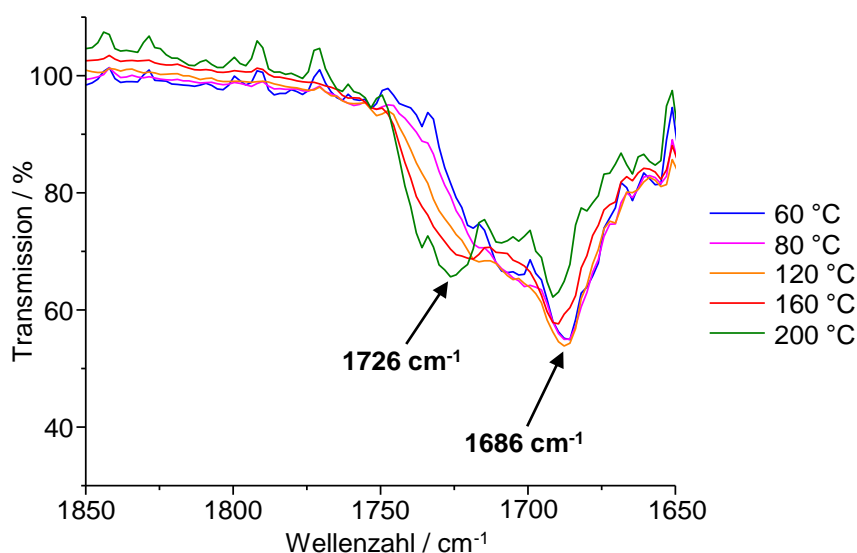


Abbildung 126. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der Mischung **M613** im Bereich der Carbonylschwingungen.

Die Röntgendiffraktogramme beider Mischungen weisen neben äquatorialen Reflexen für die zweidimensionale Ordnung ein diffuses ringförmiges Signal auf (Abbildung 127A, C). Durch Integration entlang des Äquators kann für beide Mischungen eine hexagonale Phase bestimmt werden, wobei im Fall von **M611** der 10-Reflex eine Schulter aufgrund der Überlagerung mit einem isotropen Signal besitzt, welches vermutlich auf ein vorheriges Heizen bis knapp unterhalb des Klärpunkts zurückzuführen ist (Abbildung 127B, D, Tabelle 29). Bei einer Dichte von 1.00 g/cm^3 nehmen zwei Wirtmoleküle zusammen mit der Anzahl von Gästen, welche der jeweiligen Stöchiometrie entspricht, eine Höhe von 4.1 \AA (**M611**, zwei Gäste) bzw. 6.2 \AA (**M613**, sechs Gäste) ein (Tabelle 29). Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der aromatischen Kerne kann demnach keine coplanare Stapelung der Mesogene vorliegen, was auf den Erhalt der Dimerstruktur des Wirts **S11** schließen lässt. Folglich können nicht alle Gäste in die Kavitäten eingelagert sein, da eine Kavität zur Dimerbildung benötigt wird. Da beide Mischungen im Gegensatz zur reinen Wirtverbindung **S11** keine orthorhombische Phase bilden, kann jedoch auch eine vollständige Separation von Wirt- und Gastkomponenten ausgeschlossen werden. Somit werden die Ergebnisse der IR-Spektroskopie bestätigt, bei der eine partielle Anbindung der Triphenylengäste **30** an die Wirtverbindung **S11** über Wasserstoffbrücken festgestellt wurde. Der nicht gebundene Anteil kann dagegen Säuredimere bilden, welche als makroskopische Phase separieren. In beiden Diffraktogrammen deutet das ringförmige Signal auf eine isotrope Verteilung der Säuredimere in dieser separierten Phase hin, wobei das Signal im Fall der 1:1-Mischung **M611** aufgrund des geringeren Gastanteils weniger intensiv ist. Die Ordnung in der Mesophase der 1:1-Mischung **M611** ist höher als für die 1:3-Mischung **M613**, d.h. die zweidimensionale Ordnung wird weniger stark durch die isotrop verteilten Gäste gestört.

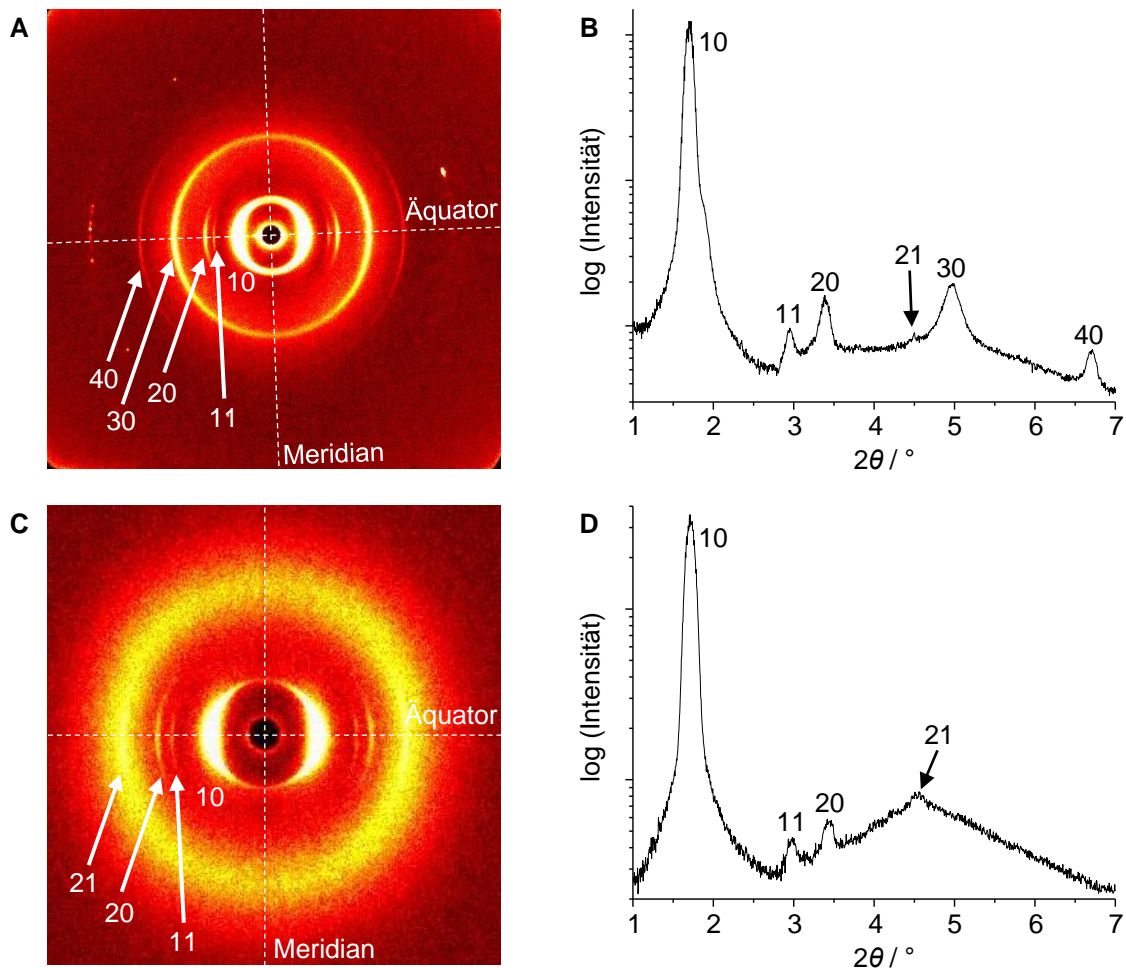


Abbildung 127. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Mischungen **M6** bei 25 °C. A) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) von **M6₁₁** und B) dessen Integration entlang des Äquators. C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) von **M6₁₃** und D) dessen Integration entlang des Äquators.

Die Struktur des CPK-Modells eines 1:3-Komplexes mit Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridylringen und den Carboxylgruppen der Gäste erscheint zunächst plausibel, falls alle Mesogene in einer Kolumne coplanar stapeln (Abbildung 128). Allerdings kann man gut erkennen, dass die aromatischen Triphenyleinheiten (orange) sich dabei im Bereich der aliphatischen Ketten des Wirts befinden. Dies führt beispielsweise bei Rotationsbewegungen zu Problemen bezüglich der Nanosegregation und erklärt die in der Realität auftretende partielle Phasenseparation. Ein Ansatz zur Bestätigung dieser Hypothese ist die Verwendung längerer Alkylketten als Linker, da hierbei die Segregation der unterschiedlichen Kerneinheiten in separaten Kolumnen denkbar ist. Solche Strukturen und die damit einhergehende Bildung von Untergittern wurden bereits für 1:3-Komplexe von **30** sowie analogen Triphenylenderivaten, die sich nur in der Länge des Alkyl-Linkers unterscheiden, mit einem 1,3,5-Tris(triazolyl)-triazinkern als *exo*-Rezeptor beobachtet und sind für einen ambipolaren Ladungstransport interessant.^[100] Die Stapelung in separaten Kolumnen ist ebenfalls bei flüssigkristallinen Verbindungen, in denen alkyloxysubstituierte Triphenylene kovalent über ausreichend flexible Alkyllinker mit 1,3,5-Tris(triazolyl)triazin- oder 1,3,5-Tris(triazolyl)benzolkernen verknüpft sind, bekannt.^[255,256]

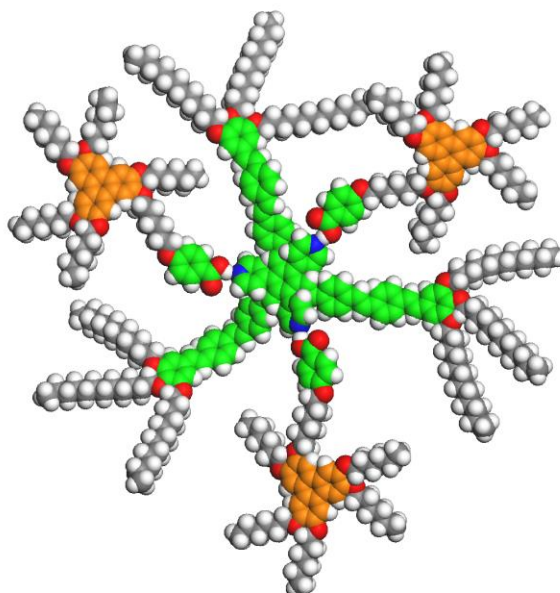


Abbildung 128. CPK-Modell eines 1:3-Komplexes, welcher der Stöchiometrie der Mischung **M6₁₃** entspricht. Die Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie und der Röntgenbeugung zeigen allerdings, dass die Säuremoleküle nur teilweise über Wasserstoffbrücken an das Wirtmolekül gebunden sind.

Die Voraussetzungen für eine effiziente Nanosegregation lassen sich prinzipiell jedoch auch durch die Variation der Größe oder der Molekülform der säurefunktionalisierten Gäste herbeiführen. Das Anthracenderivat **31** besitzt keine diskotische, sondern eher eine längliche Gestalt (Abbildung 118). In supramolekularen Wirt-Gast-Komplexen mit der Sternverbindung **S11** sind daher aromatische und aliphatische Bestandteile, im Gegensatz zu den Komplexen mit dem Triphenylenderivat **30**, räumlich voneinander getrennt. Das Mischungsverhalten mit dem Sternmesogen **S11** wurde wiederum zunächst anhand einer Kontaktprobe unter dem Polarisationsmikroskop studiert (Abbildung 129). Die Aufnahmen zeigen unterhalb von ca. 135 °C vollständig doppelbrechende Texturen, die nahelegen, dass die beiden Materialien in jedem Verhältnis mischbar sind und in ihren Mischungen ebenfalls kolumnare Mesophasen bilden. Als weiterer Unterschied zu den Mischungen mit dem Triphenylen **30** kann hier eine Mesophasenstabilisierung bei Molenbrüchen des Anthracengasts $x(\mathbf{31})$ von ungefähr 0.45-0.75 festgestellt werden, obwohl der reine Gast eine um 41.4 °C niedrigere Klärtemperatur als die Wirtverbindung **S11** besitzt.^[101] Die Position der jeweiligen Zusammensetzung wurde mittels der Klärpunkte der definierten Mischungen **M7₁₁** und **M7₁₃**, welche anschließend ebenfalls präpariert und untersucht wurden, abgeschätzt. Demnach wird die Mischung mit der größten Mesophasenstabilität wie bereits bei den Wirt-Gast-Systemen des Endorezeptors **S8** mit dem Benzoesäurederivat **28a** zwischen einer 1:1- und einer 1:2-Stöchiometrie gebildet. Die Beobachtungen lassen folglich auf ein ähnliches Phasenverhalten mit analogen Eigenschaften des Wirts **S11** als Endorezeptor schließen. Die Anthracengäste können in den freien Kavitäten der dimeren Aggregate aufgenommen und über Wasserstoffbrücken gebunden werden. In der 1:1-Mischung sind die Kavitäten teilweise gefüllt, wobei die helikale Dimerstruktur des Wirts grundsätzlich erhalten bleibt. Die zusätzlichen Gastmoleküle vergrößern dabei die van-der-Waals-Wechselwirkungen, weshalb auch die Klärtemperatur steigt. Theoretisch wird das Maximum der

Klärtemperatur für den 1:2-Komplex erwartet, da dann alle Kavitäten gefüllt sind. Gemäß Gl. 6.3 (vgl. Abschnitt 6.4.4.3) sollte der Klärpunkt des reinen 1:2-Komplexes bei 212 °C liegen. Da beim Mischen der Komponenten in Lösung die 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe jedoch in einer statistischen Verteilung gebildet werden, erhöht sich mit größer werdendem Molenbruch des Gasts $x(\mathbf{31})$ der Anteil der 1:3-Komplexe, die keine Dimere mehr bilden können. Bedingt durch ihre strukturelle Ähnlichkeit sind sie vollständig mit der helikalen Dimerphase mischbar und destabilisieren diese. In der Kontaktprobe liegen bei $x(\mathbf{31}) = 0.67$ offenbar ebenfalls nicht ausschließlich 1:2-Komplexe vor. Für die Mesophasenstabilität ergibt sich daher das zu beobachtende Maximum bei einem Molenbruch $x(\mathbf{31})$, der etwas größer als 0.5 ist. In der 1:3-Mischung $\mathbf{M7}_{13}$ sind alle Freiräume des dreifachen Endorezeptors $\mathbf{S11}$ mit Anthracen-gästen gefüllt, so dass die Mesophase ausschließlich aus Supermesogenen^[241] ohne dimere Aggregate besteht. Der Klärpunkt liegt dabei etwas niedriger als für den reinen Wirt.

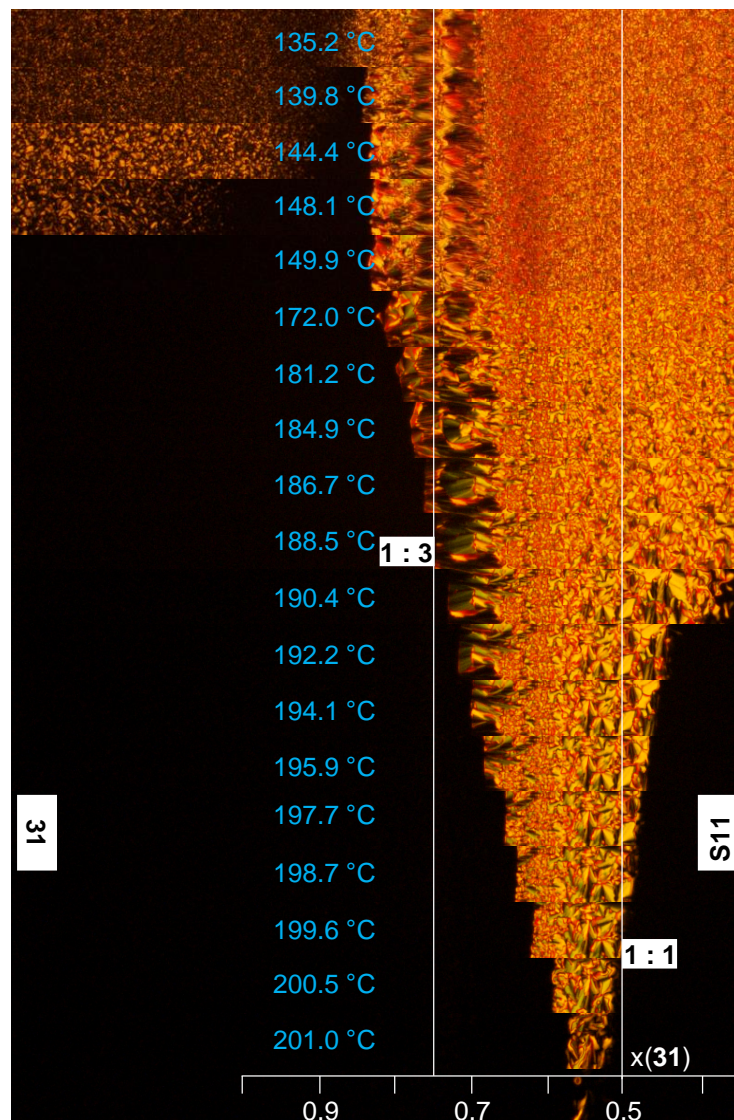


Abbildung 129. Kontaktprobe des Sternmesogens **S11** mit der Anthracencarbonsäure **31**. Der Molenbruch des Gasts $x(\mathbf{31})$ an den jeweiligen Positionen wurde anhand der Klärtemperaturen von **31** sowie der definierten Mischungen $\mathbf{M7}_{11}$ und $\mathbf{M7}_{13}$ abgeschätzt. Thermotrope Eigenschaften von **31**: $\text{Col}(PInI)$ 120-130 Col_{or} 152.9 I.^[101]

Für die 1:1-Mischung **M7₁₁** wird durch polarisationsmikroskopische Studien sowie DSC-Messungen eine um ca. 9 °C höhere Mesophasenstabilität verglichen mit dem Wirt **S11** bestätigt (Abbildung 130A, Abbildung 131, Tabelle 28). Die LC-Phase der Supermesogene **M7₁₃** hingegen geht schon ca. 7 °C niedriger in die isotrope Phase über. Beide Mischungen zeigen knapp unterhalb ihrer jeweiligen Klärtemperatur Texturen, die typisch für kolumnare Phasen sind (Abbildung 130). Wie bei der Kontaktprobe sind die Proben homogen, ohne dass Anzeichen für eine Entmischung zu erkennen sind. Ursächlich hierfür ist die Einlagerung der Anthracenchromophore **31** in die Kavitäten des Wirts. Der Verlust der Scherbarkeit nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur deutet ebenso auf ein glasartiges Einfrieren der Materialien in ihren kolumnaren Strukturen hin wie die Übergänge zweiter Ordnung in den DSC-Kurven.

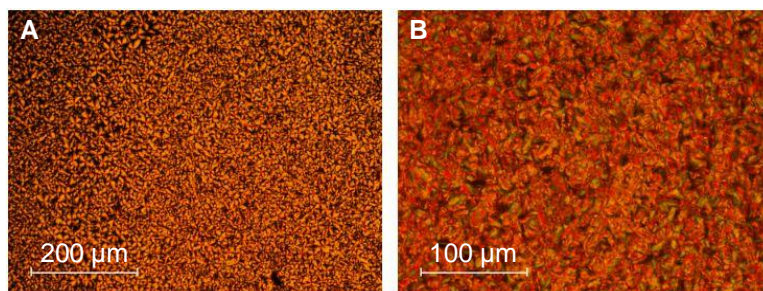


Abbildung 130. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Mischungen **M7**. A) Pseudofokal-konische Textur von **M7₁₁** bei 199.6 °C und B) Mosaiktextur von **M7₁₃** bei 185.8 °C.

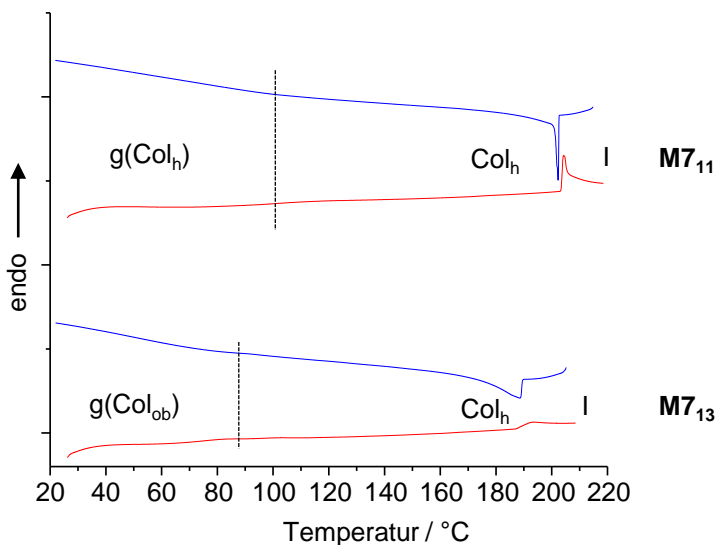


Abbildung 131. DSC-Kurven der Mischungen **M7₁₁** und **M7₁₃** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Die Strukturen der Mesophasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie an orientierten Fasern untersucht, wobei die erhaltenen Beugungsbilder für die Hochtemperaturphasen beider Mischungen sehr ähnlich erscheinen. In Abbildung 132 sind die Ergebnisse exemplarisch für die 1:1-Mischung **M7₁₁** dargestellt. Die flüssigkristalline Natur der Phase wird durch den breiten Halo im Weitwinkelbereich und das Auftreten von nur wenigen Reflexen bei kleinen Winkeln untermauert (Abbildung 132A). Auf dem Äquator werden drei Reflexe identifiziert, welche sich einem hexagonalen Gitter zuordnen lassen (Abbildung 132B, C). Die Kolumnen besitzen

dabei nahezu den gleichen Durchmesser wie in den LC-Phasen der 1:3-Mischung **M7₁₃** und des Wirts **S11**, was bedeutet, dass bei ähnlicher Dichte die Aufnahme der Anthracengäste in den Kavitäten eine Ausdehnung der Mesophasen entlang der Kolumnenachse zur Folge hat (Tabelle 29). Für die Supermesogene **M7₁₃** beträgt die mittlere Distanz 3.5 Å, in der Mischung **M7₁₁** dagegen wird ein Kolumnenabschnitt einer Höhe von 4.8 Å im Mittel von zwei Mesogenen gefüllt. Da in letzterem Fall die formtreuen und sterisch anspruchsvollen Mesogene in einem solch geringen Abstand nicht übereinander stapeln können, muss hier die Dimerstruktur des Wirts erhalten bleiben.

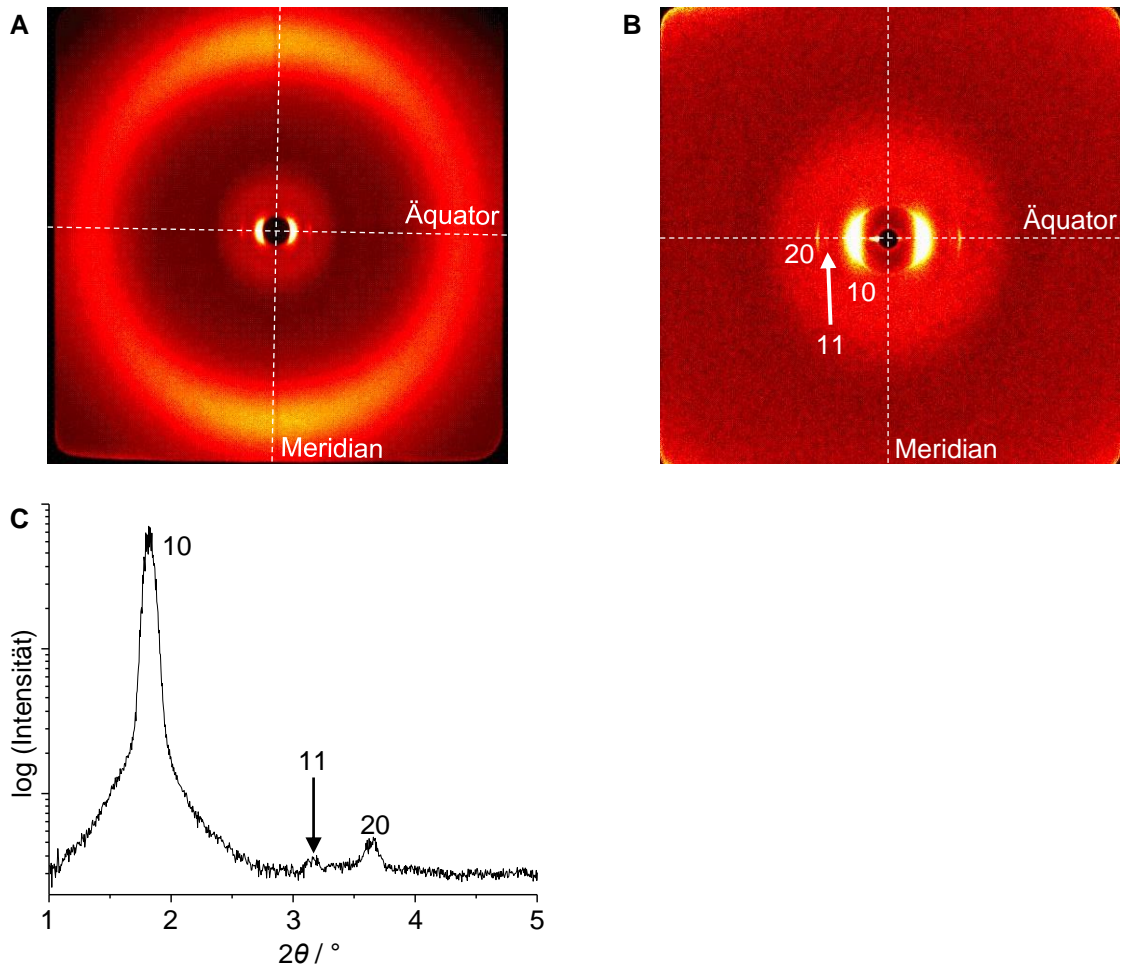


Abbildung 132. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die flüssigkristalline Hochtemperaturphase der Mischung **M7₁₁** bei 180 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm). B) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) und C) dessen Integration entlang des Äquators.

Die Weitwinkelmessungen der Niedertemperaturphasen beider Mischungen bestätigen durch ihren breiten Halo und die Abwesenheit von Reflexen bei mittleren Winkeln zusammen mit der fehlenden Scherbarkeit ein glasartiges Einfrieren der Mesophasen (Abbildung 133A, B). Für die 1:1-Mischung **M7₁₁** beweist das reziproke Abstandsverhältnis der äquatorialen Kleinwinkelreflexe von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$, dass weiterhin die hexagonale Symmetrie der flüssigkristallinen Hochtemperaturphase beibehalten wird (Abbildung 133C, D). Darüber hinaus können Veränderungen beobachtet werden, die auf eine Zunahme der Ordnung schließen lassen. Zum einen sind die äquatorialen Reflexe definierter, zum anderen kommt zusätzlich ein Satz von vier

diffusen Signalen (i) beidseitig des Meridians zum Vorschein, welcher sich durch einen χ -Scan auch verdeutlichen lässt und auf eine kurzreichweitige Korrelation der Dimere entlang der Kolumnenachse hindeutet (Abbildung 133C, D Einschub). Unter der Annahme, dass sich die Dimere innerhalb der Kolumne als Doppelhelix anordnen und dass sich die intensivsten Signale auf der zweiten Schichtlinie befinden, ergibt sich für die Doppelhelix eine Ganghöhe von 51.2 Å (Tabelle 29). Diese wird bei einer Dichte von 0.98 g/cm³ wie in der Glasphase der reinen Wirtverbindung **S11** von 13 Dimeren gebildet. Im Vergleich dazu liegt in der kolumnaren Packung der Supermesogene **M7₁₃** auch bei tiefen Temperaturen keine dreidimensionale Ordnung vor. Das entsprechende MAXS-Diffraktogramm zeigt ausschließlich äquatoriale Reflexe, die gemäß eines obliquen Gitters indiziert werden können (Abbildung 133E, F, Tabelle 29). Dies weist auf eine Verzerrung der hexagonalen Struktur der LC-Phase während des Abkühlens hin.

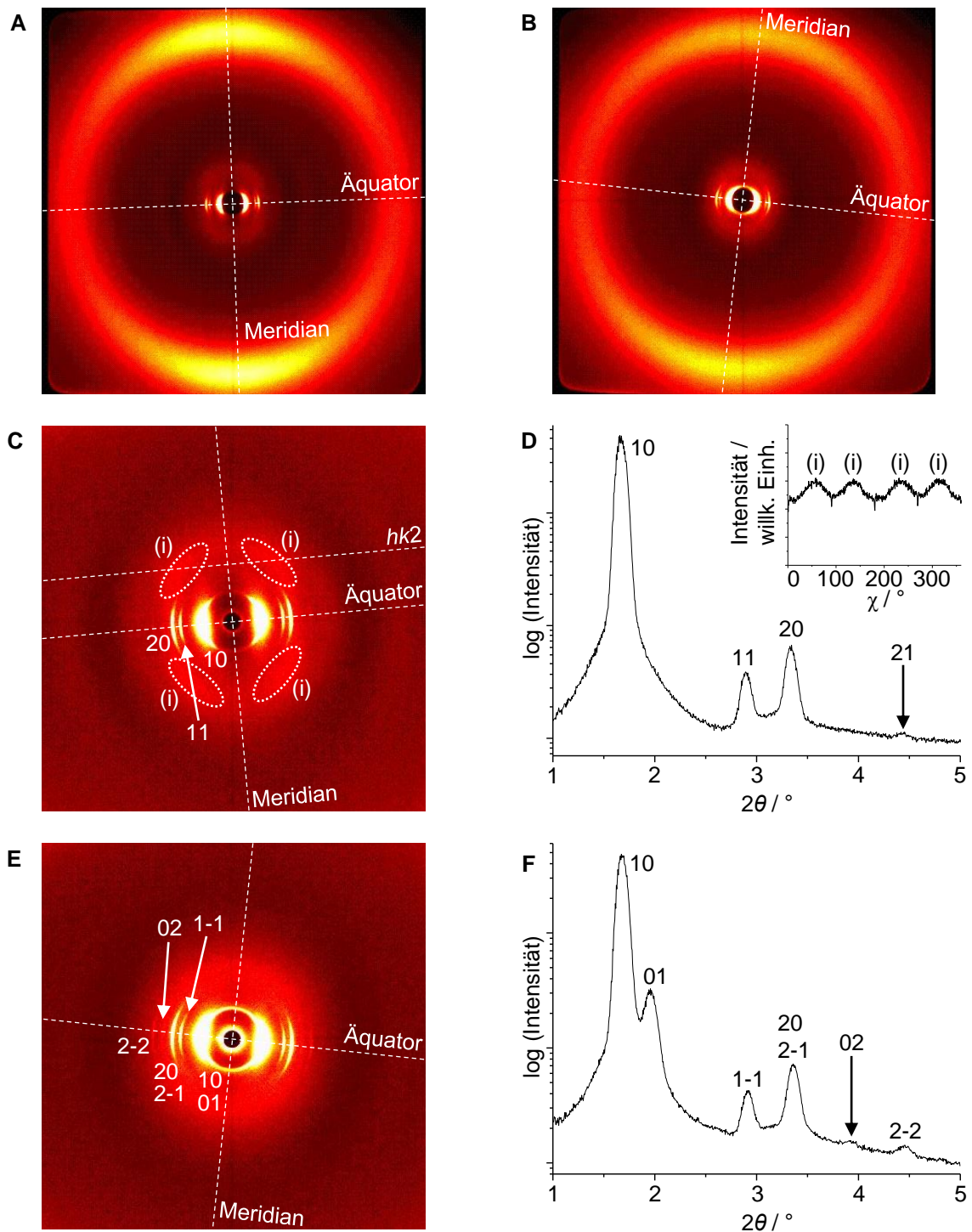


Abbildung 133. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Niedertemperaturphasen der Mischungen **M7₁₁** und **M7₁₃** bei 25 °C. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) von **M7₁₁** und B) von **M7₁₃**. C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) von **M7₁₁** und D) dessen Integration entlang des Äquators. Einschub: χ -Scan des Satzes der vier diffusen Signale (i) im Bereich $2\theta = 3.8\text{--}5.0^\circ$. E) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) von **M7₁₃** und F) dessen Integration entlang des Äquators.

Zum Nachweis der Wasserstoffbrücken, die die Gastmoleküle in den Kavitäten mit dem Wirt ausbilden, wurden FT-IR-Spektren eines dünnen Films der 1:3-Mischung **M7₁₃** im Temperaturbereich der kolumnaren Phasen und der isotropen Phase aufgenommen (Abbildung 134). Für den reinen Anthracengast **31** sind die Carbonylbanden bei 1732 cm^{-1} für die Esterfunktion

sowie bei 1690 cm^{-1} für die Carboxylgruppen mit ihren lateralen Wasserstoffbrücken bekannt.^[101] Während das Maximum der Esterbande in der LC-Phase der Mischung **M7₁₃** unverändert erscheint, liegt die Bande der Carboxylgruppe bei einer etwas größeren Wellenzahl von 1697 cm^{-1} . Dies kann auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carboxylgruppe der Anthracengäste und den Pyridylringen der Wirtverbindung **S11** zurückgeführt werden.^[243] Dabei nimmt die Intensität mit steigender Temperatur ab, was sich durch ein sukzessives Aufbrechen der Wasserstoffbrücken erklären lässt. Gleichzeitig zeigt die Intensitätszunahme bei 1736 cm^{-1} die Entstehung von Säuremonomeren an.^[101] Jedoch geht aus der verbleibenden Schulter in der isotropen Phase hervor, dass selbst bei 240 °C immer noch einige Säuremoleküle vom Wirt komplexiert sind. Hierin kommt die hohe Stabilität der Supermesogene **M7₁₃** zum Ausdruck, zu der neben den Wasserstoffbrücken wie im Fall von **M1a₁₃** vermutlich auch multitope Wechselwirkungen mit den Oligo(phenylenvinyl)-Armen des Wirts sowie die Existenz kolumnarer Aggregate beitragen. Die Carbonylbande der über eine Wasserstoffbrücke gebundenen Carboxylgruppe ist in der Glasphase, verglichen mit der LC-Phase, durch eine deutlich größere relative Intensität und eine bathochrome Verschiebung des Maximums zu 1694 cm^{-1} gekennzeichnet. Beide Merkmale sind Hinweise, dass mit der höheren Ordnung und der verringerten Mobilität der Moleküle auch die Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken steigt.

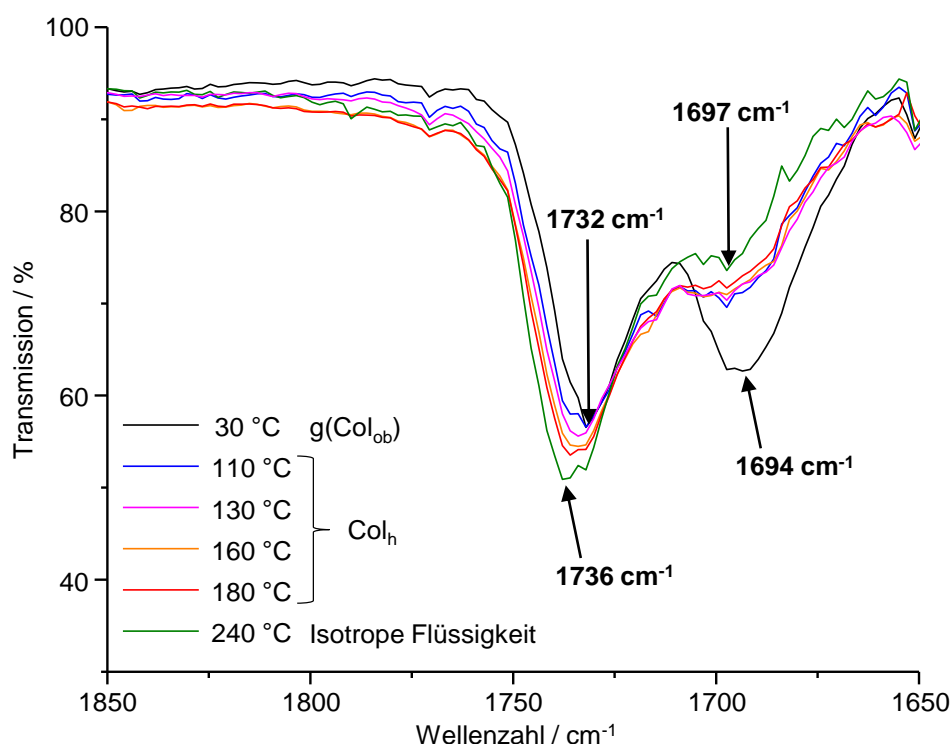


Abbildung 134. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der Mischung **M7₁₃** im Bereich der Carbonylbanden.

Um weitere Erkenntnisse über die intrakolumnare Ordnung in den Niedertemperaturphasen der Wirtverbindung **S11** und der Supermesogene **M7₁₃** zu gewinnen, wurden beide Substanzen sowie die Anthracencarbonsäure **31** umfassend mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Experimenten untersucht (Abbildung 135). Das Spektrum (i) der Verbindung **S11** in ihrer orthorhombisch

kolumnar doppelhelikalen Glasphase zeigt verhältnismäßig breite Signale, die die Positions- und/oder Konformationsunordnung der Oligo(phenylenvinyl)-Arme widerspiegeln. Im Gegensatz dazu sind die Halbwertsbreiten im Spektrum (iv) der Anthracencarbonsäure **31** aufgrund deren starrer Molekülgestalt und der hohen Ordnung ihrer kolumnaren Mesophase deutlich geringer und die Signale aller 18 aromatischen tertiären und quartären Kohlenstoffatome sowie der beiden Carbonylkohlenstoffe können unterschieden werden.^[101] Im Spektrum (ii) der kolumnar obliquen Glasphase der Mischung **M7**₁₃, welches zu Beginn der Messungen aufgenommen wurde, erscheinen alle Signale des Wirts und des Gasts breit. Beide Bestandteile sind in der kolumnaren Packung auf molekularer Ebene demzufolge relativ ungeordnet. Nach mehreren Tagen im starken Magnetfeld unter NMR-Bedingungen wird jedoch das Spektrum (iii) und bei höherer Rotationsfrequenz das Spektrum (vi) erhalten, welches einer Überlagerung der Spektren (iv) und (v) der einzelnen Komponenten entspricht. Der stilbenoide Wirt behält offenbar infolge der Rotation um die Einfachbindungen der Oligo(phenylenvinyl)-Arme seine konformative Unordnung, weshalb die Halbwertsbreite der entsprechenden Signale ebenso unverändert bleibt. Besonders deutlich ist dies am Signal bei 138 ppm, das ausschließlich vom Wirt **S11** stammt und nicht überlagert ist, zu erkennen (grün hinterlegt). Für den Anthracengast dagegen wird nun ein sehr definierter Signalsatz beobachtet, was in einer nahezu identischen Umgebung aller Anthracene begründet liegen muss. Dies kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten realisiert werden. Eine Möglichkeit besteht in einer kolumnaren Struktur, in der die Anthracengäste in den Kavitäten vom stilbenoiden Gerüst des Wirts nanosegregiert sind. Dabei bilden die Stilben- und die Anthracen-Chromophore jeweils drei eigene Kompartimente innerhalb einer Kolumne (vgl. Abbildung 140 C, D). Die zweite Möglichkeit ist die vollständige makroskopische Separation beider Mischungskomponenten.

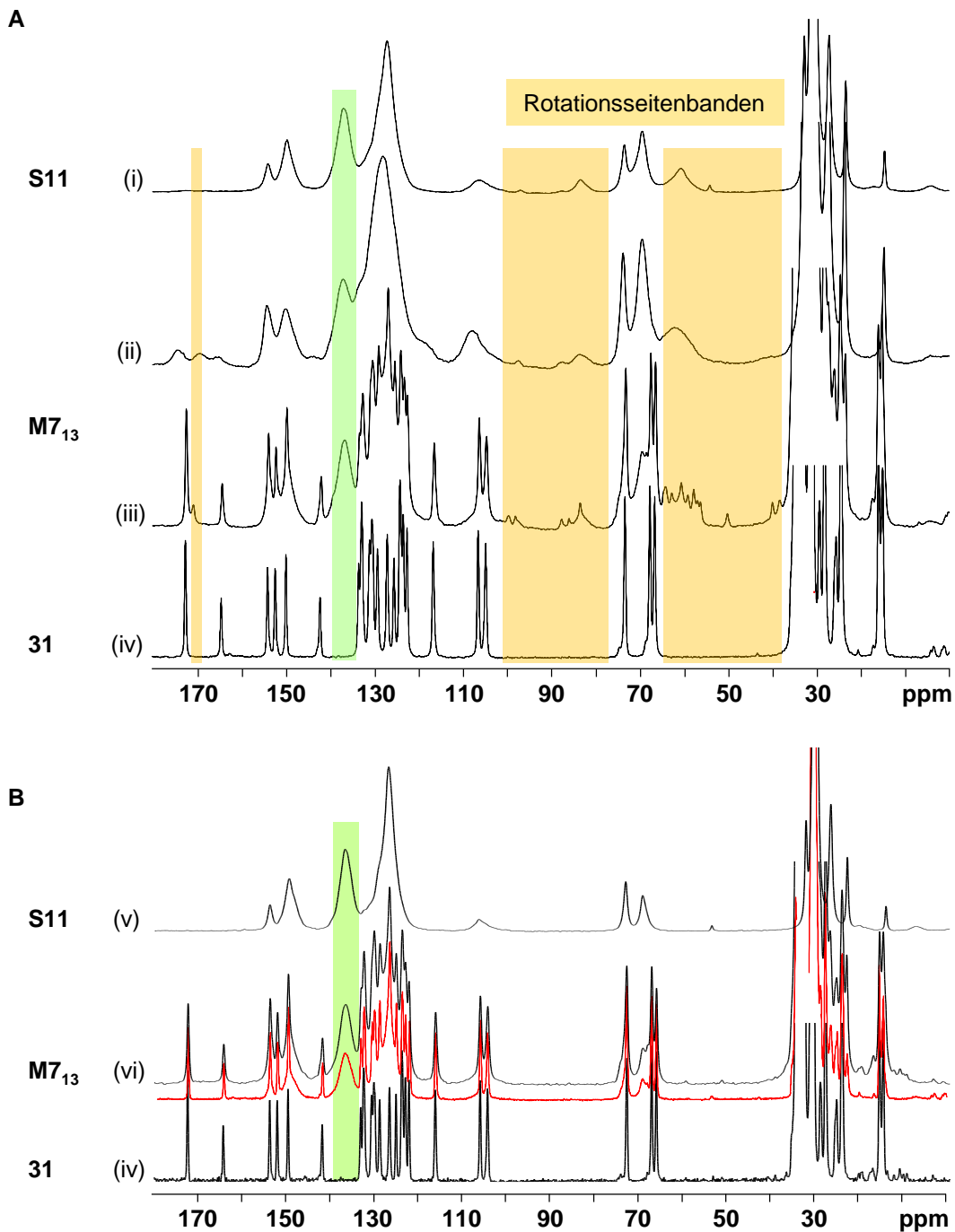


Abbildung 135. ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren von **S11**, **31** und **M7₁₃** bei Raumtemperatur. A) Die Spektren (i)-(iii) wurden bei einer Rotationsfrequenz von 10000 Hz aufgenommen (mit Rotationsseitenbanden), Spektrum (iv) bei 19500 Hz (keine Rotationsseitenbanden). Die Spektren von **M7₁₃** wurden direkt nach der Positionierung der Probe im NMR-Gerät (ii) und nach einigen Tagen im Magnetfeld aufgenommen (iii). B) Die Spektren wurden bei einer Rotationsfrequenz von 19500 Hz aufgenommen. Die Überlagerung der Spektren (iv) und (v) ergibt das rote Spektrum und stimmt gut mit dem Spektrum (vi) des weichen Kristalls von **M7₁₃** überein.

Letzteres konnte bei der Untersuchung des Materials nach der NMR-Studie mittels einer Kombination mehrerer Analytikmethoden ausgeschlossen werden. Beispielsweise wird in den DSC-Kurven kein thermisches Signal für den Klärpunkt des reinen Gasts, welches bei 152.9 °C sichtbar sein sollte, festgestellt (Abbildung 136A).^[101] Stattdessen wird ein Übergang bei

86.0 °C beobachtet, wobei die große Übergangsenthalpie von 154.3 kJ/mol einen kristallinen Zustand für die Niedertemperaturphase nahelegt (Tabelle 28). Dieser Schmelzprozess tritt jedoch ausschließlich beim ersten Heizen auf, das anschließende Abkühlen der Probe bewirkt keine Kristallisation und beim erneuten Heizen wird nur ein Glasübergang erkannt, der offenbar mit der Bildung der kolumnar hexagonalen LC-Phase von **M7**₁₃ aus der kolumnar obliquen Glasphase korreliert. Interessanterweise entsteht die kristalline Phase nicht nur unter den Bedingungen der Festkörper-NMR-Experimente, sondern auch durch Umwandlung der glasartigen Niedertemperaturphase, wenn das Material für längere Zeit außerhalb des Magnetfelds bei Raumtemperatur gelagert wird. Hierbei zeigen die entsprechenden DSC-Kurven, dass der Kristallisationsvorgang nach einem Monat erst teilweise, nach drei Monaten hingegen vollständig abgeschlossen ist. Wie unter dem Polarisationsmikroskop zu sehen, ist die Scherbarkeit ein sicheres Indiz für die weiche Natur der kristallinen Substanz (Abbildung 136B). Nach dem Übergang in die flüssigkristalline Hochtemperaturphase und Scheren erscheint das orientierte Material bei eingeführtem λ -Kompensator und geeigneter Drehung des Probenstischs blau, was die Bildung der optisch negativen kolumnaren Mesophase belegt (Abbildung 136C).

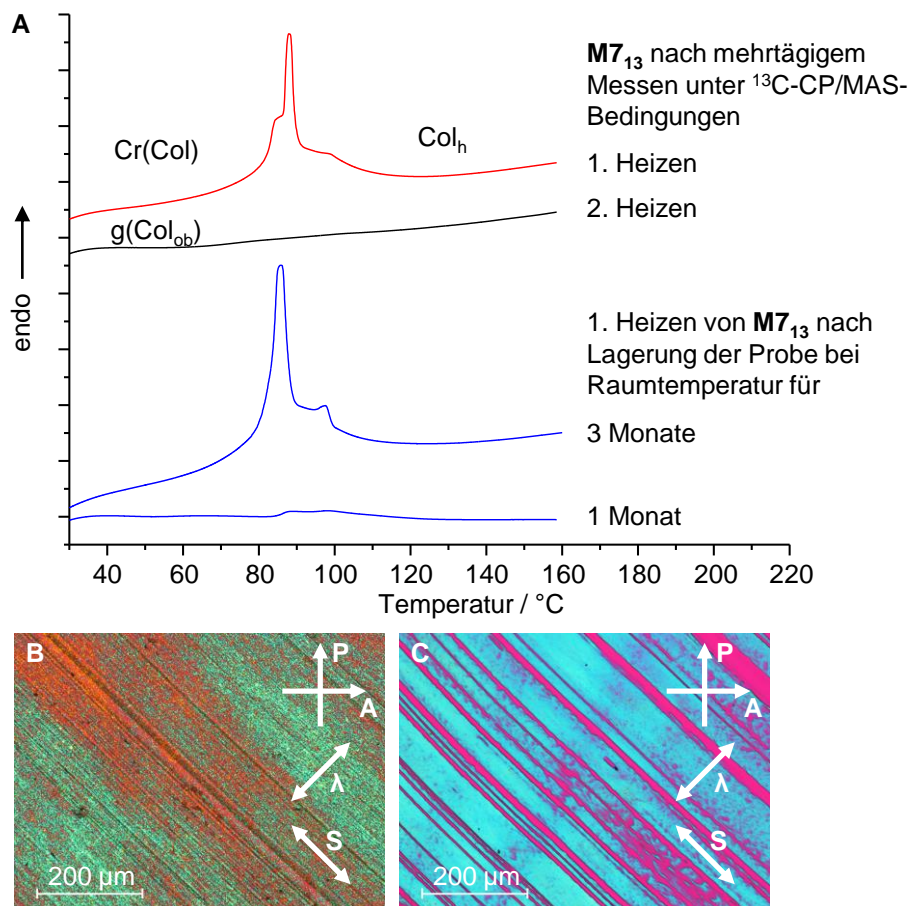


Abbildung 136. A) DSC-Kurven der Mischung **M7**₁₃ für das erste (rot) und das zweite (schwarz) Heizen nach dem ¹³C-CP/MAS-Experiment bzw. für das erste Heizen nach Lagerung des Materials bei Raumtemperatur (blau). B) Polarisationsmikroskopische Aufnahme nach Scheren einer orientierten Faser des weichen Kristalls von **M7**₁₃ bei Raumtemperatur und C) nach Heizen in die kolumnar hexagonale LC-Phase und Scheren bei 150.0 °C. Beide Bilder wurden bei eingeführtem λ -Kompensator aufgenommen.

Einen weiteren Beleg für den Erhalt der supramolekularen Aggregate liefert die Röntgenbeugung an einer extrudierten Faser bei Raumtemperatur (Abbildung 137). Die zahlreichen Reflexe im Bereich des Halo sowie auf dem Äquator weisen sowohl auf die kolumnare Struktur als auch auf den kristallinen Charakter des Materials hin. Alle äquatorialen Reflexe können dabei gemäß eines obliquen Gitters ($a = 60.0 \text{ \AA}$, $b = 58.2 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$), das auch als verzerrt hexagonale Zelle betrachtet werden kann, indiziert werden (Abbildung 137C, Tabelle 29). Reflexe, die im Fall einer separierten Phase des Anthracengasts im Kleinwinkelbereich zu finden und leicht identifizierbar wären,^[101] treten in den Diffraktogrammen hingegen nicht auf.

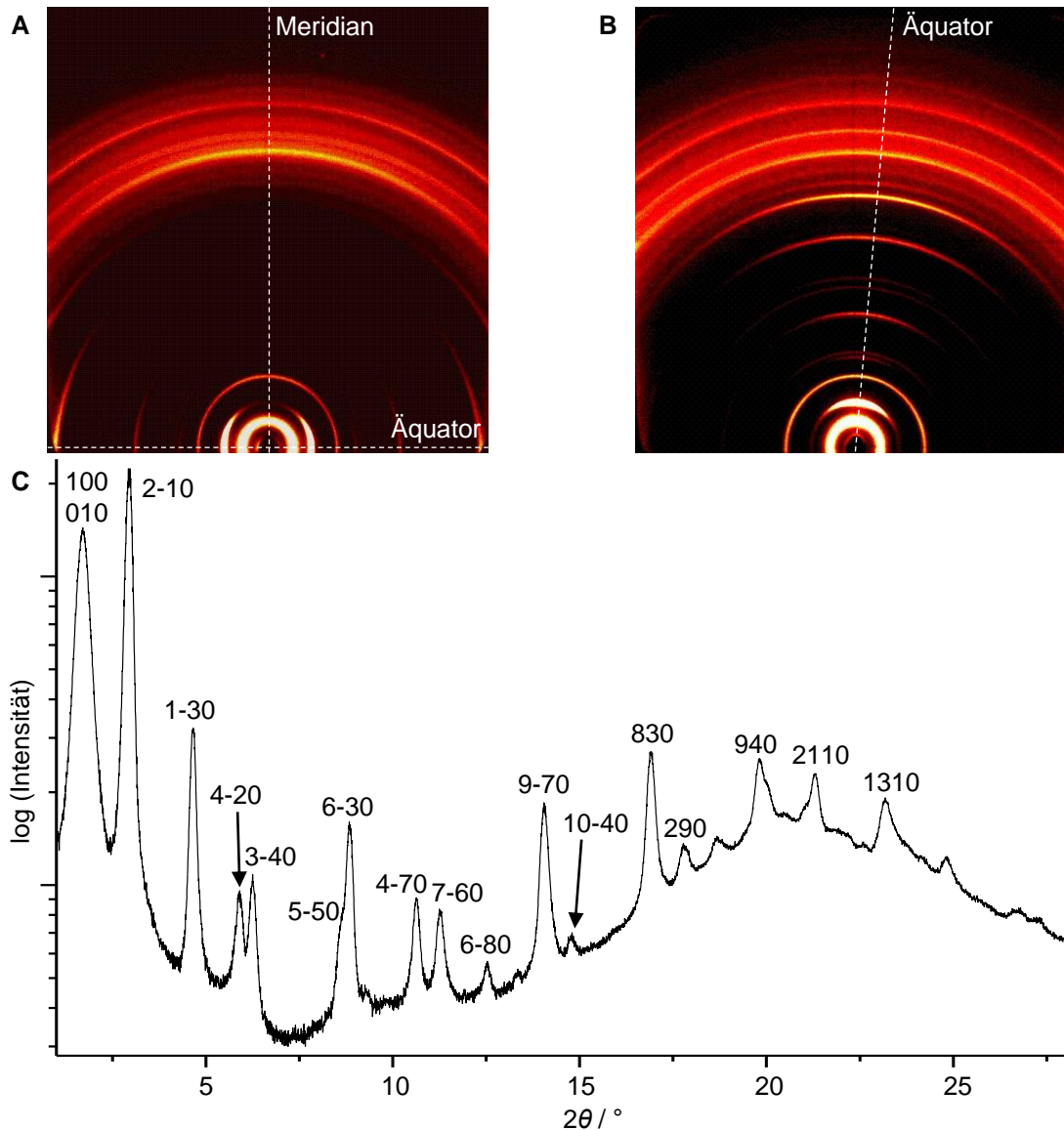


Abbildung 137. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die weiche kristalline Phase der Mischung **M713** bei Raumtemperatur. A) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) der stehenden Faser. B) WAXS-Diffraktogramm (21 cm) der liegenden Faser und C) dessen Integration entlang des Äquators.

In den FT-IR-Spektren der weichen kristallinen Phase von **M713** sind die Carbonylbanden wesentlich schmaler und intensiver als in der Glas- und der LC-Phase (Abbildung 138). Außerdem weist die mit der Wasserstoffbrückenbindung assoziierte Carbonylbande ihr Maximum bei 1685 cm^{-1} auf. Dies deutet die mit der höheren Ordnung im weichen Kristall einhergehende

größere Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken an. Eine ähnliche bathochrome Verschiebung im Vergleich zum flüssigkristallinen Zustand wurde bereits für andere kristalline Materialien mit Wasserstoffbrücken zwischen einer Carbonsäure und einer Pyridyleinheit beschrieben.^[243] Nach dem Heizen des weichen Kristalls auf 110 °C ist die Carbonylbande deutlich breiter, wobei sich ihr Maximum ebenso wie nach dem Heizen aus der Glasphase bei 1697 cm⁻¹ befindet. Die normierten Spektren beider Filme sind nahezu deckungsgleich, was auf die reversible Bildung der kolumnar hexagonalen LC-Phase der Supermesogene **M7**₁₃ unabhängig von der zuvor vorliegenden Niedertemperaturphase schließen lässt (Abbildung 138 Einschub). Ferner wird kein Maximum bei 1690 cm⁻¹, das für den reinen Anthracengast **31** zu erwarten wäre,^[101] beobachtet. Eine makroskopische Separation von Wirt und Gast kann somit ausgeschlossen werden.

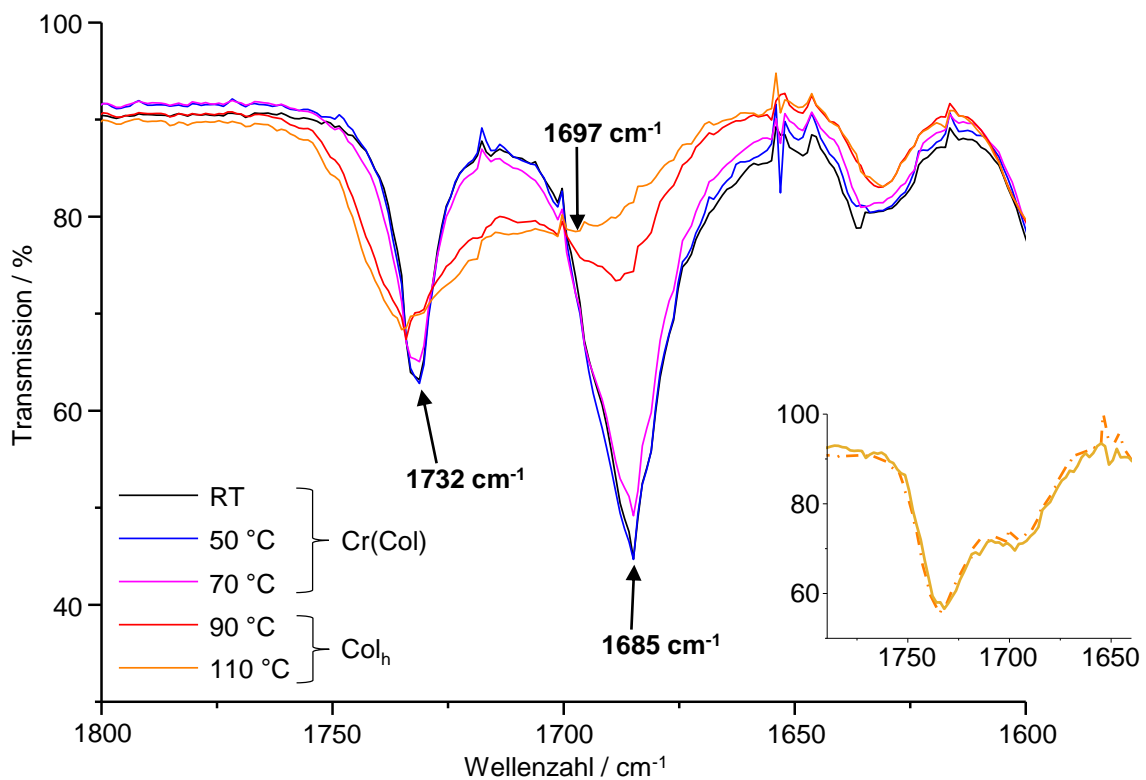


Abbildung 138. FT-IR-Spektren für das Heizen aus der weichen kristallinen Phase in die kolumnar hexagonale Phase von **M7**₁₃. Einschub: normierte Spektren jeweils nach dem Heizen aus der g(Col_{ob})-Phase (gestrichelt) bzw. der Cr(Col)-Phase (kompakt) auf 110 °C.

Abbildung 139 zeigt ¹H-¹³C-HETCOR-Spektren der orthorhombisch kolumnaren Glasphase der Wirtverbindung **S11** sowie der Mischung **M7**₁₃ in der weichen kristallinen Phase. Die Messergebnisse geben Aufschluss über die jeweilige Umgebung der Protonen und der ¹³C-Kerne. In beiden Spektren sind die Korrelationssignale von Protonen mit ¹³C-Kernen gleichartiger molekularer Einheiten, d.h. aromatischer Kerne, OCH₂-Gruppen und aliphatischer Ketten, am stärksten. Dies ist jedoch aufgrund der Wechselwirkung mit den benachbarten, kovalent gebundenen, Atomen zu erwarten. Dagegen besitzen die Signale zwischen verschiedenen Moleküleinheiten kaum Intensität, was als Indiz der Nanosegregation der aromatischen und aliphatischen Segmente in der kolumnaren Packung zu werten ist. Im Vergleich zum Spektrum

des reinen Wirts **S11** tritt für die Mischung **M7₁₃** im aromatischen Bereich zusätzlich ein Signalsatz (ii) hervor, der eindeutig nur mit sehr definierten ¹³C-Signalen korreliert und daher den Anthracengästen in den Kavitäten zugeordnet werden kann (Abbildung 139B, orange hinterlegt). Zum einen werden hierdurch die unterschiedlichen Ordnungsgrade von Wirt und Gast bestätigt. Zum anderen legt dies nahe, dass innerhalb der Kolumne beide Chromophore nicht übereinander liegen, sondern in eigenen Kompartimenten stapeln (Abbildung 140C, D). Es wird also eine kolumnare Struktur mit doppelter Nanosegregation gebildet, in der neben der bekannten Abgrenzung der aromatischen und aliphatischen Blöcke auch die verschiedenen Aromaten räumlich voneinander getrennt sind.

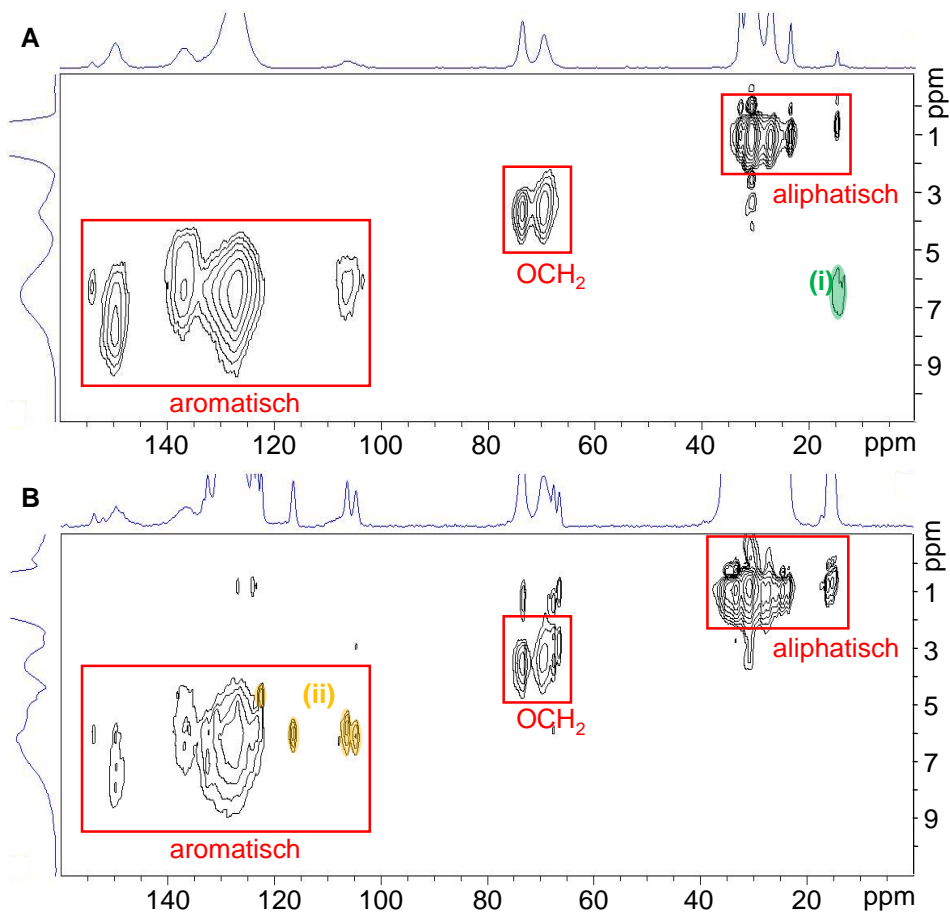


Abbildung 139. ¹H-¹³C-HETCOR-Spektren A) von **S11** in der orthorhombischen Glasphase und B) von **M7₁₃** in der weichen kristallinen Phase. Die Aufnahmen erfolgten jeweils bei einer Kontaktzeit von 400 μ s und einer Rotationsfrequenz von 17000 Hz. Das Signal (i) entspricht einer Rotationsseitenbande, der Signalsatz (ii) kann den nanosegregierten Anthracengästen in den Kavitäten des Wirts zugeordnet werden.

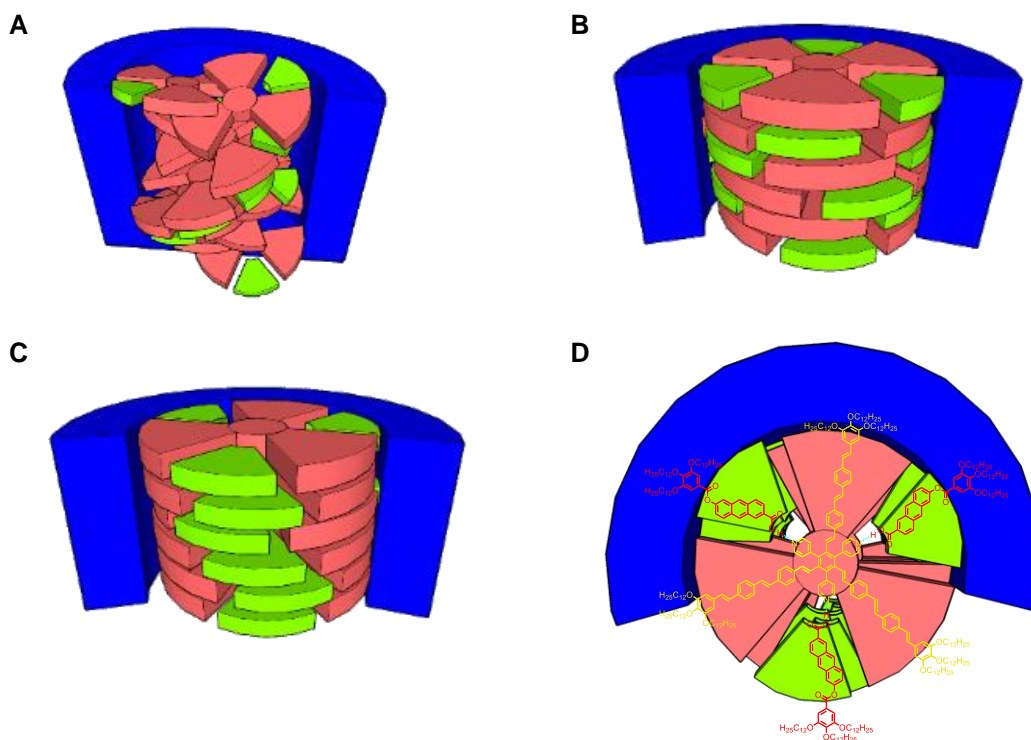


Abbildung 140. Schematische Modelle der kolumnaren Strukturen A) der helikalen Phase der 1:1-Mischung **M7₁₁**, B) der LC-Phase bzw. der obliquen Glasphase der Supermesogene **M7₁₃** und C) der weichen kristallinen Phase von **M7₁₃** in der Seitenansicht sowie D) in der Aufsicht auf die Kolumne. Die Nanosegregation der Stilben- und der Anthracenchromophore in eigenen Kompartimenten entlang der Kolumne ist deutlich erkennbar.

Desweiteren sollte sich die nächste Umgebung der Stilbenchromophore in der kolumnaren Packung auf die Fluoreszenz auswirken. In Abbildung 141 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des Wirts **S11**, der Mischungen **M7₁₁** und **M7₁₃** sowie der Anthracencarbonsäure **31** dargestellt. Letztere geht durch Excimerfluoreszenz in den elektronischen Grundzustand über und besitzt daher eine wesentlich breitere Bande und eine größere Stokes-Verschiebung.^[101] Wie in Abschnitt 6.3 gezeigt, geht aus den Spektren in Lösung hervor, dass in den Mischungen die Fluoreszenz der Anthracengäste gelöscht wird. Folglich stammen die beobachteten Emissionsbanden der Mischungen von den Stilbenchromophoren. In den Glasphasen kommt es dabei mit zunehmendem Gastanteil zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums von 501 nm für **S11** auf 524 nm für die 1:3-Mischung **M7₁₃**. Interessanterweise geht die Phasenumwandlung von **M7₁₃** in den weichen kolumnaren Kristall wiederum mit einer hypsochromen Verschiebung auf 507 nm einher. Als Ursache für die unterschiedlichen Wellenlängen der Maxima ist theoretisch eine Geometrieänderung des Wirts im angeregten Zustand der Glasphase denkbar. Im Fall einer Planarisierung der Moleküle durch Rotation der Pyridylringe würde vermutlich ein Einfluss der über Wasserstoffbrücken gebundenen Anthracenchromophore auf das Emissionsverhalten ermöglicht. Eine solche Änderung der Konformation kann jedoch bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund der geringeren molekularen Mobilität nicht mehr stattfinden. Folglich müsste dann das Emissionsmaximum der Glasphase der Supermesogene **M7₁₃** mit dem des weichen Kristalls zusammenfallen.

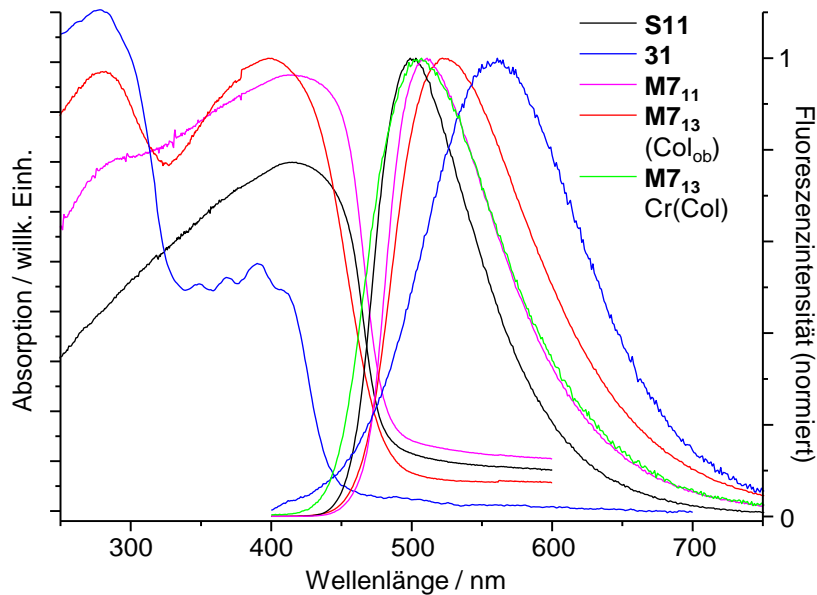


Abbildung 141. Absorptions- und normierte Fluoreszenzspektren dünner Filme.

Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen zeigen beim Abkühlen eine deutliche Erhöhung der Intensität, was sich auf die abnehmende Zerfallsrate des angeregten Zustands durch molekulare Bewegung zurückführen lässt (Abbildung 142). Allerdings verlieren die absoluten Werte bedingt durch die photochemische Zersetzung des Materials während der Messreihe an Aussagekraft. Beispielsweise ist die Emission bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ geringer als bei Raumtemperatur und bei $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ geringer als bei $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine abschließende Messung, die erneut bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (RT2), bestätigt den mit der Zersetzung verbundenen Intensitätsverlust. Die Wellenlänge des Emissionsmaximums verschiebt sich nur geringfügig hypsochrom bis zu einer Wellenlänge von 522 nm bei $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da dies weiterhin eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zur weichen kristallinen Phase bedeutet, kann eine für die Fluoreszenz entscheidende Änderung der Geometrie im angeregten Zustand bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Auch eine Exciplexbildung als Erklärung für die bathochrome Verschiebung in der Glas- und LC-Phase von **M7₁₃** ist sehr unwahrscheinlich. Zum einen nimmt die Breite der Bande im Vergleich zum Spektrum des reinen Wirts nur äußerst geringfügig zu, zum anderen zeigten bereits Wang *et al.*, dass in Oligo(phenylvinyl)-Strukturen mit ausgedehnter Konjugation die Exciplexbildung ausbleibt.^[257] Offenbar spielt eine Excimerfluoreszenz der Anthracengäste in den Kavitäten ebenfalls keine Rolle, da auch dies zu einer Verbreiterung der Bande führen sollte. Außerdem nehmen die Gäste benachbarter Supermesogene in der ungeordneten Mesophase von **M7₁₃** im Gegensatz zur hochgeordneten kolumnaren Phase des reinen Anthracens vermutlich keine geeignete Position zur Excimerbildung ein. Die unterschiedliche Lage der Emissionsmaxima kann somit nur durch die lokal geänderte Umgebung der Stilbenchromophore in den verschiedenen kolumnaren Mesophasen erklärt werden (Abbildung 140). Während die Kavitäten in der helikalen Struktur der 1:1-Mischung nur teilweise gefüllt sind, besitzt in der 1:3-Mischung jeder Oligo(phenylvinyl)-Arm mindestens zwei laterale Anthracengäste in unmittelbarer Nachbarschaft (Abbildung 140A, B). Ober- und unterhalb eines Arms können sich zusätzlich bis zu zwei weitere

Anthracenmoleküle der benachbarten Supermesogene befinden. Die hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums in der weichen kristallinen Phase zu einer Wellenlänge, die nur geringfügig vom Maximum des reinen Wirts **S11** entfernt ist, deutet darauf hin, dass die Oligo(phenylenvinyl)-Arme im Wesentlichen von eben solchen umgeben sind. Somit unterstützen die Fluoreszenz-Messungen das durch die Festkörper-NMR-Untersuchungen implizierte Modell der doppelten Nanosegregation mit eigenen Kompartimenten von Anthracen- und Stilbenchromophoren in der weichen kristallinen Phase (Abbildung 140C, D).

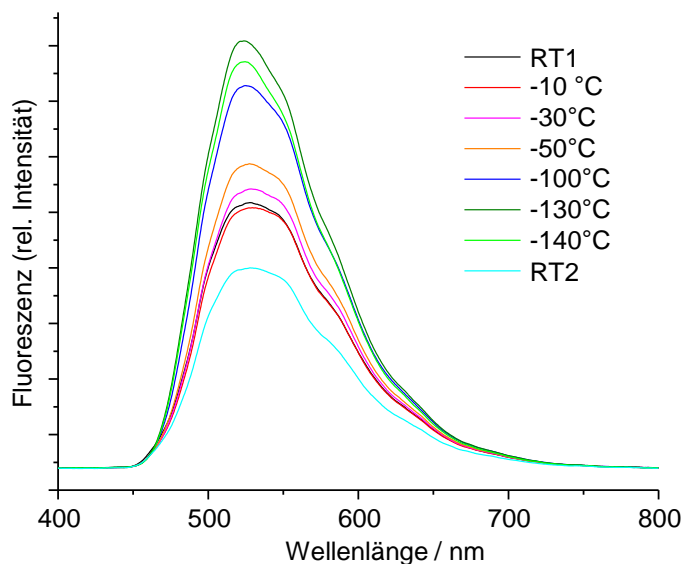


Abbildung 142. Temperaturabhängige Fluoreszenzintensität eines dünnen Films der Mischung **M713**, gemessen während des Abkühlens. Die photochemische Zersetzung der Probe im Verlauf der Messreihe wirkt der Zunahme der Intensität bei fallender Temperatur entgegen. Daher ergeben sich bei -10 °C sowie bei -140 °C geringere Intensitäten als für die jeweils vorherige Messung bei einer höheren Temperatur. Die zweite Messung bei Raumtemperatur (RT2) untermauert die Zersetzung.

6.4.4.6 C_2 -symmetrische Sterne mit Oligo(ethylenoxy)- und semiperfluorierten Ketten

Alle bisher besprochenen Mesogene tragen in ihrer Peripherie ausschließlich Alkylketten. Die C_2 -symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13** hingegen besitzen an einer Kopfgruppe stattdessen inkompatible Oligo(ethylenoxy)- bzw. semiperfluorierte Ketten (Abbildung 143). Dies ermöglicht Studien zu deren Einfluss auf die Nanosegregation und auf das daraus resultierende Packungsverhalten. Im Fall der fluorierten Spezies wurde zudem das mesomorphe Verhalten der Mischung **M812** mit zwei Äquivalenten des Benzoesäurederivats **32**, welches eine Dodecyloxy- und eine semiperfluorierte Kette trägt, untersucht (Tabelle 30). Mit dieser Stöchiometrie sollte prinzipiell auch eine mögliche Bindungselektivität der Gäste über Wasserstoffbrücken an die Pyridylringe in den beiden Freiräumen, die in Nachbarschaft zum Oligo(phenylenvinyl)-Arm mit den semiperfluorierten Ketten liegen, nachweisbar sein.

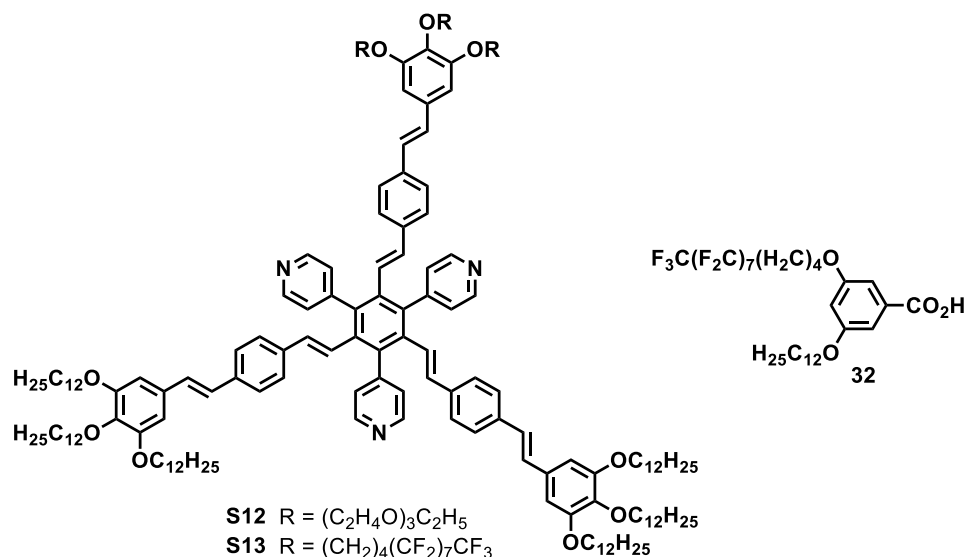


Abbildung 143. Strukturen der Sternverbindungen **S12** und **S13** sowie des Gastmoleküls **32**.

Tabelle 30. Untersuchte Mischungen der Sternverbindung **S13** mit dem Gast **32**.

Mischungsnummer	Gast	Mischungsverhältnis n(S13) : n(32)
M812	32	1 : 2

Beide reinen Sternverbindungen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop für kolumnare Mesophasen typische Mosaiktexturen (Abbildung 144A, B). Während diese bei **S13** direkt nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase erscheint, muss im Fall von **S12** die zunächst nicht doppelbrechende Probe etwa eine Stunde knapp unterhalb des Klärpunkts getempert werden, bis die Textur vollständig ausgeprägt ist. Anhand der Scherbarkeit der Probe sowie Röntgenbeugungsexperimenten, welche lediglich eine geringe Anzahl breiter ringförmiger Signale für eine isotrope Verteilung aufweisen, kann die Bildung einer kristallinen Phase ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung der hohen Viskosität des Materials deutet dies darauf hin, dass die Entmischung und Nanosegregation der Segmente mit Alkyl- bzw. Oligo(ethylenoxy)-Ketten sehr langsam erfolgt. Allerdings bewirkt ein Scheren des Materials hier keine homogene Orientierung der Kolumnen, wohingegen für **S13** mithilfe des λ -Kompensators anhand der Farbänderungen bei Drehung des Probenstischs eindeutig auf eine optisch negative LC-Phase geschlossen werden kann (Abbildung 144C, D).

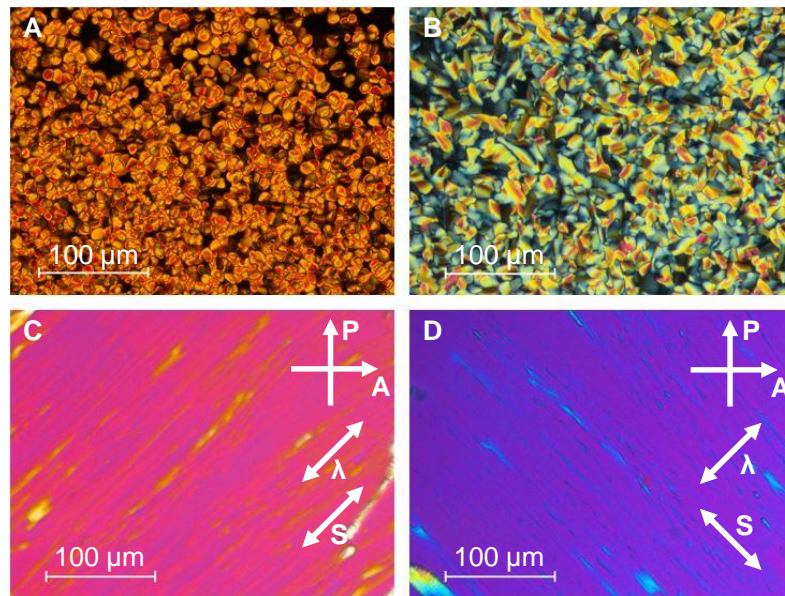


Abbildung 144. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der C_2 -symmetrischen Sternverbindungen **S12** und **S13**. A) Mosaiktextur von **S12** bei 57.0 °C nach Tempern für 1 h. B) Mosaiktextur von **S13** bei 173.8 °C. C, D) Aufnahmen von **S13** mit λ -Kompensator nach Scheren bei 138.0 °C.

Für Verbindung **S12** wird in der Differenzkalorimetrie mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min, bedingt durch die kinetisch gehemmte Umwandlung in die kolumnare LC-Phase im Kühlprozess, einzig der Übergang in die isotrope Phase beim ersten Heizen festgestellt (Tabelle 31). Durch die Einführung von Oligo(ethylenoxy)-Ketten an einem stilbenoiden Arm sinkt die Klärtemperatur gegenüber der rein mit Dodecyloxyketten substituierten Stammverbindung **S8** um fast 80 °C. Die Erniedrigung von Übergangstemperaturen durch einen derartigen Austausch der peripheren Ketten wurde schon bei anderen flüssigkristallinen Substanzen beobachtet und durch die größere konformative Freiheit der Oligo(ethylenoxy)-Ketten begründet.^[102,103] Sie lässt sich jedoch auch mithilfe der thermodynamischen Betrachtung der Nanosegregation, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, erklären. Zum einen führt die höhere konformative Freiheit zu einer Zunahme der Mischungsentropie ΔS_{mix} , zum anderen ergibt sich eine geringere Differenz der kohäsiven Energiedichte zwischen aromatischen und flexiblen Segmenten als bei einer Substitution ausschließlich mit Alkylketten.^[113] Daher nimmt die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und folglich auch die Klärtemperatur ab.

In den DSC-Kurven der semiperfluorierten Verbindung **S13** ist ersichtlich, dass die kolumnare und die isotrope Phase beim Heizen bzw. Kühlen reversibel ineinander überführt werden (Abbildung 145). Die kleine Hysterese und die niedrigen Übergangsenthalpien bestätigen dabei die Flüssigkristallinität des Materials (Tabelle 31). Eine Erklärung für den im Vergleich zu **S8** um 39.2 °C höheren Klärpunkt kann hier ebenfalls auf Basis der thermodynamischen Zusammenhänge erfolgen. Die semiperfluorierten Ketten haben eine geringere kohäsive Energiedichte als die Dodecyloxyketten, weshalb die kohäsive Energiedichte im Bereich der peripheren Ketten insgesamt abnimmt.^[113] Infolgedessen vergrößert sich die Differenz der kohäsiven Energiedichte zwischen den aromatischen Kernen und den peripheren Ketten. Somit steigt auch die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} , was letztlich eine Erhöhung der Klärtemperatur bedeutet.

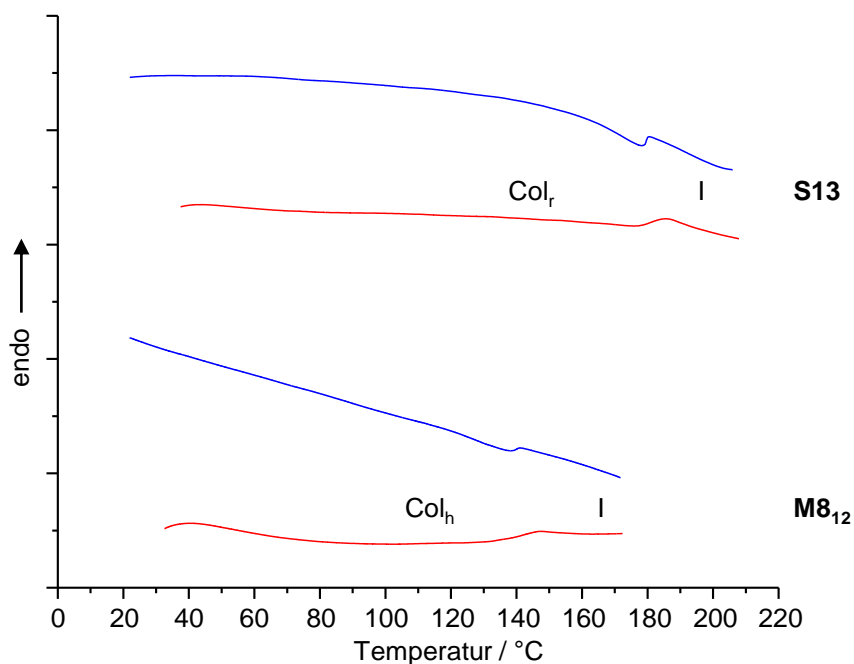


Abbildung 145. DSC-Kurven der semiperfluorierten Verbindung **S13** sowie deren 1:2-Mischung **M8₁₂** mit der Benzoessäure **32** für das erste Kühlen (blau) und das zweite Heizen (rot).

Tabelle 31. Thermotrope Eigenschaften der C_2 -symmetrischen Sterne **S12** und **S13**, der Säure **32** sowie der Mischung **M8₁₂**.^[a]

Verbindung	Onset [°C] / ΔH [kJ/mol] (zweites Heizen, erstes Kühlen)
S12	Col _x 60.5 / 1.3 ^[b] I
S13	Col _r 178.1 / 4.0 I I 177.3 / 3.0 Col _r
M8₁₂	Col _h 136.6 (146.7) ^[c] / 4.0 I I 140.1 (136.4) ^[c] / 4.0 Col _h
32	Cr 60.0 / 21.0 I I 38.3 / 20.2 Cr

[a] Cr: Kristall, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechteckige Phase, Col_x: unbestimmte kolumnare Phase, I: isotrope Phase. [b] erstes Heizen. [c] breiter Übergang, Werte für Peakmaximum in Klammern angegeben.

Für die Mesophase der Sternverbindung **S12** konnte durch Extrusion selbst nach vorherigem Tempern für jeweils eine Stunde bei 55 °C und Raumtemperatur wie bereits beim Scheren unter dem Polarisationsmikroskop keine Vorzugsorientierung der Kolumnen erhalten werden. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme weisen, wie bereits oben erwähnt, ausschließlich wenige ringförmige Signale für die isotrope Verteilung eines weichen nichtkristallinen Materials auf. Offenbar bleibt die während des Temperns induzierte kolumnare Ordnung beim Extrudieren und beim Scheren nicht bestehen, wobei es gleichzeitig zu einer Erhöhung der Fluidität kommt. Zur genaueren Aufklärung der Phasenstruktur sind daher weitere Untersuchungen notwendig. In den Beugungsbildern der Verbindung **S13** mit semiperfluorierten Ketten hingegen finden sich definierte Kleinwinkelreflexe auf dem Äquator (Abbildung 146A).

Ihre Indizierung erlaubt die Zuordnung zu einem rechtwinkligen Gitter (Abbildung 146B, Tabelle 32). Hierbei besitzt der 10-Reflex eine hohe Intensität, der 01-Reflex ist jedoch ausgelöscht, was als Indiz für eine Zentrierung der Mesogene entlang der *b*-Achse verstanden werden kann. Die Mesophase kann somit der planaren Gruppe mit der Symmetrie $p1gl$ (Reflexbedingung $0k: k = 2n$) zugewiesen werden.^[215] Meridionale Signale finden sich im Diffraktogramm nicht. Die Anbringung der semiperfluorierten Ketten bewirkt demnach verglichen mit der hexagonalen Mesophase von **S8** nicht nur eine Änderung des Gittertyps, sondern sie unterbindet auch die helikale Ordnung in Kolumnenrichtung. Ein solcher Symmetriebruch von einer hexagonalen zu einer rechtwinkligen Symmetrie, wenn an einer Kopfgruppe die Dodecyloxyketten durch semiperfluorierte Ketten ausgetauscht sind, ist ebenfalls für dreiar-mige Sternmesogene mit semiflexiblen Oligobenzotarmen bekannt.^[258] Zum einen besitzen die semiperfluorierten Ketten eine stärkere Linearität und Rigidität als die Dodecyloxyketten,^[108] zum anderen sind beide Kettenarten durch den fluorophoben Effekt nicht miteinander mischbar und sie streben die Nanosegregation in separierten Segmenten an.^[259] Darüber hinaus beanspruchen die semiperfluorierten Ketten aufgrund des im Vergleich zu den Wasserstoffatomen größeren van-der-Waals-Radius der Fluoratome ein höheres Volumen.^[230] Letzteres spiegelt sich auch in der verhältnismäßig großen Breite des Halo bei weiten Winkeln wider (Abbildung 146C). Neben der Lage des Maximums auf dem Meridian, welches die im Mittel orthogonale Orientierung der Mesogene bezüglich der Kolumnenachse anzeigt, wird durch Kurvenanpassung die Überlagerung von zwei Signalen, d.h. die Existenz von zwei verschiedenen Halos, offen gelegt (Abbildung 146D). Halo 1 korreliert dabei mit der mittleren Distanz der Alkylketten von 4.5 Å, Halo 2 dagegen mit dem mittleren Abstand der semiperfluorierten Ketten von 5.2 Å (Tabelle 32). Dieser Wert ergibt sich ebenso aus dem meridionalen Maximum und kann daher als mittlerer intrakolumnarer Mesogenabstand interpretiert werden.

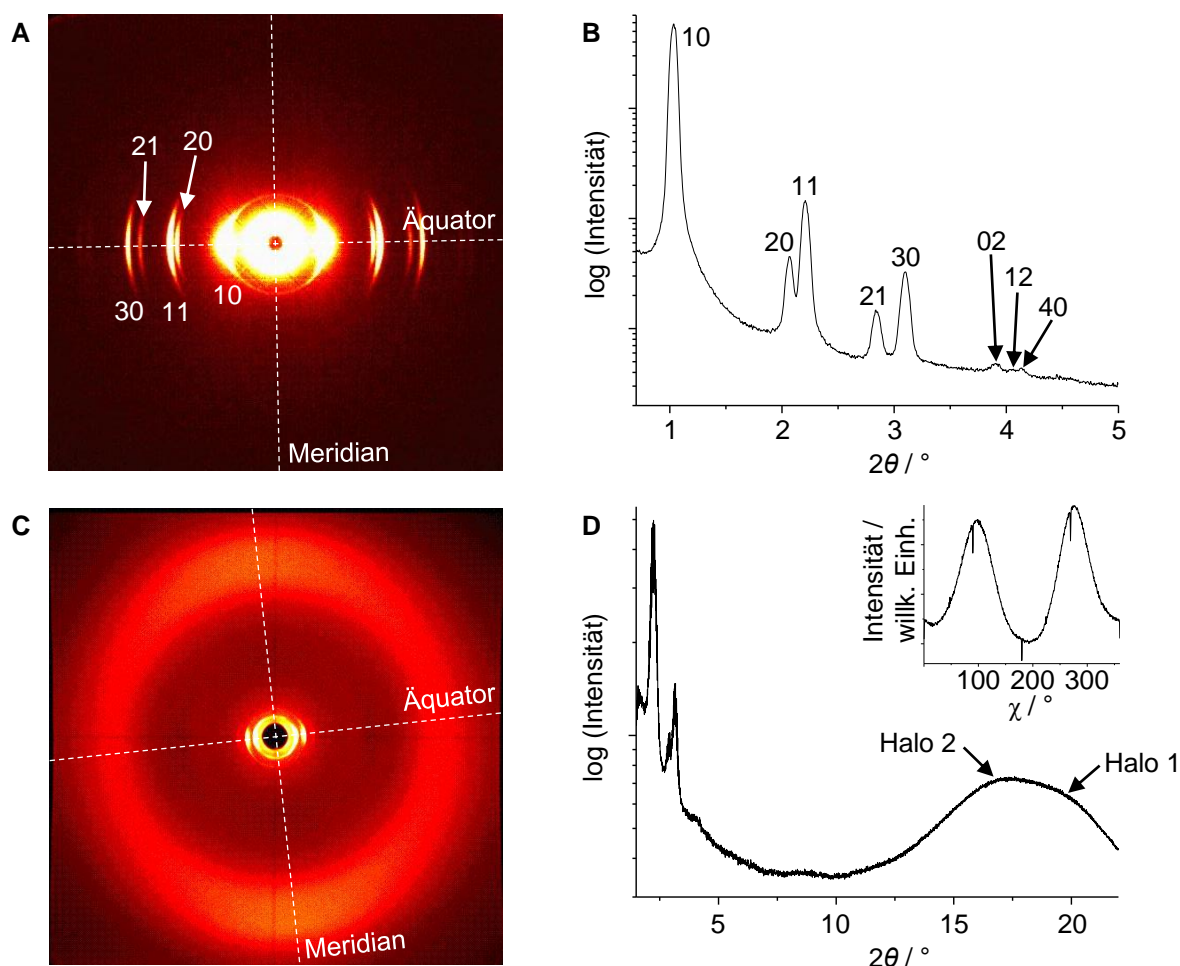


Abbildung 146. Ergebnisse der Röntgenbeugung für Sternverbindung **S13** bei 93 °C. A) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) und B) dessen Integration entlang des Äquators. C) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) und D) dessen Integration über 2θ für $\chi = 0-360^\circ$. Die Überlagerung von zwei Halos ist deutlich zu erkennen. Einschub: Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 15.0-22.0^\circ$. Die Einkerbungen sind durch die Beamstopaufhängung entstanden.

Tabelle 32. Zellparameter der Mesophasen der Sternverbindung **S13** sowie der Mischung **M8₁₂**.

Verbindung	Phase (T [°C]) ^[a]	a (Col _h) bzw. a, b (Col _r) [Å]	d_{halo} [Å]	h [Å] ^[b]	Z ^[b]	ρ [g/cm ³] ^[b]
S13	Col _r (93)	85.4, 45.3	4.5, 5.2	5.2	4	1.16
M8₁₂	Col _h (93)	79.5	4.4, 5.2	5.2	4	1.19

[a] Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase. Für die Übersicht über die d - sowie 2θ -Werte siehe Anhang Tabelle 64 und Tabelle 65. [b] h : Höhe einer Zelle, die von Z Molekülen bei der Dichte ρ gefüllt wird. Der h -Parameter entspricht dabei dem d -Wert, der sich aus dem meridionalen Maximum des Halo der semiperfluorierten Ketten ergibt. Diese Vorgehensweise ist bei Verbindungen mit semiperfluorierten Ketten üblich und liefert plausible Werte für die Dichte.^[258]

Auf Basis der aus den Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten Daten wurde ein Modell der rechtwinkligen Mesophase von Sternverbindung **S13** erstellt. Befinden sich in einer Elementarzelle mit einer Höhe von 5.2 Å vier Moleküle, resultiert eine für Verbindungen mit semiperfluorierten Ketten plausible Dichte von 1.16 g/cm³.^[258] Ein Vergleich der Zellparameter mit der Molekülgröße deutet auf die Füllung der Zelle durch zwei Spalten hin. Entsprechend den

Erkenntnissen zum Packungsverhalten des Sternmesogens **S8** ist anzunehmen, dass Verbindung **S13** auf analoge Weise Dimere unter antiparalleler Orientierung der Dipole von zwei Pyridylringen formen kann. Eine Elementarzelle enthält folglich zwei Dimere. Abbildung 147 zeigt eine geometrieoptimierte Superzelle mit jeweils vier Elementarzellen in zwei Schichten. Es ist ersichtlich, dass die Dimerbildung unter Beteiligung der Oligo(phenylenvinyl)-Arme mit den semiperfluorierten Ketten erfolgt, wodurch diese nur auf einer Seite des dimeren Aggregats liegen. So können die Kolumnen eine Anordnung einnehmen, bei der in jeder Elementarzelle eine Schicht mit semiperfluorierten Ketten vorliegt und entlang der b -Achse nanosegregieren kann. Allerdings entsteht keine lamellare Mesophase. Stattdessen besitzen die Kolumnenschwerpunkte eine feste Positionsordnung, was eine wichtige Voraussetzung für eine höhere Ordnung und die Bildung des zweidimensionalen rechtwinkligen Gitters darstellt. Da sich die einzelnen Kolumnen zudem durch drei Gleitspiegelebenen bei $a = 0, \frac{1}{2}, 1$ ineinander überführen lassen, in der Zelle aufgrund der Chiralität der Dimere jedoch keine C_2 -Achse vorhanden ist, wird die Packung der Mesogene auch der $plgl$ -Symmetrie gerecht. Gemäß anschließender Simulationen der Reflexe eines Pulverdiffraktogramms in *Materials Studio* stimmt deren Intensitätsverhältnis qualitativ gut mit dem experimentellen Beugungsbild überein. Beispielsweise ist der 10-Reflex am intensivsten und der 01-Reflex zeigt kaum Intensität. Auch ist der 20-Reflex schwächer als der 11-Reflex sowie der 30-Reflex intensitätsstärker als der 21-Reflex. Diese belegt, dass das Modell der rechtwinkligen Phase eine gute Beschreibung der realen Mesophasenstruktur liefert.

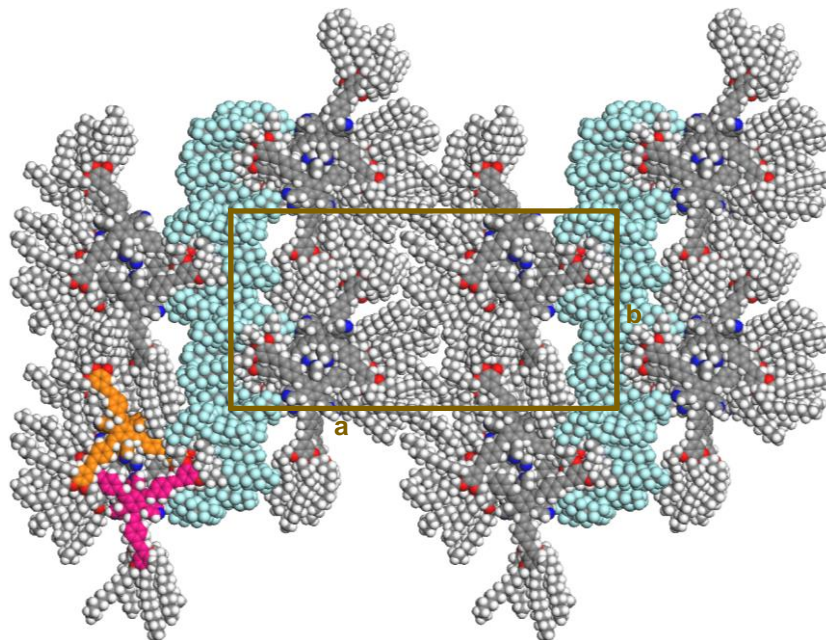


Abbildung 147. Mithilfe von *Materials Studio* geometrieoptimiertes Modell der rechtwinkligen Mesophase von **S13**. Zur Veranschaulichung der Dimerbildung sind die aromatischen Kerne zweier Moleküle eingefärbt. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter Anwendung des Kraftfelds COMPASS.

Die 1:2-Mischung **M8₁₂** (vgl. Tabelle 30) zeigt unter dem Polarisationsmikroskop beim Kühlen aus der isotropen Phase eine Mosaiktextur (Abbildung 148A). Nach dem Scheren des Materials ergeben sich bei entsprechender Ausrichtung des Probenstüchchens mit dem λ -Kompensator im

Strahlengang Farbänderungen ins Gelbe bzw. Blaue (Abbildung 148B, C). Die Ergebnisse lassen auch hier auf das Vorliegen einer optisch negativen kolumnaren LC-Phase schließen. Dabei ist über den gesamten Temperaturbereich keine makroskopische Separation beider Komponenten zu beobachten, der reine Gast **32** schmilzt hingegen bereits bei 60.0 °C (Tabelle 31). Demzufolge deutet die homogene Textur der Mischung darauf hin, dass die Gastmoleküle in die Kavitäten des Wirts eingelagert sind und mit diesem Supermesogene bilden. Einen weiteren Hinweis darauf gibt der Verlauf der DSC-Kurven (Abbildung 145). Die mit den Übergängen im Bereich des Klärpunkts verbundenen Enthalpien von jeweils 4.0 kJ/mol untermauern die Bildung einer kolumnaren Mesophase, während Schmelz- und Kristallisationsvorgänge des reinen Gasts ausbleiben. Weiterhin besitzt die Mischung **M8₁₂** eine um 41.5 °C niedrigere Klärtemperatur als die Wirtverbindung **S13**. Entsprechend den Ergebnissen für die Mischungen **M1a** (vgl. Abschnitt 6.4.4.3) und **M7** (vgl. Abschnitt 6.4.4.5) würde man jedoch eine höhere Übergangstemperatur als für den reinen Wirt erwarten. Ein Erklärungsansatz für die starke Absenkung im Fall von **M8₁₂** liegt gemäß der thermodynamischen Betrachtung aus Abschnitt 4.1 in einer geringeren Mischungsenthalpie ΔH_{mix} , was auf eine vergleichsweise geringere Nanosegregation trotz der Anwesenheit der semiperfluorierten Ketten schließen lässt. Dies kann zugleich einen Anstieg der ΔS_{mix} zur Folge haben, wodurch die Klärtemperatur ebenfalls abnimmt. Weitere Gründe für eine höhere Mischungsentropie ΔS_{mix} sind die größere Anzahl der peripheren Ketten im Vergleich zu **M1a** sowie möglicherweise eine schwächere Bindung der Gäste, wodurch diese die Kavitäten des Wirts bereits bei tieferen Temperaturen verlassen können.

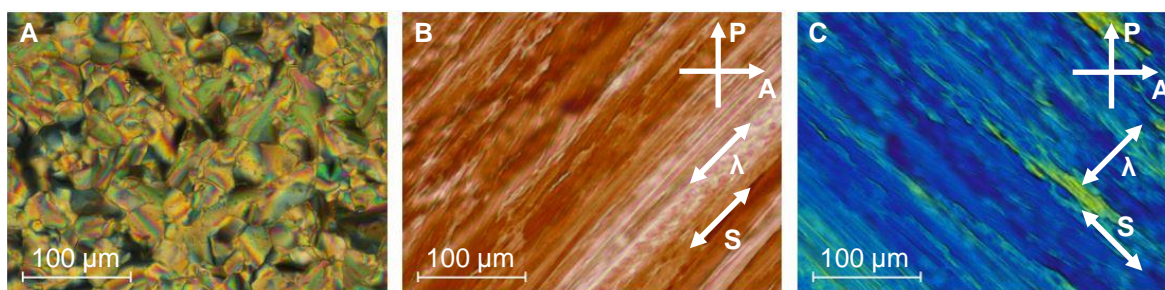


Abbildung 148. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Mischung **M8₁₂**. A) Mosaiktextur bei 128.8 °C. B, C) Aufnahmen bei eingeführtem λ -Kompensator nach Scheren bei 111.3 °C.

Für die Mesophasenstabilität spielen supramolekulare Kräfte wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Pyridylringe bei der Dimerbildung oder Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle. Deshalb wurde **M8₁₂** mittels temperaturabhängiger FT-IR-Spektroskopie auf Wasserstoffbrücken der Gastmoleküle in den Kavitäten des Wirts untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden zunächst Spektren der reinen Säure **32** aufgenommen. Abbildung 149 zeigt den Ausschnitt im Bereich der Carbonylschwingungen. Im Kristall erscheint eine Bande mit einem Maximum bei 1692 cm^{-1} , welches sich nach dem Schmelzen des Materials unter gleichzeitiger Verbreiterung der Bande zu einer Wellenzahl von 1697 cm^{-1} verschiebt. Die Veränderungen lassen sich durch die Abnahme der Ordnung bei der Phasenumwandlung und die damit einhergehende Änderung der Molekülumgebung erklären. Im Vergleich zu den

cyclischen Dimeren der Säure **28a** mit einem Maximum bei 1682 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 6.4.4.3) ist die Carbonylbande jedoch über den gesamten Temperaturbereich blauverschoben, was auf die Bildung lateraler Wasserstoffbrücken hindeuten kann. Für letztere ist bekannt, dass die Carbonylbande sowohl bei aliphatischen als auch bei aromatischen Carbonsäuren bei höheren Wellenzahlen als für cyclische Dimere auftritt.^[101,260] Die unterschiedliche Substitution sowie der erhöhte Platzbedarf der semiperfluorierten Ketten beeinflussen das Packungsverhalten und damit möglicherweise auch die Art der gebildeten Wasserstoffbrücken. Ein weiterer Grund für die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mag im Fehlen einer elektronenschiebenden Alkyloxygruppe in *para*-Position zur Carboxylgruppe liegen. Diese erfährt im Gegensatz zu **28a** somit keinen +M-Effekt, da auch die Substituenten in *meta*-Position nicht in direkter Konjugation zur Carboxyleinheit stehen. Folglich erhöht sich die Bindungsstärke der Carbonylbindung und die Schwingungsbande ist bei einer größeren Wellenzahl zu erwarten. Mit steigender Temperatur nimmt die Absorption der Bande bei 1697 cm^{-1} ab, während eine weitere Bande bei ungefähr 1738 cm^{-1} kontinuierlich wächst. Ursächlich hierfür ist das sukzessive Aufbrechen der Wasserstoffbrücken und die damit verbundene Zunahme des Anteils an monomeren Säuremolekülen. Selbst bei 240 °C sind beide Banden etwa gleich intensiv, was unter der Annahme eines von der Bindungsart unabhängigen Extinktionskoeffizienten der Carbonylschwingung bedeutet,^[247] dass noch etwa 50% der Säuremoleküle über intakte Wasserstoffbrücken verfügen.

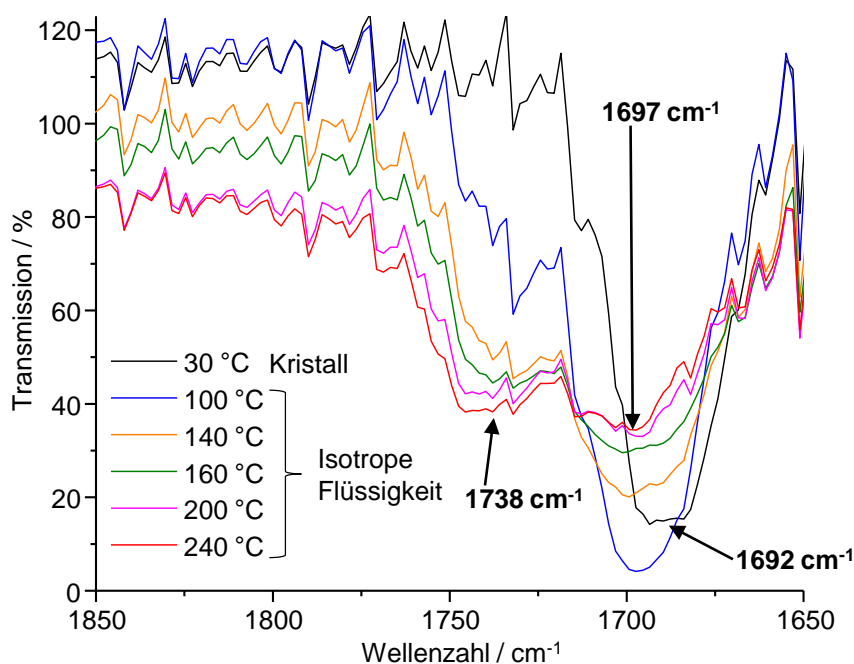


Abbildung 149. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der Carbonsäure **32**. Mit zunehmender Temperatur werden die absoluten Transmissionswerte durch die Änderung der Filmmorphologie in der isotropen Phase geringer. Zur Interpretation können jedoch die relativen Intensitäten der Banden betrachtet werden.

Die FT-IR-Spektren der Mischung **M8₁₂** zeigen in der kolumnaren Phase eine Bande mit einem Maximum bei 1707 cm^{-1} , welches auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Pyridylringen des Wirts **S13** und der Carbonsäure **32** hinweist (Abbildung 150).^[261] Überdies wird die

Carbonylbande des reinen Gasts bei 1697 cm^{-1} hier nicht beobachtet, was gegen die Bildung von Säureaggregaten spricht. Letztere könnten aufgrund ihrer Größe zudem nicht über supramolekulare Wechselwirkungen in die Kavitäten des Wirts eingelagert werden und hätten vermutlich die makroskopische Separation beider Komponenten zur Folge. Ein solches Verhalten kann jedoch, wie bereits bei den POM- und DSC-Untersuchungen beschrieben, nicht festgestellt werden. Demnach sind die Wasserstoffbrücken der Wirt-Gast-Komplexe **M8₁₂**, analog zu denen der Mischungen **M1a-c**, unterhalb des Klärpunkts verhältnismäßig stabil. Erst in der isotropen Phase nimmt die Intensität der Bande bei 1734 cm^{-1} , die im Zusammenhang mit freien Säuremonomeren steht, deutlicher zu. Bei 200 °C liegen die Gäste jeweils zur Hälfte in freier und in gebundener Form vor, wenn man gleiche Extinktionskoeffizienten für die Carbonylfunktion in beiden Zuständen annimmt.^[247] Auch bei 240 °C , also mehr als 100 °C oberhalb des Klärpunkts, ist die Carbonylbande der Supermesogene **M8₁₂** als Schulter sichtbar und belegt somit, dass zum Teil Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridyleinheiten des Wirts und den Gastmolekülen bestehen. Solch eine hohe thermische Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe wurde bereits bei den Mischungen der Verbindungen **S8** und **S11** (vgl. Abschnitte 6.4.4.3 und 6.4.4.5) nachgewiesen.

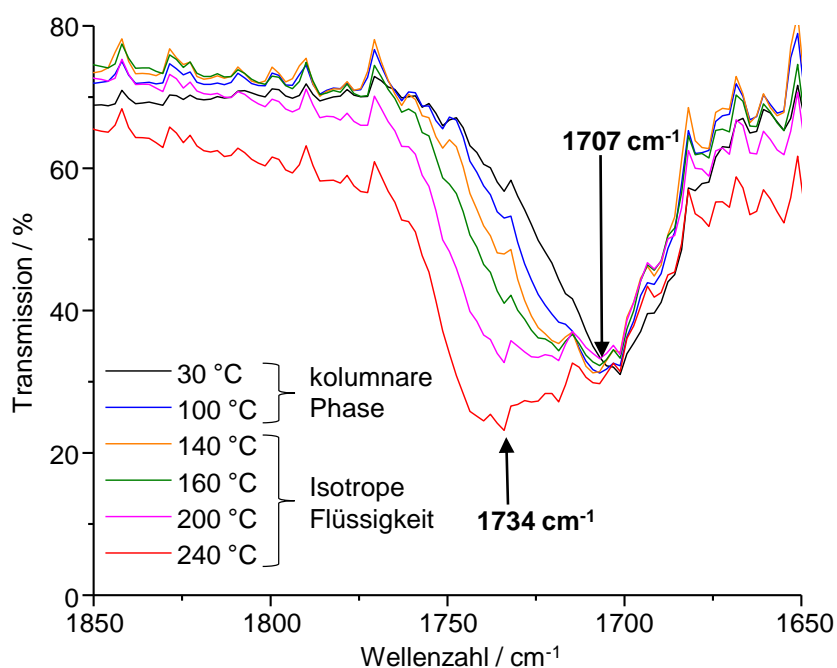


Abbildung 150. Temperaturabhängige FT-IR-Spektren der Mischung **M8₁₂** im Bereich der Carbonylbanden. Mit zunehmender Temperatur werden die absoluten Transmissionswerte durch die Änderung der Filmmorphologie in der isotropen Phase etwas geringer. Zur Interpretation können jedoch die relativen Intensitäten der Banden betrachtet werden.

Die Mischung **M8₁₂** wurde bei 93 °C mittels Röntgenbeugung an einer orientierten Faser untersucht. Der Halo im Weitwinkelbereich besteht wie bei der reinen Wirtverbindung **S13** aus der Überlagerung von zwei Signalen für die mittleren Abstände der Dodecyloxyketten und der semiperfluorierten Ketten (Abbildung 151A, B, Tabelle 32). Die meridionalen Maxima zeigen hierbei, dass die Supermesogene im Mittel nicht gegen die Kolumnenachse getiltet sind (Abbildung 151A, B Einschub). Auch ihr mittlerer Abstand in Kolumnenrichtung, welcher hier

wiederum aus der meridionalen Position von Halo 2 bestimmt werden kann, bleibt mit 5.2 \AA unverändert (Tabelle 32). Zur genaueren Auflösung des Kleinwinkelbereichs wurde die Probe bei einem größeren Abstand zum Detektor gemessen (Abbildung 151C). Die äquatorialen Reflexe weisen ein reziprokes Abstandsverhältnis von $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7}$ auf und belegen dadurch das Vorliegen eines hexagonalen Gitters (Abbildung 151D, Tabelle 32). Diese hohe Ordnung der Mesophase ist ein starkes Indiz, dass die Gäste tatsächlich selektiv in den beiden Freiräumen neben dem Oligo(phenylenvinyl)-Arm mit semiperfluorierten Ketten gebunden werden. Wie in Abbildung 152 skizziert, können sich so prinzipiell die fluorierten Segmente des Wirts und der Gäste zusammenlagern, was die Grundlage einer stabilen Nanosegregation ist. Dagegen würde im Fall einer statistischen Verteilung der Gäste oder nur geringen Bindungsselektivität keine periodische Struktur gebildet und es wäre keine effiziente Nanosegregation der semiperfluorierten Ketten möglich. Die Bildung einer solch hochgeordneten hexagonalen Phase wäre dementsprechend sehr unwahrscheinlich.

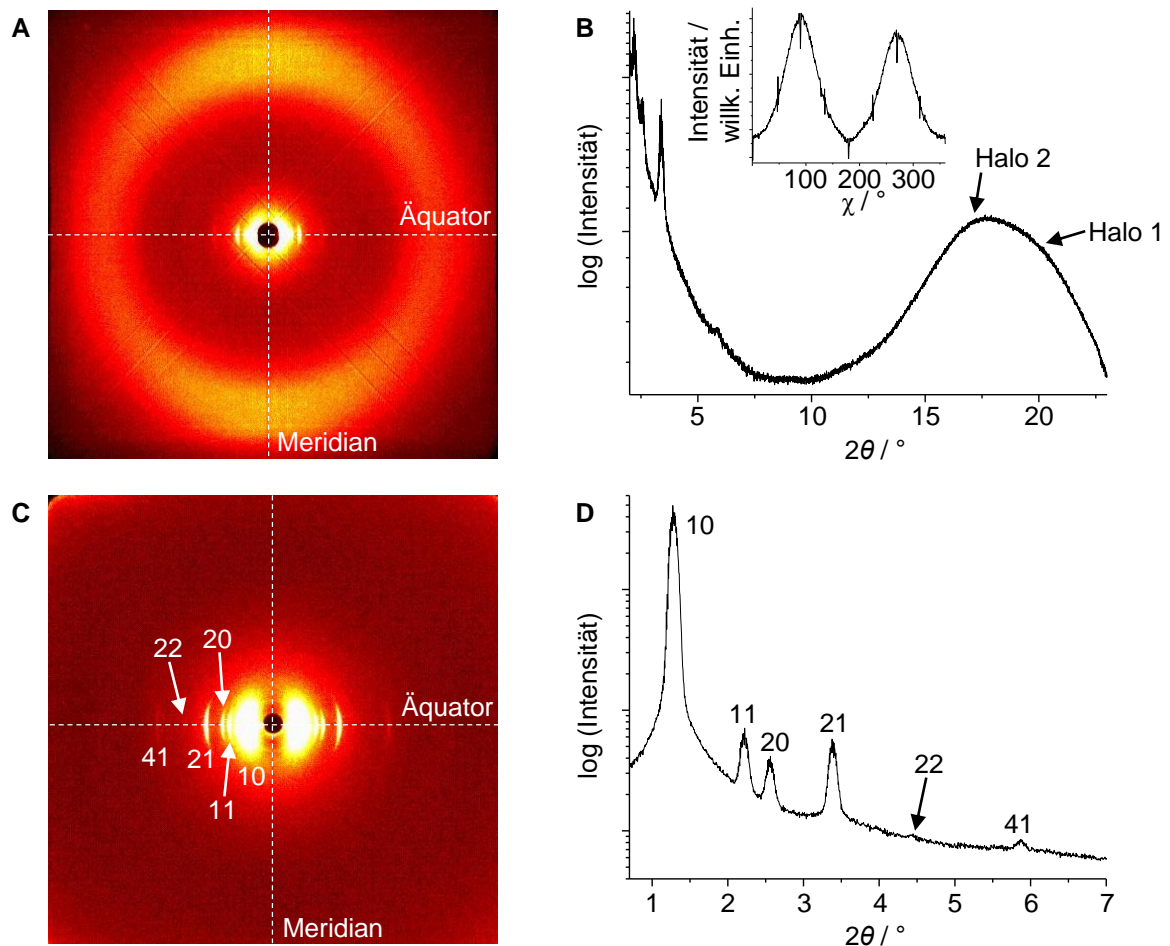


Abbildung 151. Ergebnisse der Röntgenbeugung für die Mischung **M8₁₂** bei $93 \text{ }^\circ\text{C}$. A) WAXS-Diffraktogramm (13 cm) und B) dessen Integration dessen Integration über 2θ für $\chi = 0-360^\circ$. Durch Kurvenanpassung kann die Überlagerung von zwei verschiedenen Halos bestätigt werden. Einschub: Auftragung der Intensität über χ im Bereich $2\theta = 15.0-22.0^\circ$. Die Einkerbungen sind durch die Beamstopaufhängung entstanden. C) MAXS-Diffraktogramm (28 cm) und D) dessen Integration entlang des Äquators.

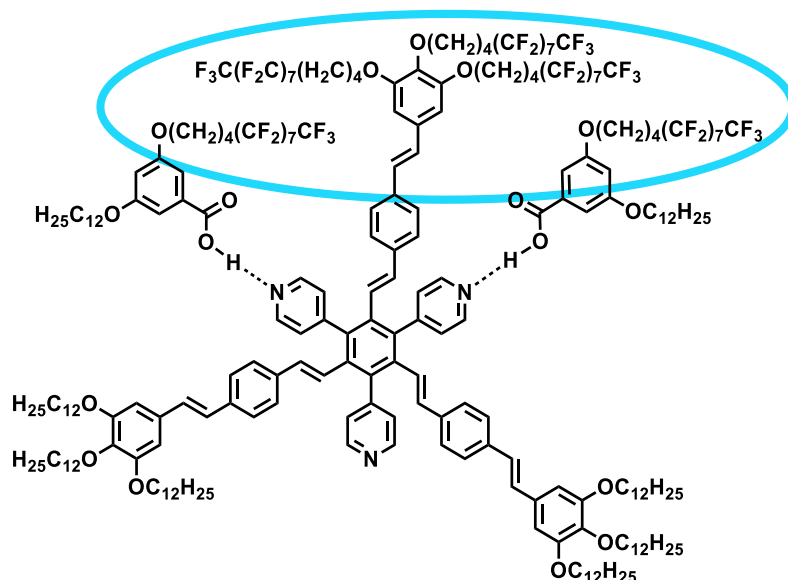


Abbildung 152. Struktur eines 1:2-Komplexes der Mischung **M8**₁₂ mit selektiver Bindung der beiden Gäste. Die fluorinierten Segmente aller Komponenten können in einem Bereich segregieren.

Enthält eine hexagonale Zelle mit einer Höhe von 5.2 Å vier 1:2-Komplexe **M8**₁₂, ergibt sich eine plausible Dichte von 1.19 g/cm³ (Tabelle 32). Unter Berücksichtigung des ermittelten *a*-Parameters von 79.5 Å sowie einer guten Raumauffüllung können die einzelnen Supermesogene nicht in einer Kolumne stapeln, sondern müssen sich in einer Ebene befinden. In Abbildung 153 sind zwei verschiedene Modelle einer geometrieoptimierten Superzelle mit vier Elementarzellen in einer Schicht dargestellt. Zunächst ist ersichtlich, dass die Supermesogene jeweils eine Anordnung einnehmen, in der ihre semiperfluorierten Ketten eigene Bereiche bilden und dadurch möglichst gut von den aliphatischen und aromatischen Blöcken segregieren können. Eine ähnliche Packung, in der ein Kolumnensegment ebenfalls aus vier Molekülen besteht, wurde bereits für gefaltete Konformere dreiarmer Sternmesogene mit Oligobenzoatarmen und einer semiperfluorierten Kopfgruppe vorgeschlagen.^[172] Unterschiede beider Packungsmodelle in Abbildung 153 bestehen vor allem hinsichtlich der Dimerbildung und der Raumfüllung der Mesogene. In Modell 1 ist ersichtlich, dass hier alle Pyridylringe ohne gebundene Gäste für die Dimerbildung mit Supermesogenen der benachbarten Elementarzellen genutzt werden können. Die durch die antiparallele Anordnung der Pyridylringe entstehenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen lassen eine Stabilisierung der Mesophase erwarten. Jedoch verbleiben relativ große Freiräume (rot gestrichelt), welche für die Bildung von Mesophasen generell nachteilig sind. Weiterhin weist diese Struktur auch nach der Geometrieoptimierung repulsive van-der-Waals-Kräfte auf und kann demnach die Realität nicht gut beschreiben.

Da die abstoßenden Wechselwirkungen offensichtlich eine Folge zu geringer Abstände in den fluorinierten Bereichen sind, wurde ein weiteres, etwas modifiziertes Modell erstellt und geometrieoptimiert (Abbildung 153B, Modell 2). Durch Translation und Rotation der Supermesogene wurde deren Position im Vergleich zu Modell 1 so angepasst, dass die semiperfluorierten Ketten mehr Platz haben und außerdem direkt in Richtung des Zentrums der hexagonalen Zelle zeigen. Im Gegensatz zu Modell 1 und ebenso zur Packung des reinen Wirts **S13** (vgl.

Abbildung 147) bilden hierbei nicht alle, sondern nur die Hälfte der Pyridyleinheiten zwischen den stilbenoiden Armen mit Dodecyloxyketten Dimere (grün gefärbt). Die andere Hälfte dieser freien Kavitäten wird weitgehend von Ketten der Nachbarmoleküle gefüllt. Dadurch kommt es zwar zu einer Abnahme der attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der Nanosegregation, gleichzeitig ist jedoch die Raumausfüllung in diesem Modell deutlich verbessert. Neben dem bereits erwähnten höheren Gesamtanteil der peripheren Ketten würde somit auch das Packungsverhalten die gegenüber dem reinen Wirt **S13** geringere Klärtemperatur verständlich machen. Den Kraftfeldrechnungen zufolge ergeben sich durch diesen Kompromiss aus Raumfüllung und Nanosegregation zudem insgesamt anziehende van-der-Waals-Kräfte, was ebenso nahelegt, dass Modell 2 eine bessere Beschreibung der realen Struktur liefert.

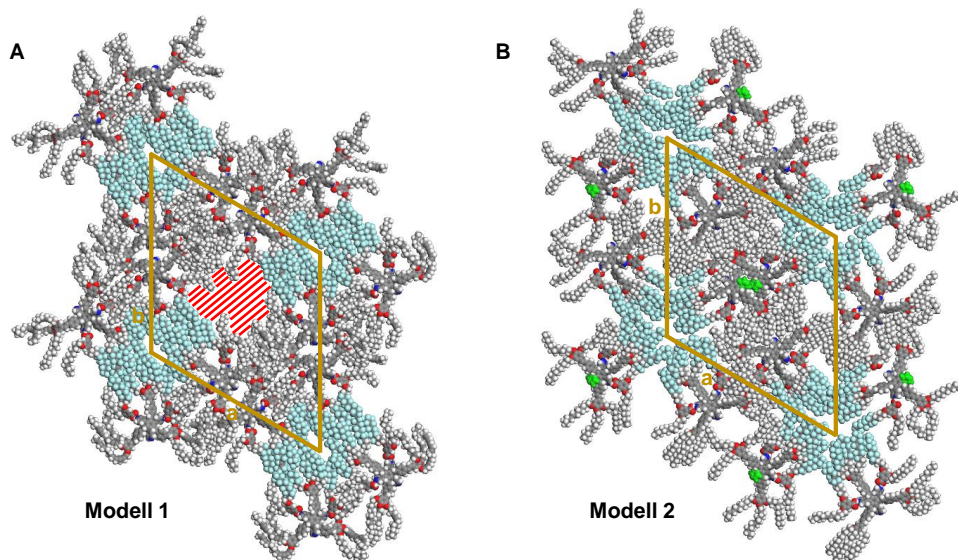


Abbildung 153. Unterschiedliche Modelle einer Superzelle aus vier Elementarzellen der hexagonalen Mesophase von Mischung **M812**. A) Modell 1: Alle Kavitäten ohne gebundene Säuren bilden Dimere. Allerdings sind relativ große, für die Mesophasenbildung ungünstige Freiräume vorhanden (rot gestrichelt). B) Modell 2: Die Dimerbildung ist nur über 50% der unbesetzten Kavitäten möglich (grün gefärbte Pyridylringe). Die Füllung des Raums ist hingegen besser als in Modell 1.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von sternförmigen Mesogenen mit kontrollierbaren Konformationen in den LC-Phasen. Frühere Studien zeigten, dass die Selbstorganisation in Mesophasen für semiflexible Mesogene aufgrund ihrer Faltung nicht vorhersagbar ist.^[52,53] Daher sollte zunächst mithilfe verschiedener Moleküldesigns geklärt werden, wie diese Faltung verhindert werden kann, und somit, ob sternförmige Konformationen in den kolumnaren Packungen realisiert werden können. Hierzu wurde erfolgreich eine Bibliothek von dreiarmigen Amidsternen, semiflexiblen Oligoestersternen mit hexasubstituiertem Benzolkern und formtreuen hexasubstituierten Benzolen synthetisiert. Letztere sollten formal C_3 -symmetrisch sein, wobei sich Oligo(phenylenvinyl)-Arme und Arylsubstituenten alternierend um den Benzolkern befinden. Diese Herausforderung konnte durch Optimierung der Synthesestrategie mittels aufeinander folgender Wittig-Horner- und Suzuki-Reaktionen gemeistert werden. Dabei ist hervorzuheben, dass das beste Ergebnis nicht durch eine konvergente, sondern durch eine divergente Synthese erhalten wurde. Hierbei wurden zunächst nicht die kompletten Oligo(phenylenvinyl)-Arme, sondern nur deren innere aromatische Einheiten an den Kern geknüpft. Anschließend wurden die drei Arylsubstituenten durch Suzuki-Reaktion angefügt, bevor die Oligo(phenylenvinyl)-Arme in einer Wittig-Horner-Reaktion vervollständigt wurden. Eine Übersicht der untersuchten Zielverbindungen geben die Abbildung 154 und 155.

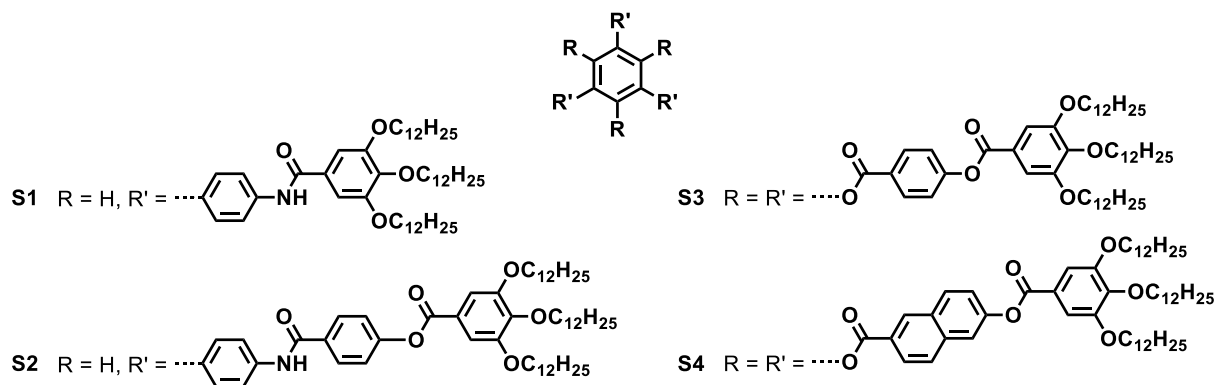


Abbildung 154. Strukturen der dreiarmigen Amidsterne **S1** und **S2** sowie der semiflexiblen Oligoestersterne **S3** und **S4**.

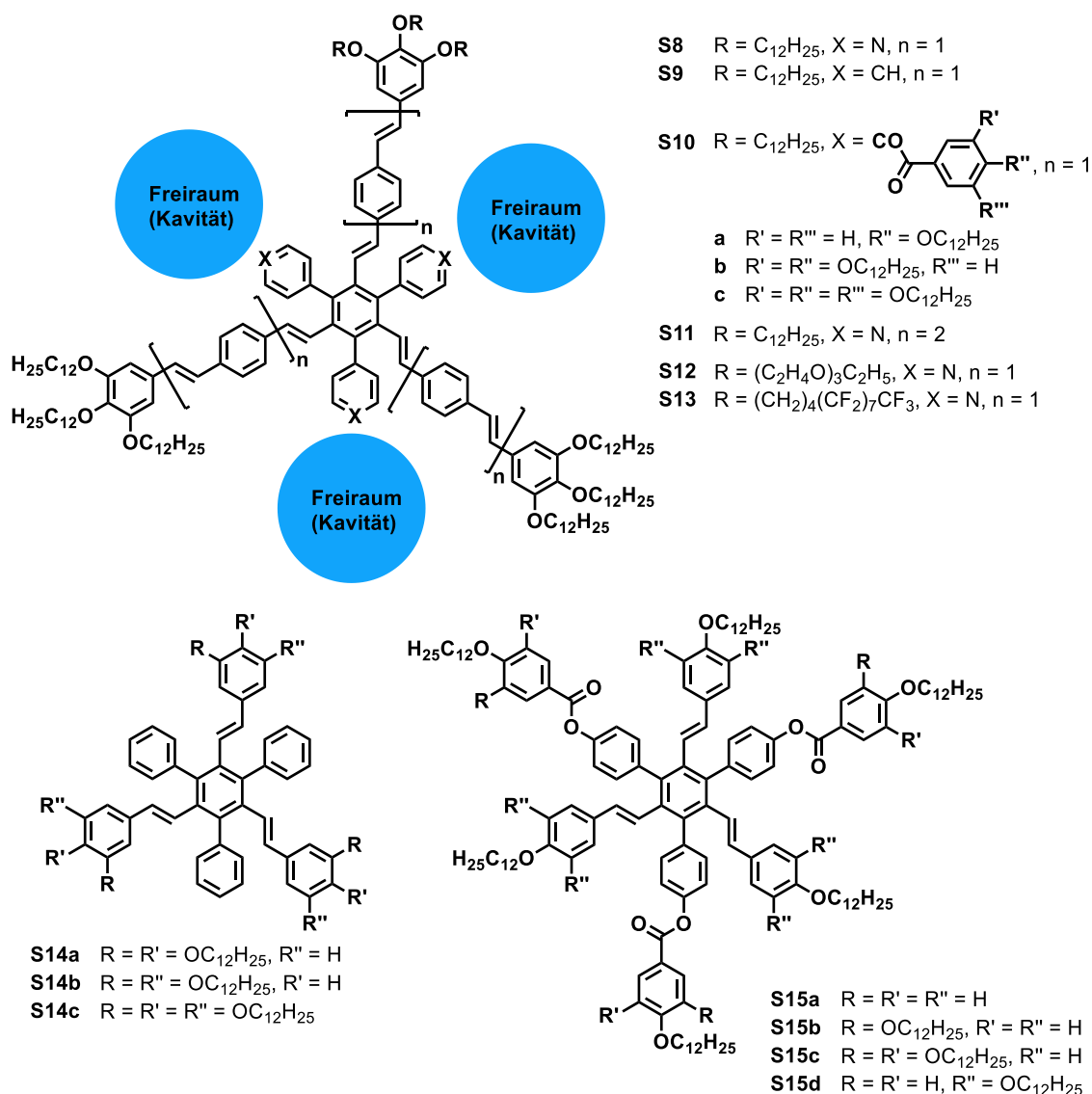


Abbildung 155. Strukturen der formtreuen stilbenoiden Sternverbindungen **S8-S15**. LC-Phasen werden von Molekülen mit mindestens neun (**S8**, **S9**, **S11**, **S12**, **S13**, **S14c**) bzw. zwölf (**S10a-c**, **S15c/d**) peripheren Ketten gebildet.

In Tabelle 33 sind die thermotropen Eigenschaften der sternförmigen Zielverbindungen zusammengefasst. Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskopie, DSC, Röntgenbeugung sowie Modellierungen zeigen, dass alle Verbindungsklassen kolumnare Mesophasen aufweisen. Ein besonderes Ergebnis offenbart sich dabei in der Familie der formtreuen hexasubstituierten Strukturen, für die bisher nur selten erfolgreich flüssigkristallines Verhalten demonstriert werden konnte.^[50,54] Die in dieser Arbeit synthetisierten stilbenoiden Verbindungen sind flüssigkristallin, wenn sie mindestens neun (**S8**, **S9**, **S11**, **S12**, **S13**, **S14c**) bzw. zwölf (**S10a-c**, **S15c/d**) periphere Ketten besitzen.

Tabelle 33. Thermotrope Eigenschaften der sternförmigen Zielverbindungen.^[a]

Verbindung	Onset [°C] (zweites Heizen)	Verbindung	Onset [°C] (zweites Heizen)
S1	Cr(Col _h) 92.8-110.3 ^[b] Col _h 144.2 I	S12	Col _x 60.5 ^[c] I
S2	g(Col _h) 83.3 Col _h 172.8 Cub 211.1 I	S13	Col _r 178.1 I
S3	Cr(Col _r) 86.4 Col _r 145.0 I	S14a	Cr 81.9 I
S4	g(Col _h) 67.0 Col _h 179.6 I	S14b	Cr 44.7 I
S8	g(Col _h) 89.3 Col _h 138.9 I	S14c	Cr 69.5 Col _h 142.9 I
S9	Cr 54.5 (Col _h 34.2) I	S15a	Cr 98.0 I
S10a	Col(<i>P2</i> ₁) 93.8 Col _h 250.8 I	S15b	g 52.5 I
S10b	Col _r 132.9-149.0 ^[b] Col _h 253.3 I	S15c	g(Col _x) 63.9 Col _h 218.2 I
S10c	Col _r 195.5 I	S15d	Cr ₁ 39.4 Cr ₂ 48.8 Col _h 272.9 I
S11	g(Col _{or}) 153.0 Col _h 194.3 I		

[a] Cr: Kristall, g: Glaszustand, Col_h: kolumnar hexagonale Phase, Col_r: kolumnar rechtwinklige Phase, Col(*P2*₁): kolumnar monokline Phase, Col_{or}: kolumnar orthorhombische Phase, Col_x: unbestimmte kolumnare Phase, Cub: kubische Phase, I: isotrope Phase. [b] im Polarisationsmikroskop beobachtet. [c] erstes Heizen.

Die detaillierte Auswertung der Kolumnendurchmesser mithilfe von äquatorialen Reflexen sowie der Dichte und der meridionalen Beugungsmuster zeigen, dass weder für die im Kernbereich versteiften dreiarmligen Amidsterne **S1** und **S2**, welche die kolumnare Struktur sogar über Wasserstoffbrücken stabilisieren können, noch für die semiflexiblen Oligoestersterne **S3** und **S4** mit hexasubstituiertem Benzolkern eine Faltung der Mesogene verhindert werden kann. Lediglich die formtreuen hexasubstituierten Benzolderivate sind in Analogie zu den formtreuen dreiarmligen Stilbensternen von M. Hügel^[201] tatsächlich formstabil, was mit der Übereinstimmung von molekularen und kolumnaren Durchmessern gezeigt werden kann. Während die Raumfüllung bei den Esterderivaten **S10a-c** zu gewöhnlichen, stabilen kolumnaren Mesophasen mit einem Mesogen je kolumnarer Wiederholungseinheit führt, müssen die zusätzlichen intrinsischen Freiräume (Kavitäten) zwischen Oligo(phenylenvinyl)-Armen der Phenyl- und Pyridylderivate **S8**, **S9** und **S11** durch Dimerenbildung und helikale Packung der Moleküle kompensiert werden (Abbildung 156). Diese Dimere werden insbesondere durch dipolare Wechselwirkungen der Pyridylringe stabilisiert, weshalb die Pyridylderivate **S8** und **S11** im Gegensatz zum monotropen Phenylderivat **S9** enantiotrope, also thermodynamisch stabile, Mesophasen ausbilden. Das kleinste Phenylderivat **S14c**, dessen intrinsische Freiräume durch die Phenylgruppen bereits vollständig gefüllt sind, ist ebenfalls enantiotrop.

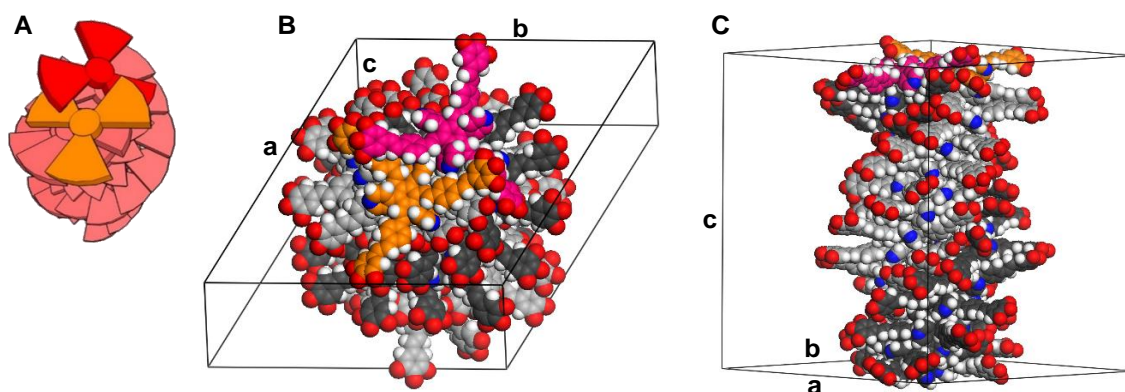


Abbildung 156. Modell der Doppelhelix von **S8**. A) Schematische Darstellung eines helikal gepackten Dimerstapels. B, C) Mit dem Programm *Materials Studio* auf Basis von Kraftfeldrechnungen (Modul „Forcite Plus“, COMPASS) geometrieoptimiertes Modell einer hexagonalen Elementarzelle mit 14 Dimeren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der aliphatischen Ketten verzichtet.

Umfassenden Untersuchungen zur Wirt-Gast-Chemie mittels Polarisationsmikroskopie, DSC, Röntgenbeugung und FT-IR-Spektroskopie zufolge können kleine Gäste in die Kavitäten von **S8** unter Bildung kolumnar hexagonaler Mesophasen eingelagert werden. Im Fall der Carbonsäuren **28a-c**, die Wasserstoffbrücken zu den Pyridylringen der Wirtmoleküle bilden, wird mit zunehmender Gastkonzentration die helikale Dimerphase des Wirts kontinuierlich in eine neue kolumnare Phase von Supermesogenen^[241] umgewandelt (Abbildung 157, Abbildung 158A). Letztere Phase besitzt einen etwas geringeren Klärpunkt und keine helikale Struktur. Die 1:3-Komplexe werden dabei bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit beider Phasen in die Dimerphase eingebaut und destabilisieren diese. Aufgrund der gleichzeitigen, mit der Einlagerung der Gäste verbundenen, Zunahme der van-der-Waals-Wechselwirkungen durchläuft die Phasenstabilität ein Maximum, das sich zwischen einer 1:1- und einer 1:2-Stöchiometrie befindet. Da die Gäste in den Supermesogenen der 1:3-Mischung vollständig von den Oligo(phenylenvinyl)-Armen und den aliphatischen Ketten umschlossen sind, handelt es sich bei der Wirtverbindung **S8** erstmals um einen flüssigkristallinen Endorezeptor mit drei Bindungsstellen (Abbildung 158B). Die Stärke der Wasserstoffbrücken und die Bindungskonstante wurden mit einem Wirt-Gast-Komplex eines C_3 -symmetrischen Exorezeptors verglichen. Interessanterweise wurde für den neuen Endorezeptor trotz schwächerer Wasserstoffbrücken eine ähnliche Bindungskonstante bestimmt, was sich durch attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen der aliphatischen Ketten erklären lässt. Daher kann in der LC-Phase, in denen die aliphatischen Ketten stärker nanosegregiert sind, eine noch stärkere Bindung der Gastmoleküle erwartet werden.

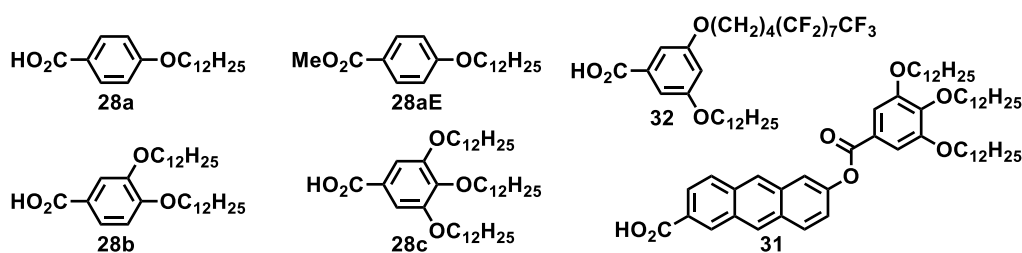


Abbildung 157. Strukturen der Carbonsäure-funktionalisierten Gäste **28a-c**, **31** und **32** sowie des Esters **28aE**.

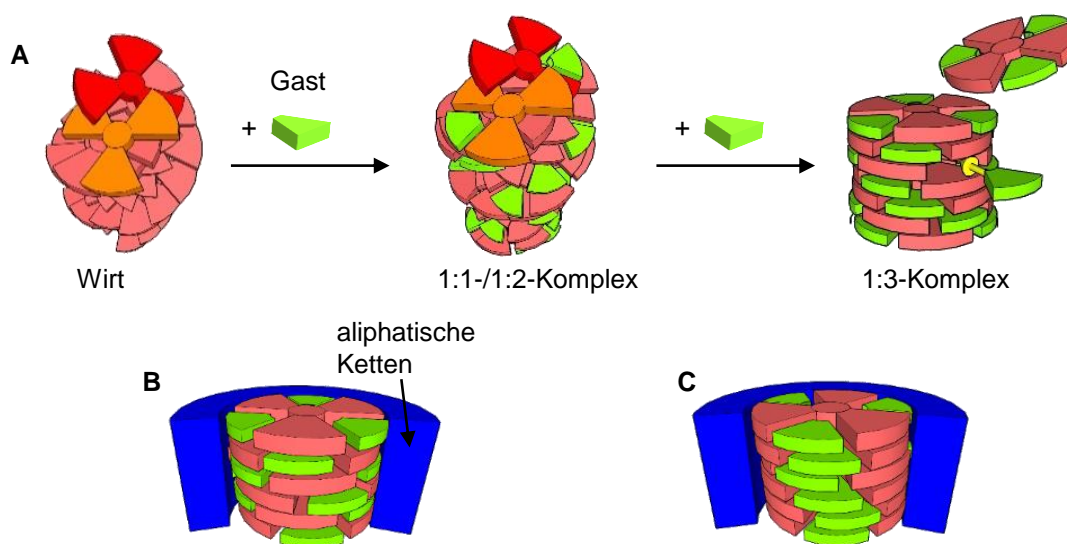


Abbildung 158. Schematische Darstellung A) der Umwandlung der kolumnar helikalen Dimerphase des reinen Wirts in die nichthelikale Mesophase der 1:3-Komplexe durch sukzessive Erhöhung des Gastanteils, B) einer kolumnaren LC-Phase der Supermesogene in den 1:3-Mischungen sowie C) der doppelt nanosegregierten Struktur in der weichkristallinen Phase der 1:3-Mischung von **S11** mit der Anthracencarbonsäure **31**.

Sternverbindung **S9** mit Phenylgruppen in den Kavitäten bildet keine homogenen Mischungen mit Carbonsäuren, da keine Wasserstoffbrückenakzeptoren vorhanden sind, welche mit der Dimerisierung der Säuremoleküle konkurrieren können, und die Säuredimere nicht in die Kavitäten passen. Die entsprechenden Methylester werden polarisationsmikroskopischen Studien zufolge zwar eingelagert, führen jedoch nicht zu stabilen Mesophasen.

Das Sternmesogen **S11** ermöglicht durch die größeren intrinsischen Freiräume die Einlagerung von funktionalen Bausteinen wie z.B. dem Anthracenchromophor **31**. Dabei werden in Abhängigkeit von der Gastkonzentration analoge, durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Strukturen wie für die Mischungen aus **S8** und den einfachen aromatischen Carbonsäurederivaten **28a-c** aufgedeckt. Dies wird untermauert durch Studien mittels Röntgenbeugung und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Aus letzterer geht hervor, dass sich die Mesophase mit drei Anthracengästen langsam in eine doppelt nanosegregierte Struktur umwandelt, in der intrakolumnar Oligo(phenylvinyl)-Arme und Anthracene Seite an Seite segregiert stapeln und so segmentierte Kolumnen bilden (Abbildung 158C). Diese Art von doppelter Nanosegregation offenbart das Potential des verwendeten Moleküldesigns im Bezug auf die Entwicklung mesomorpher Multikabelstrukturen.

Im Vergleich zu den Supermesogenen von **S8** mit **28a-c** weisen die Sternverbindungen **S10a-c** um über 100 °C höhere Klärpunkte auf, obwohl die kolumnaren Strukturen und die Größe der Mesogene sehr ähnlich sind. Daher können auch ähnliche van-der-Waals-Wechselwirkungen und ähnliche Werte für die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} erwartet werden. Da am Klärpunkt die Bedingung $\Delta H_{\text{mix}} = T_{\text{Cl}} \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ erfüllt sein muss, kann die große Differenz der Klärtemperaturen nur in unterschiedlichen Werten der Mischungsentropie ΔS_{mix} begründet liegen. Während sich in den Sternmesogenen **S10a-c** die kovalent gebundenen Pseudogäste auch beim Übergang in

die isotrope Phase gänzlich in den Kavitäten befinden, bilden im Fall der Supermesogene am Klärpunkt nicht mehr alle Carbonsäuren Wasserstoffbrücken zu den Wirtmolekülen aus. Stattdessen können die Gäste in der LC-Phase je nach Bindungsstärke die Kavitäten teilweise verlassen und mit den aliphatischen Ketten mischen. Dementsprechend steigt die Mischungsentropie ΔS_{mix} an und die Klärtemperaturen sinken. Der Einfluss der Bindungsart der Gäste auf die Mesophasenstabilität wird durch den vergleichsweise niedrigsten Klärpunkt einer 1:3-Mischung von **S8** mit dem Methylester **28aE**, also ohne spezifische Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten, bestätigt, da diese Gäste oberhalb des Klärpunkts von 73.0 °C aus den Kavitäten diffundieren. Die Klärtemperaturen der Sternmesogene lassen sich folglich über die Art der Bindung der Gastmoleküle kontrollieren (Abbildung 159). Diese Strategie ist interessant für die gezielte Kontrolle der Klärpunkte großer funktionaler Mesogene, die häufig erst bei sehr hohen Temperaturen unter Zersetzung in die isotrope Phase übergehen.^[39,95]

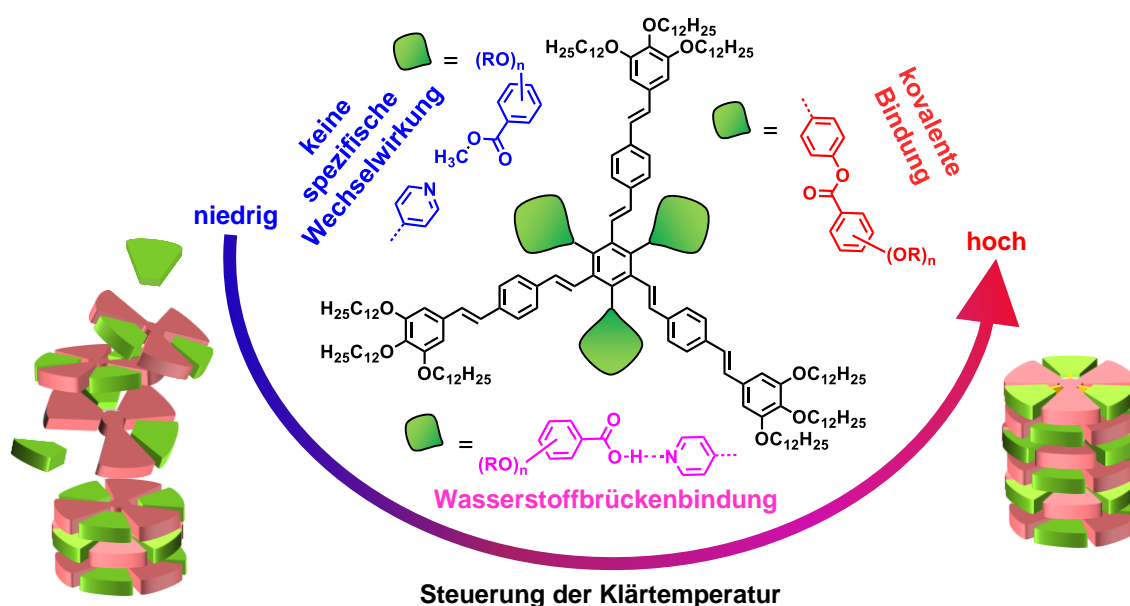


Abbildung 159. Steuerung der Klärtemperatur der sternförmigen Mesogene über die Art der Bindung zwischen den Gästen in den Kavitäten und dem stilbenoiden Wirt. Ohne spezifische Wechselwirkung ist die Klärtemperatur niedrig, mit kovalent gebundenen Pseudogästen dagegen hoch. Für Supermesogene mit Wasserstoffbrücken liegt sie dazwischen.

Um zukünftig die Kontrolle über noch komplexere Materialien zu ermöglichen, sollte abschließend geprüft werden, ob Gäste mit einer semiperfluorierten peripheren Kette selektiv in jene Kavitäten eingelagert werden, welche wie in Sternmesogen **S13** von zwei verschiedenen Peripherien (aliphatisch, semiperfluoriert) flankiert werden. Erste Strukturuntersuchungen und Modellierungen einer Mischung mit zwei Äquivalenten der Carbonsäure **32**, die mit einer semiperfluorierten Kette versehen ist, weisen auf die Bildung einer hochgeordneten kolumnar hexagonalen Mesophase und somit tatsächlich auf eine selektive Anbindung in der Flüssigkristallphase hin. Neben der detaillierten Untersuchung solcher selektiver Einlagerungen in einzelne Kompartimente der Sternmesogene wird in künftigen Projekten auch die Stabilität der konjugierten Arme, beispielweise durch Implementierung von photostabilen Oligothiophenarmen, eine Rolle spielen.

8 SUMMARY

This dissertation examines the structure-property relationships of star-shaped mesogens with controllable conformations in the LC phases. Previous studies revealed that the self-organisation in mesophases is not predictable for semi-flexible mesogens due to their folding.^[52,53] Therefore, it should first be clarified by means of different molecular designs, how this folding can be prevented, and thus, if reliable star-shaped conformations can be realized in the columnar stacks. For this reason, a library of three-armed amide stars, semi-flexible oligoester stars with a hexasubstituted benzene core and shape-persistent hexasubstituted benzenes was successfully synthesized. The latter should formally be C_3 -symmetric, in which oligo(phenylenevinylene) arms and aryl substituents are arranged alternately around the benzene core. This challenge could be accomplished by optimizing the synthetic strategy using subsequently Wittig-Horner and Suzuki reactions. It should be noted that the best result was obtained not by a convergent, but by a divergent synthesis. Thus, at first not the complete oligo(phenylenevinylene) arms, but only their inner aromatic units were connected to the core. Subsequently the three aryl substituents were attached by a Suzuki reaction, before the oligo(phenylenevinylene) arms were completed by a Wittig-Horner reaction. A survey of the investigated target compounds is given in Figures 160 and 161.

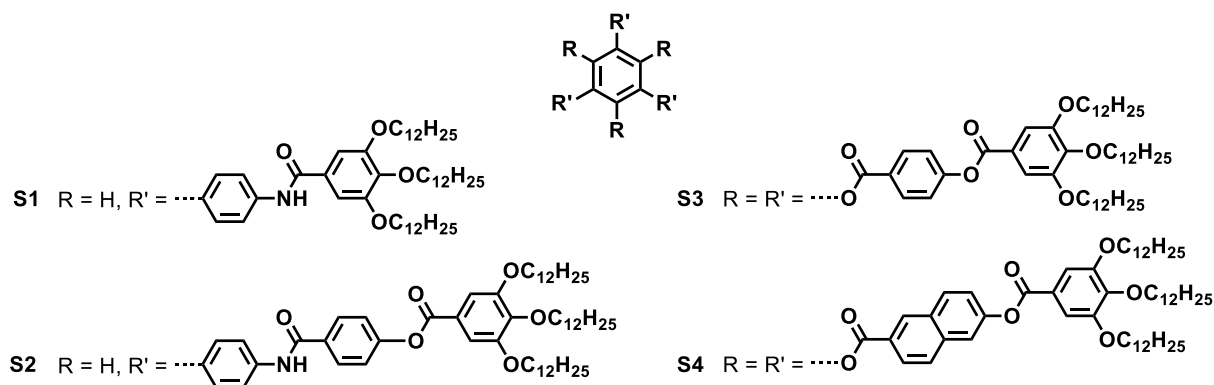


Figure 160. Structures of the three armed amide stars **S1** and **S2** and of the oligoester stars **S3** and **S4**.

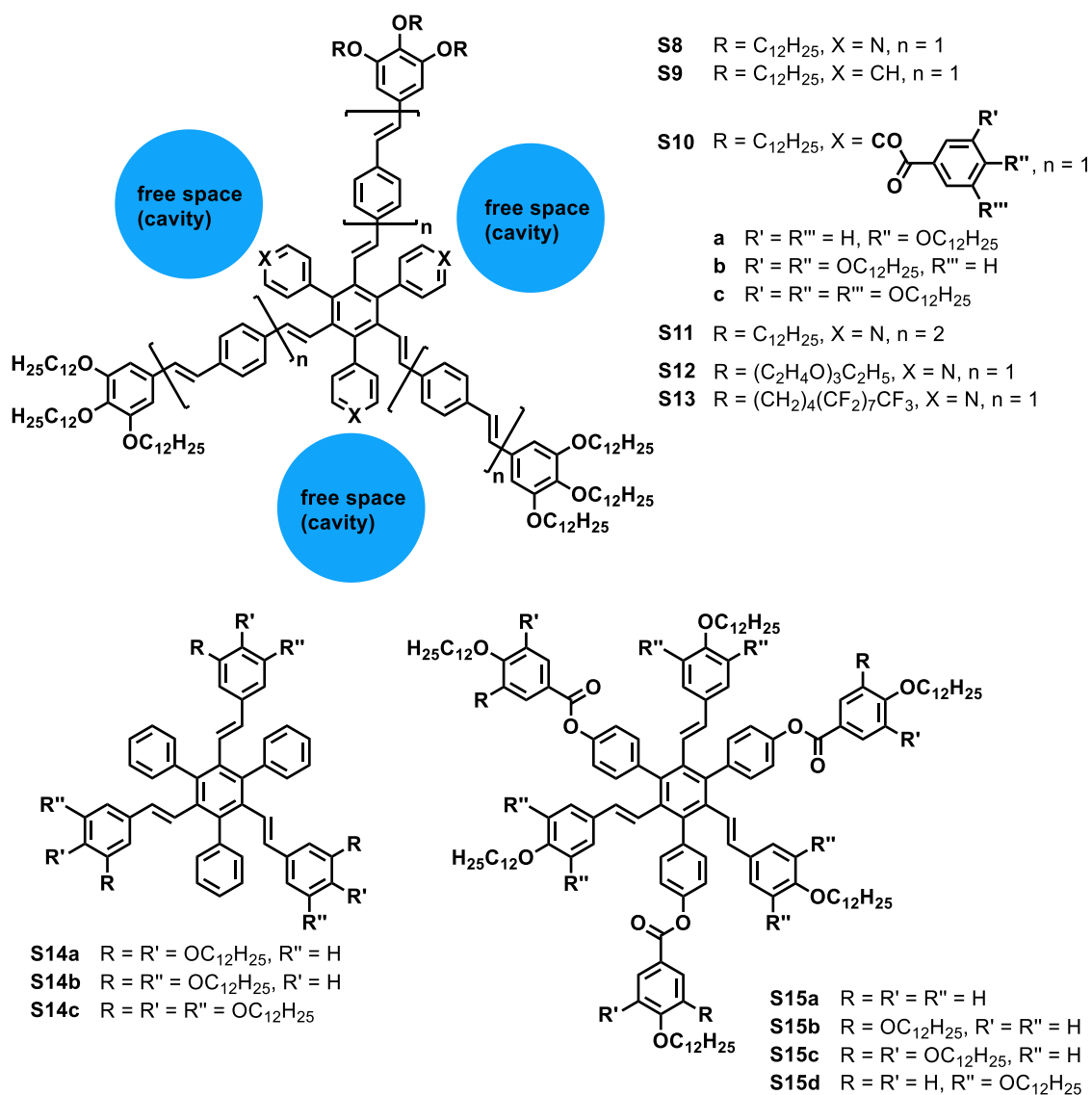


Figure 161. Structures of the shape-persistent stilbenoid star compounds **S8-S15**. LC phases are formed by molecules with at least nine (**S8, S9, S11, S12, S13, S14c**) or twelve (**S10a-c, S15c/d**) peripheral chains.

Table 34 summarizes the thermotropic properties of the star-shaped target compounds. Investigations by polarizing optical microscopy, DSC, X-ray scattering and modeling show that all types of compounds exhibit columnar mesophases. A special result reveals in the family of the shape-persistent hexasubstituted structures for which liquid crystalline behavior has rarely been successfully demonstrated so far.^[50,54] The stilbenoid compounds synthesized in this work are liquid crystalline, if they contain at least nine (**S8, S9, S11, S12, S13, S14c**) or twelve (**S10a-c, S15c/d**) peripheral chains.

Table 34. Thermotropic properties of the star-shaped target compounds.^[a]

com- pound	onset [°C] (second heating)	com- pound	onset [°C] (second heating)
S1	Cr(Col _h) 92.8-110.3 ^[b] Col _h 144.2 I	S12	Col _x 60.5 ^[c] I
S2	g(Col _h) 83.3 Col _h 172.8 Cub 211.1 I	S13	Col _r 178.1 I
S3	Cr(Col _r) 86.4 Col _r 145.0 I	S14a	Cr 81.9 I
S4	g(Col _h) 67.0 Col _h 179.6 I	S14b	Cr 44.7 I
S8	g(Col _h) 89.3 Col _h 138.9 I	S14c	Cr 69.5 Col _h 142.9 I
S9	Cr 54.5 (Col _h 34.2) I	S15a	Cr 98.0 I
S10a	Col(<i>P2</i> ₁) 93.8 Col _h 250.8 I	S15b	g 52.5 I
S10b	Col _r 132.9-149.0 ^[b] Col _h 253.3 I	S15c	g(Col _x) 63.9 Col _h 218.2 I
S10c	Col _r 195.5 I	S15d	Cr ₁ 39.4 Cr ₂ 48.8 Col _h 272.9 I
S11	g(Col _{or}) 153.0 Col _h 194.3 I		

[a] Cr: crystal, g: glassy state, Col_h: columnar hexagonal phase, Col_r: columnar rectangular phase, Col(*P2*₁): columnar monoclinic phase, Col_{or}: columnar orthorhombic phase, Col_x: undefined columnar phase, Cub: cubic phase, I: isotropic phase. [b] observation from polarizing optical microscopy. [c] first heating.

The detailed evaluation of the column diameters, using equatorial reflections, as well as the density and the meridional scattering patterns shows that neither the three armed amide stars **S1** and **S2** stiffened in the core area, which can stabilize the columnar structure even by hydrogen bonding, nor the semi-flexible oligoester stars **S3** and **S4** with a hexasubstituted benzene core can be prevented from folding. Only the shape-persistent hexasubstituted benzene derivatives are inherently stable in analogy to the three armed stilbene stars of M. Hügel^[201] demonstrated by the similar molecular and columnar diameters. Whereas the space filling of the ester derivatives **S10a-c** leads to ordinary, stable columnar mesophases with one mesogen per columnar repeating unit, the additional intrinsic free spaces (cavities) between the oligo-(phenylenevinylene) arms of the phenyl and pyridyl derivatives **S8**, **S9** and **S11** must be compensated by dimer formation and helical packing of the molecules (Figure 162). These dimers are stabilized in particular by dipolar interactions of the pyridyl rings which is why the pyridyl derivatives **S8** and **S11**, in contrast to the monotropic phenyl derivative **S9**, form enantiotropic, thermodynamically stable mesophases. The smallest phenyl derivative **S14c**, whose intrinsic free spaces are already completely filled by the phenyl groups, is also enantiotropic.

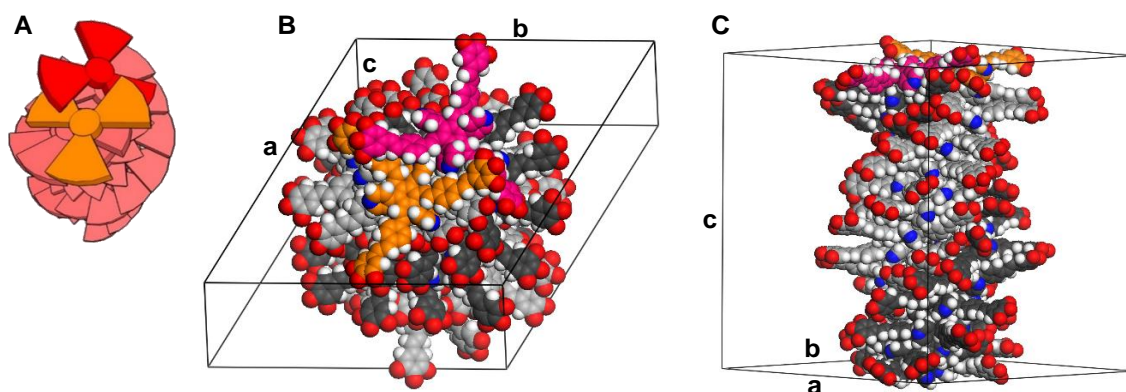


Figure 162. Model of the double helix of **S8**. A) Schematic representation of a helically packed dimer stack. B, C) With the program *Materials Studio* based on force field calculations (module „Forcite Plus“, COMPASS) geometry optimized model of a hexagonal unit cell with 14 dimers. For clarity, the aliphatic chains are not shown.

Comprehensive investigations of the host-guest chemistry using polarizing optical microscopy, DSC, X-ray scattering and FT-IR spectroscopy demonstrate that small guests can be incorporated into the cavities of **S8** to form columnar hexagonal mesophases. In the case of carboxylic acids **28a-c**, which form hydrogen bonds with the pyridyl rings of the hosts, the helical dimer phase of the host is continuously converted into a new columnar phase of supermesogens^[241] upon increasing the guest concentration (Figure 163, Figure 164A). The latter phase possesses a slightly lower clearing point and lacks the helical structure. In consequence of the structural similarity of both phases the 1:3 complexes are incorporated into the dimer phase and destabilize it. Due to the simultaneous increase of the van der Waals interactions associated with the incorporation of the guests the phase stability passes through a maximum which is located between a 1:1 and a 1:2 stoichiometry. Since the guests of the supermesogens of the 1:3 mixture are entirely enclosed by the oligo(phenylenevinylene) arms and the aliphatic chains, the host compound **S8** is the first liquid crystalline endoreceptor with three binding sites (Figure 164B). The strength of the hydrogen bonds and the binding constant have been compared to a host-guest complex of a C_3 -symmetric exoreceptor. Interestingly, despite the weaker hydrogen bonds of the endoreceptor a similar binding constant was determined, which can be explained by attractive van der Waals interactions of the aliphatic chains. Therefore, in the LC phase, in which the aliphatic chains are strongly nanosegregated, a even stronger binding of the guest molecules can be expected.

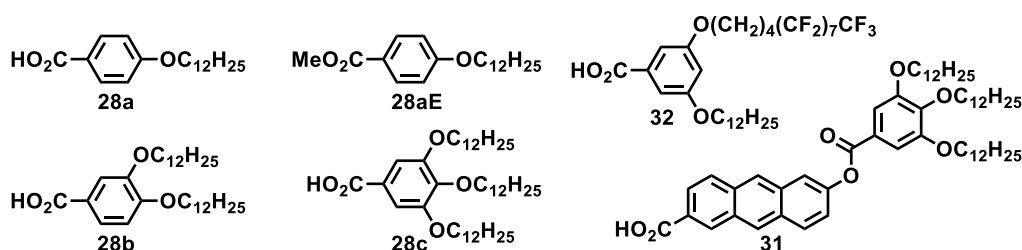


Figure 163. Structures of the carboxylic acid functionalized guest molecules **28a-c** and **31** and of the ester **28aE**.

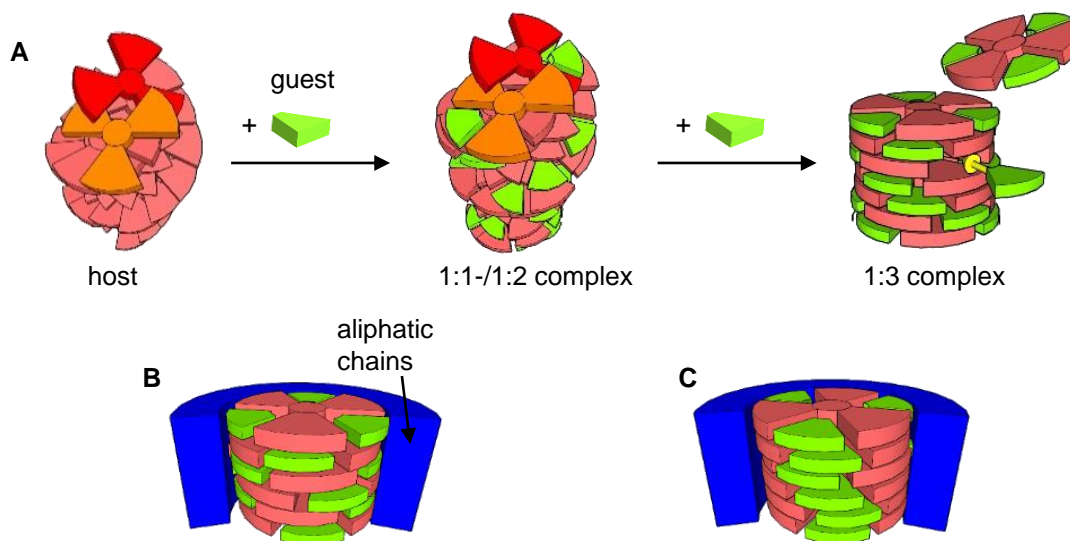


Figure 164. Schematic representation of A) the conversion of the columnar helical dimer phase of the pure host into the nonhelical mesophase of the 1:3 complexes by successive increase in the guest proportion, B) a columnar LC phase of the supermesogens in den 1:3 mixtures and C) the double nanosegregated structure in the soft crystalline phase of the 1:3 mixture of **S11** with the anthracene carboxylic acid **31**.

Star compound **S9** with phenyl groups in the cavities does not form homogeneous mixtures with carboxylic acids, since there are no hydrogen bond acceptors, which can compete with the dimerization of the acid molecules, and the acid dimers do not fit into the cavities. According to polarizing microscopic studies, the corresponding methyl esters are incorporated, but do not lead to stable mesophases.

Owing to the larger intrinsic free spaces the star mesogen **S11** facilitates the incorporation of functional building blocks such as the anthracene chromophore **31**. Depending on the guest concentration analogous structures, stabilized by hydrogen bonding, are revealed as for the mixtures of **S8** and the simple aromatic carboxylic acid derivatives **28a-c**. This is substantiated by studies using X-ray scattering and solid state NMR spectroscopy. The latter uncovered that the mesophase with three anthracene guests slowly converts into a double nanosegregated structure in which oligo(phenylenevinylene) arms and anthracenes intracolumnarily stack segregated side by side and thus form segmented columns (Figure 164C). This type of double nanosegregation reveals the potential of the molecular design used with respect to the development of mesomorphic multi cable structures.

In comparison to the supermesogens of **S8** with **28a-c** the star compounds **S10a-c** exhibit more than 100 °C higher clearing points, although the columnar structures and the size of the mesogens are very similar. Therefore similar van der Waals interactions and similar values for the mixing enthalpy ΔH_{mix} can also be expected. Since the condition $\Delta H_{\text{mix}} = T_{\text{Cl}} \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ must be fulfilled at the clearing point, the large difference of the clearing temperatures can only be due to different values of the mixing entropy ΔS_{mix} . Whereas the covalently bonded pseudo guests of the star mesogens **S10a-c** persist entirely in the cavities even at the transition to the isotropic phase, in the case of the supermesogens not all carboxylic acids form hydrogen bonds

to the host molecules anymore at the clearing point. Instead guests can partially leave the cavities in the LC phase and mix with the aliphatic chains, depending on the bond strength. Correspondingly the mixing entropy ΔS_{mix} increases and the clearing temperatures decrease. The influence of the binding mode of the guests on the mesophase stability is confirmed by the comparatively lowest clearing point of a 1:3 mixture of **S8** with the methyl ester **28aE** without any specific interaction between both components, since these guest diffuse out of the cavities above the clearing temperature of 73.0 °C. As a consequence, the clearing temperatures of the star mesogens can be controlled by the binding mode of the guest molecules (Figure 165). This strategy is interesting for a systematic control of the clearing points of large functional mesogens which frequently transform into the isotropic phase at very high temperatures under decomposition.^[39,95]

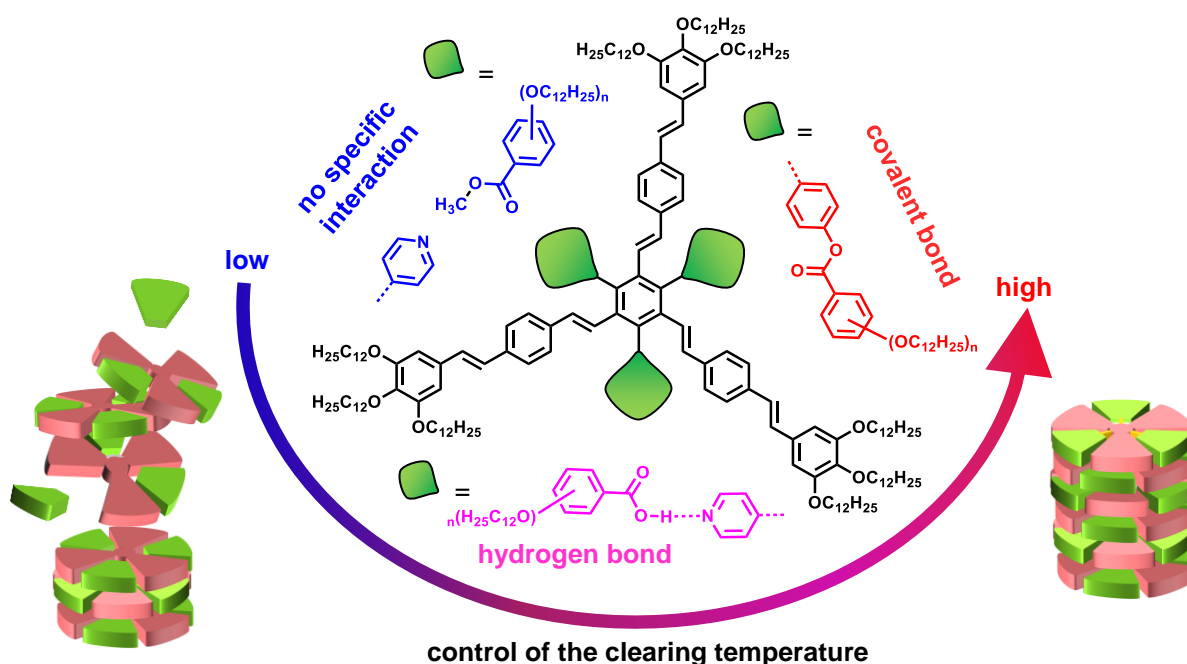


Figure 165. Control of the clearing temperature of the star-shaped mesogens by the binding mode between the guests in the cavities and the host. Without specific interaction the clearing temperature is low, however with covalently bound pseudo guests it is high. For supermesogens with hydrogen bonded guests the clearing temperature is intermediate.

In order to enable control over even more complex materials in the future, it should finally be examined, whether guests with a semiperfluorinated peripheral chain are selectively incorporated into those cavities, which are flanked by two different peripheries (aliphatic, semiperfluorinated) as in star mesogen **S13**. Initial structural investigations and modeling of a mixture with two equivalents of carboxylic acid **32**, tached with a semiperfluorinated chain, indicate the formation of a highly ordered columnar hexagonal mesophase and thus indeed point to a selective binding in the liquid crystal phase. In addition to the detailed investigation of such selective incorporations into individual compartments of the star mesogens, the stability of the conjugated arms will also play a role in future projects, for example by implementing photostable oligothiophene arms.

9 EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Allgemeine Angaben und verwendete Geräte

Für die **Gelpermeationschromatographie** wurde ein *Prominence* HPLC System der Fa. *Shimadzu* mit einem UV-Vis-Detektor vom Typ *SPD-M20A* in Kombination mit präparativen GPC-Säulen (Vorsäule 20 x 50 mm, 10 μ , zwei Säulen 20 x 600 mm, 10 μ , je einmal 50 Å und 500 Å) der Fa. *PSS* eingesetzt. Die Elution der Proben erfolgte mit CHCl_3 der Qualität „HPLC grade“. Als Software diente das Programm *LabSolutions* der Fa. *Shimadzu*. Alle Proben wurden vor der Injektion über einen Spritzenvorsatzfilter (0.2 μm) filtriert.

NMR-Spektren wurden bei 298 K am Spektrometer *Avance III HD 400* der Fa. *Bruker* aufgenommen. Die Messfrequenz betrug bei ^1H -NMR-Messungen 400 MHz und bei ^{13}C -NMR-Messungen 100 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Zur Auswertung der Spektren mit der Software *TopSpin* (Version 3.2) erfolgte die Referenzierung anhand bekannter Literaturwerte für die verwendeten Lösungsmittel.^[262] Bei ^1H -NMR-Spektren diente das Signal der Restprotonen als interner Standard: CDCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), DMSO-d_6 ($\delta = 2.50$ ppm), Benzol-d_6 ($\delta = 7.16$ ppm), THF-d_8 ($\delta = 1.72, 3.58$ ppm). Für ^{13}C -NMR-Spektren wurde das Resonanzsignal des Kohlenstoffatoms als interner Standard genutzt: CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm), DMSO-d_6 ($\delta = 39.52$ ppm), Benzol-d_6 ($\delta = 128.06$ ppm), THF-d_8 ($\delta = 25.31, 67.21$ ppm). Die Signalzuordnung wurde durch 2D-NMR-Messungen (COSY, HSQC, HMBC) ermöglicht. Folgende Symbole wurden zur Beschreibung der Multiplizität der Signale verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, br = breit. Die Kopplungskonstante J wurde in Hz angegeben.

Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem *Avance III HD 600* der Fa. *Bruker* durchgeführt. Dieses Spektrometer ist mit einem *Ascend* Magnet mit einem Standarddurchmesser von 54 mm sowie einem 3.2 mm Doppelresonanz-Probenkopf (^{15}N - ^{31}P / ^{19}F - ^1H) ausgestattet. Die zu messenden Proben wurden jeweils in einen Rotor aus ZrO_2 gefüllt. ^{13}C -CP/MAS-Spektren wurden bei 151 MHz für Rotationsfrequenzen von 10.0, 17.0 oder 19.5 kHz \pm 5 Hz unter Anwendung einer Kreuzpolarisationssequenz, in der die Rampe der ^1H -Leistung linear von 50 auf 100 % erhöht wurde, aufgenommen.^[263] Dabei wurden Kontaktzeiten von 1 ms, 2 ms und 4 ms verwendet. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Pulsen betrug 2.5 s bzw. 4 s. Die Protonenentkopplung erfolgte mit der SPINAL-64-Sequenz mit einer Entkopplungsfeldstärke von 116 kHz. Außerdem dienten teilweise zusätzliche Spektren mit kürzeren Kontaktzeiten von 50 bzw. 100 μs zur Signalunterdrückung von quartären aromatischen Kohlenstoffatomen und dadurch zu deren Identifizierung. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte über Adamantan als externe Referenz (Tiefeldsignal bei 38.38 ppm). Zweidimensionale heteronukleare ^1H - ^{13}C -dipolare Korrelationspektren (HETCOR) wurden mittels einer „frequency-switched“ Lee-Goldburg-Sequenz (FSLG)^[264] bei einer Spinfrequenz von 17 kHz, einer Kontaktzeit von 400 μs und einer Wartezeit von 4 s gemessen. Ein 2D ^1H - ^{13}C -HETCOR von

Tyrosinhydrochlorid unter gleichen Bedingungen wurde in diesen Fällen zur Kalibrierung der ^1H -chemischen Verschiebung herangezogen (Hochfeldsignal bei 2.50 ppm).

^1H -NMR-Titrationsen wurden bei 298 K am Spektrometer *Avance III HD 400* der Fa. *Bruker* (400 MHz) durchgeführt. Das Lösungsmittel CDCl_3 wurde vor den Experimenten über basisches Al_2O_3 filtriert, um eventuell vorhandene Säurespuren zu neutralisieren. Die Wirtverbindungen **S8** bzw. **110** wurden in CDCl_3 gelöst (Wirtkonzentration ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Für die erste Messung wurden ca. 0.5 mL in ein NMR-Röhrchen überführt. Die restliche Lösung des Wirts wurde mit 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**) als Gastmolekül versetzt (Gastkonzentration ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Diese neue Stammlösung wurde schrittweise ins NMR-Röhrchen gegeben, so dass während der Titration die Wirtkonzentration konstant blieb und sich die Gastkonzentration erhöhte. Nach jeder Zugabe wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen in *ortho*-Position zum Stickstoff der Pyridylringe in Abhängigkeit von der Gastkonzentration herangezogen.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte am *autoflex II LRF* (MALDI) sowie am *micrOTOF focus* (ESI). Hersteller beider Geräte ist die Fa. *Bruker Daltonics*.

Elementaranalysen wurden mit einem vario micro cube der Fa. *Elementar Analysensysteme* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

Für **polarisationsmikroskopische Studien** wurde ein *Eclipse LV100POL* der Fa. *Nikon* verwendet. Die Proben wurden auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Anschließend erfolgte die Temperierung mit einem Heiztisch *T95-HS* der Fa. *Linkam*. Bild-Aufnahmen sowie deren Bearbeitung wurden mit der Software *NIS-Elements Br 4.00.12* durchgeführt. Die angegebenen Messtemperaturen wurden durch Korrektur über eine Eichkurve erhalten.

Die **dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)** erfolgte an einem Gerät *DSC Q1000* der Fa. *TA Instruments*. Die Proben wurden in einem Aluminiumtiegel mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen. Die Software *Universal Analysis 2000* wurde zur Auswertung herangezogen.

Röntgendiffraktogramme wurden am Gerät *Nanostar* der Fa. *Bruker* (*Microfocus* Kupfer Anode, *Incoatec* Röntgenröhre) aufgenommen. Dieses besitzt einen *VANTEC-2000 2D*-Detektor. Orientierte Proben wurden als Faser durch Extrudieren der Verbindungen in der flüssigkristallinen Phase erzeugt. Die Faser wurde in ein Markröhrchen überführt und dieses in einen Probenhalter eingeklebt. Folgende Abstände zwischen Probe und Detektor konnten für Messungen eingestellt werden: 13 cm, 21 cm (gekippter Detektor), 28 cm, 68 cm, 107 cm. Dabei wurde die Röntgenbeugung bei 21 cm an einer stehenden Faser und bei allen anderen Abständen an einer liegenden Faser durchgeführt. Die aus liegenden Fasern erhaltenen Diffraktogramme wurden für Abbildungen um 90° gedreht, so dass in dieser Arbeit immer der Äquator in x- und der Meridian in y-Richtung zu finden sind. Die angegebenen Messtemperaturen wurden durch Korrektur über eine Eichkurve erhalten. Die Messdaten wurden mit

der Software *Datasqueeze 3.0.4* ausgewertet. Die Kalibrierung wurde mit Silberbehenat durchgeführt. Hierbei kann es konstruktionsbedingt generell zu einer leichten Variation des Probe-Detektor-Abstands bei verschiedenen Kalibriermessungen kommen. Zu Vergleichszwecken wurden unterschiedliche Proben daher immer mit derselben Silberbehenat-Messung kalibriert.

Zur Durchführung der **FT-IR-Mikroskopie** wurde jeweils ein dünner Film der Probe auf einem KBr-Plättchen präpariert. Die Messungen wurden dabei mit dem Gerät *IRAffinity-1* der Fa. *Shimadzu* durchgeführt. Zur Fokussierung wurde die Software *aimview* und zur Aufnahme der Spektren das Programm *IRsolution* verwendet. Die Variation der Temperatur erfolgte über einen Heiztisch *TP 94* der Fa. *Linkam*. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums des KBr-Plättchens erfolgten die Messungen der Probe an einer geeigneten Stelle des dünnen Films. Da die KBr-Plättchen aufgrund von Inhomogenitäten, wie z.B. Kratzern, an verschiedenen Stellen eine unterschiedliche Transparenz besitzen und eine Messung von Probe und Referenz an derselben Stelle nicht möglich ist, kann es vorkommen, dass in den Spektren teilweise auch etwas größere Werte als 100% für die Transmission erscheinen.

UV-Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer *Lambda 950* der Fa. *Perkin-Elmer* mit der Software *UV WinLab* aufgenommen. Messungen in Lösung wurden mit CH_2Cl_2 spektroskopischer Qualität in Quarzglasküvetten der Fa. *Hellma* mit einer Ganglänge von 1 cm durchgeführt. Zur Aufnahme von Spektren in Festphase wurden Lösungen der Substanzen in CH_2Cl_2 auf Quarzplättchen getropft. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe vor der Messung für 5 min in der flüssigkristallinen Phase getempert.

Fluoreszenzspektren in Lösung wurden an einem *QM4-2003* Fluoreszenzspektrometer der Fa. *Photon Technology International* mit der Software *FelixGX 4.1.2* aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 spektroskopischer Qualität und als Probengefäß eine Quarzglasküvette der Fa. *Hellma* mit einer Ganglänge von 1 cm verwendet.

Für die **Fluoreszenzmikroskopie** wurden ein Mikroskop *Eclipse LV100POL* sowie die Strahlengquelle *Intensilight C-HGFI* der Fa. *Nikon* verwendet. Spektren wurden mit der Spektroskopie-Applikation der Software *NIS-Elements Br 4.00.12* aufgenommen. Die Proben wurden auf einen Objekträger gegeben, mit einem darauf gelegten Quarzplättchen geglättet und mit einem Heiztisch *T95-HS* der Fa. *Linkam* temperiert. Aufnahmen erfolgten über ein Objektiv mit 20-facher Vergrößerung.

Die **Dichtebestimmung** für die Verbindung **S8** wurde mithilfe der Auftriebsmethode durchgeführt. Mit dieser Technik lässt sich generell die minimale Dichte bestimmen. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen wurde die Substanz zunächst in einem Extruder unter Vakuum geschmolzen. Durch anschließendes Extrudieren in der flüssigkristallinen Phase wurde ein Faden erhalten, welcher in mehrere Stücke zerteilt wurde. Diese wurden bei 22 °C zusammen mit Methanol, das zuvor mittels Ultraschallbad entgast wurde, in ein Präparateglas gegeben. Anschließend wurde solange deionisiertes Wasser zugetropft, bis alle Stücke aufgestiegen

waren. Für jedes Fadenstück konnte aus den Anteilen von Methanol und Wasser die Dichte der jeweiligen Mischung gemäß bekannter Literaturwerte bestimmt werden.^[265] Manche Fadenstücke wiesen demnach eine Dichte von 0.96-0.97 g/cm³ aufgrund von Lufteinschlüssen auf. Für andere Stücke ergab sich ein Wert von 0.98 g/cm³, welcher daher auch als Mindestwert für die Dichte angenommen wird.

9.2 Reaktionsdurchführung

Chemikalien wurden bei *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Merck*, *Sigma-Aldrich* und *VWR* gekauft und soweit nicht anders erwähnt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle Reaktionen mit hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden in diesen Fällen vorher nach Standardmethoden getrocknet: THF über Kalium, DMF und CH₂Cl₂ über CaH₂.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Kieselgel-DC-Aluminiumfolien *60 F254* der Fa. *Macherey-Nagel* verwendet.

Als Füllmaterial für **Säulenchromatographien** diente *Kieselgel 60* (0.063-0.200 mm, 70-230 mesh) der Fa. *Macherey-Nagel*. Die Säulen wurden nass gepackt. Die Laufmittelzusammensetzung ist stets in Volumenprozent angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Wittig-Horner-Reaktionen (AAV 1)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Phosphonat und Aldehyd in trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurde portionsweise KO^tBu zugegeben. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und unter Lichtausschluss für eine geeignete Zeit gerührt. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch Filtration der Reaktionsmischung, Nachwaschen mit CH₂Cl₂, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Säulenchromatographie des Rückstands.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Veresterungen und Amidierungen mit DCC und DPTS (AAV 2)

Eine Carbonsäure wurde mit DCC und DPTS sowie einem Alkohol oder Amin in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde DPTS durch Filtration abgetrennt, mit CH₂Cl₂ nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

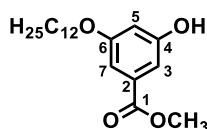
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Wirt-Gast-Systemen (AAV 3)

Die Komponenten wurden getrennt in CH₂Cl₂ gelöst und jeweils über einen Spritzenvorsatzfilter (0.2 µm) filtriert. Nach Vereinigung beider Lösungen und Rühren für 10 min wurde das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Benzol gelöst und im Ölpumpenvakuum gefriergetrocknet.

9.3 Synthese der Kopfgruppen

3-Dodecyloxy-5-hydroxybenzoesäuremethylester (**80**)

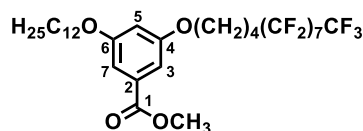


3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**79**, 4.00 g, 23.8 mmol, 1.00 Äq.), Bromdodecan (7.50 mL, 7.71 g, 30.9 mmol, 1.30 Äq.) und K_2CO_3 (4.94 g, 35.7 mmol, 1.50 Äq.) wurden für 18 h bei 50 °C in DMF (70 mL) gerührt. Nach Zugabe von Eis (100 mL) und Auftauen der Reaktionsmischung auf Umgebungstemperatur wurde das Produkt mit EtOAc (4 x 100 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$, Einengen der Lösung unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Trennung (Cyclohexan/EtOAc 4:1 → 2:1) ergaben das gewünschte Produkt **80** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: (2.40 g, 7.13 mmol, 30%).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.21-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.44 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.76 (m, 2H, OCH_2CH_2), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, OCH_2), 5.85 (br s, 1H, OH), 6.62 (m, 1H, 5-H), 7.14 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 3-H), 7.16 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 7-H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.4, 29.6, 29.6, 31.9 (CH_2), 52.3 (OCH_3), 68.4 (OCH_2), 107.1 (C_t , C-5), 107.8 (C_t , C-3), 109.0 (C_t , C-7), 131.8 (C_q , C-2), 156.8 (C_q , C-6), 160.4 (C_q , C-4), 167.2 (C_q , C-1). — EI: m/z (%): ber. für $C_{20}H_{32}O_4$ [M^+]: 336.2; gef. 168.3 (100, M^{2+}), 336.3 (24, M^+).

5-Dodecyloxy-3-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzoesäuremethylester (**81**)

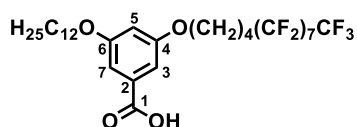


Zu einer Lösung von **80** (1.40 g, 4.16 mmol, 1.00 Äq.) und 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecyltosylat (2.96 g, 4.58 mmol, 1.10 Äq.) in DMF (50 mL) wurde K_2CO_3 (1.15 g, 8.32 mmol, 2.00 Äq.) gegeben. Nach Rühren für 20 h bei 50 °C wurde die Suspension mit konz. HCl neutralisiert, H_2O (100 mL) hinzugefügt und der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 4:1 → 2:1) ergab **81** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 2.43 g (3.00 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.20-1.39 (m, 16H, CH_2), 1.40-1.50 (m, 2H, 5- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.74-1.92 (m, 6H, 3- OCH_2CH_2 , 5- OCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.09-2.23 (m, 2H, CH_2CF_2), 3.90 (s, 3H, 1- OCH_3), 3.97 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, 6- OCH_2), 4.02 (t, 3J = 5.8 Hz, 2H, 4- OCH_2), 6.63 (m, 1H, 5-H), 7.15 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 7-H), 7.18 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 17.4 (t, $^3J_{\text{C,F}}$ = 3.6 Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.8, 26.1, 29.3, 29.5, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8 (CH_2), 30.8 (t, $^2J_{\text{C,F}}$ = 22.3 Hz, CF_2CH_2), 32.1 (CH_2), 52.4 (1- OCH_3), 67.6 (4- OCH_2), 68.5 (6- OCH_2), 106.7 (C_t , C-5), 107.5 (C_t , C-3), 108.1 (C_t , C-7), 132.1 (C_q , C-2), 159.9 (C_q , C-4), 160.4 (C_q , C-6), 167.1 (C_q , C-1). — MS (MALDI-TOF, +): m/z : 810.2 (100, M^+).

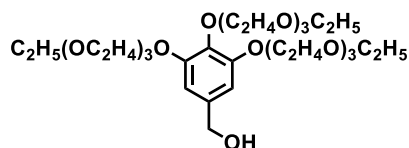
5-Dodecyloxy-3-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)benzoesäure (**32**)



Eine Lösung des Esters **81** (180 mg, 222 μmol , 1.00 Äq.) in Dioxan (20 mL) und H_2O (5 mL) wurde mit KOH (75.0 mg, 1.33 mmol, 6.00 Äq.) versetzt und für 3 h bei 105 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurde die Mischung mit konz. HCl angesäuert und H_2O (20 mL) hinzugefügt. Filtration und Waschen des Rückstands mit H_2O (10 mL) lieferten die Carbonsäure **32** als farbloses Pulver.

Ausbeute: 130 mg (163 μmol , 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.21-1.40 (m, 16H, CH_2), 1.42-1.49 (m, 2H, 6- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75-1.93 (m, 6H, 4- OCH_2CH_2 , 6- OCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.10-2.23 (m, 2H, CH_2CF_2), 3.98 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, 6- OCH_2), 4.03 (t, 3J = 5.8 Hz, 2H, 4- OCH_2), 6.68 (m, 1H, 5-H), 7.21 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 7-H), 7.24 (dd, 4J = 2.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 17.3 (t, $^3J_{\text{C,F}}$ = 9.9 Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.8, 26.1, 28.8, 29.3, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8 (CH_2), 30.8 (t, $^2J_{\text{C,F}}$ = 14.3 Hz, CF_2CH_2), 32.1 (CH_2), 67.6 (4- OCH_2), 68.6 (6- OCH_2), 107.5 (C_t , C-5), 108.0 (C_t , C-3), 108.6 (C_t , C-7), 130.9 (C_q , C-2), 160.0 (C_q , C-4), 160.4 (C_q , C-6), 170.8 (C_q , C-1). — MS (MALDI-TOF, +): m/z : 796.2 (100, M^+). — EA: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{F}_{17}\text{O}_4$, 796.61 g/mol: C 46.74 H 4.68; gef. C 47.15 H 4.88.

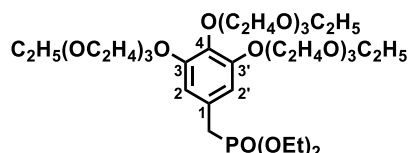
3,4,5-Tris{2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzylalkohol (84)

In Anlehnung an die Literatur [266] wurde zu einer Lösung von 3,4,5-Tris{2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzoesäureethylester (2.30 g, 3.38 mmol, 1.00 Äq.) in THF (60 mL) bei 0 °C LiAlH₄ (167 mg, 4.41 mmol, 1.30 Äq.) portionsweise zugegeben. Nach Rühren für 3 h bei Raumtemperatur wurden Eis und H₂O (je 20 mL) hinzugefügt und nach weiteren 10 min wurde die entstandene Suspension mit 2 N HCl angesäuert. Nach Extraktion mit EtOAc (3 x 80 mL), Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb ein hellbraunes Öl zurück, welches säulenchromatographisch (EtOAc/MeOH 19:1 → 9:1) aufgereinigt wurde. Das Produkt **84** wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.20 g (1.88 mmol, 56%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, 9H, CH₃), 3.52 (q, ³J = 7.0 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 3.56-3.59 (m, 6H, CH₂), 3.62-3.67 (m, 12H, CH₂), 3.70-3.73 (m, 6H, CH₂), 3.77-3.80 (m, 2H, CH₂), 3.82-3.85 (m, 4H, CH₂), 4.12-4.18 (m, 6H, CH₂), 4.57 (s, 2H, CH₂OH), 6.63 (s, 2H, arom. H).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [266] überein.

3,4,5-Tris{2-[2(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzylphosphonsäurediethylester (76)

Der Benzylalkohol **84** (1.20 g, 1.88 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Et₂O (70 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde PBr₃ (372 mg, 129 µL, 1.37 mmol, 0.73 Äq.) langsam zugetropft. Nach Rühren für 2 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mit H₂O (100 mL) versetzt und die Lösung mit EtOAc (4 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, woraufhin ein gelblicher Feststoff (630 mg) erhalten wurde. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigung in P(OEt)₃ (3 mL) für 3 h bei 130 °C gerührt. Anschließende Säulenchromatographie (EtOAc/MeOH 9:1 → 3:2) der Reaktionsmischung lieferte das Phosphonat **76** als farbloses Öl.

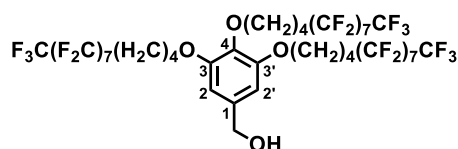
Ausbeute: 310 mg (410 µmol, 22% über 2 Stufen).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, ³J = 7.0 Hz, 9H, CH₂OCH₂CH₃), 1.24 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 3.03 (d, ²J = 21.4 Hz, 2H, PCH₂), 3.51 (q, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₂OCH₂CH₃),

3.56-3.59 (m, 6H, OCH₂), 3.63-3.67 (m, 12H, OCH₂), 3.70-3.73 (m, 6H, OCH₂), 3.76-3.79 (m, 2H, OCH₂), 3.82-3.84 (m, 4H, OCH₂), 3.95-4.05 (m, 4H, POCH₂), 4.05-4.14 (m, 6H, 3-OCH₂, 3'-OCH₂, 4-OCH₂), 6.52 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 2H, 2-H, 2'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.3 (CH₂OCH₂CH₃), 16.6 (d, ³J = 6.0 Hz, POCH₂CH₃), 33.9 (d, ²J = 138.6 Hz, PCH₂), 62.3 (d, ²J = 6.8 Hz, POCH₂), 66.8 (CH₂OCH₂CH₃), 68.9 (3-OCH₂, 3'-OCH₂), 69.8, 69.9, 69.9, 70.6, 70.6, 70.8, 70.8, 70.9, 72.4, 72.4 (OCH₂), 109.4 (C_i, d, ³J_{C,P} = 6.7 Hz, C-2, C-2'), 127.0 (C_q, d, ²J_{C,P} = 8.9 Hz, C-1), 137.4 (C_q, d, ⁴J_{C,P} = 4.1 Hz, C-4), 152.6 (C_q, d, ⁵J_{C,P} = 3.2 Hz, C-3, C-3'). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 779.3953 ([M+Na]⁺), gef. 779.3954 (100, [M+Na]⁺).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [170] überein.

3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)benzylalkohol (**85**)

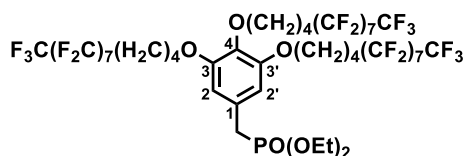


Verbindung **85** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [267] synthetisiert. Hierzu wurde zu einer Lösung von 3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)benzoesäureethylester (3.90 g, 2.41 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) bei 0 °C portionsweise LiAlH₄ (119 mg, 3.13 mmol, 1.30 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Eis und H₂O (je 20 mL) versetzt. Nach Ansäuern mit 2 N HCl und Extraktion mit CHCl₃ (4 x 100 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/CHCl₃ 4:1 → 2:1) aufgereinigt, woraufhin das Produkt **85** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 3.20 g (2.03 mmol, 84%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.79-1.94 (m, 12H, CH₂), 2.07-2.23 (m, 6H, CF₂CH₂), 3.94 (t, ³J = 5.6 Hz, 2H, 4-OCH₂), 4.03 (t, ³J = 5.7 Hz, 4H, 3-OCH₂, 3'-OCH₂), 4.62 (s, 2H, CH₂OH), 6.58 (s, 2H, 2-H, 2'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 17.2, 17.3 (CF₂CH₂CH₂), 28.8, 29.7 (OCH₂CH₂), 30.6 (t, ³J_{C,F} = 22.2 Hz, CF₂CH₂), 65.4 (CH₂OH), 68.3 (3-OCH₂, 3'-OCH₂), 72.6 (4-OCH₂), 105.2 (C_i, C-2, C-2'), 136.6 (C_q, C-1), 137.0 (C_q, C-4), 152.9 (C_q, C-3, C-3'). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 1596.1590 ([M+NH₄]⁺), gef. 1596.1561 (100, [M+NH₄]⁺).

3,4,5-Tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*,3*H*,3*H*,4*H*,4*H*-perfluordodecyloxy)benzylphosphonsäurediethylester (**77**)



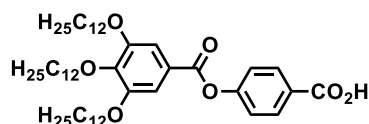
Eine Lösung des Benzylalkohols **85** (3.20 g, 2.03 mmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (40 mL) wurde im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde PBr₃ (549 mg, 291 µL, 1.00 Äq.) zugetropft und die Reaktion für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von H₂O (50 mL), Extraktion mit CHCl₃ (4 x 50 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt (3.20 g) wurde direkt in P(OEt)₃ (5 mL) für 3 h auf 130 °C erhitzt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 1:1 → 1:4) aufgereinigt und das Produkt **77** wurde als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.56 g (1.51 mmol, 63% über 2 Stufen).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.76-1.92 (m, 12H, CF₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂), 2.06-2.22 (m, 6H, CF₂CH₂), 3.05 (d, ²J_{P,H} = 21.4 Hz, 2H, PCH₂), 3.93 (t, ³J = 5.6 Hz, 2H, 4-OCH₂), 3.95-4.09 (m, 8H, POCH₂, 3-OCH₂ und 3'-OCH₂), 6.52 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 2-H, 2'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 16.6 (d, ³J = 6.0 Hz, CH₃), 17.4 (m, CF₂CH₂CH₂), 28.9 (3-OCH₂CH₂, 3'-OCH₂CH₂), 29.8 (4-OCH₂CH₂), 30.8 (t, ²J_{C,F} = 22.3 Hz, CF₂CH₂), 34.0 (d, ¹J_{C,P} = 139.0 Hz, PCH₂), 62.3 (d, ²J_{C,P} = 6.8 Hz, POCH₂), 68.4 (3-OCH₂, 3'-OCH₂), 72.7 (4-OCH₂), 108.5 (C_t, d, ³J_{C,P} = 6.7 Hz, C-2, C-2'), 127.3 (C_q, d, ²J_{C,P} = 8.8 Hz, C-1), 136.8 (C_q, d, ⁵J_{C,P} = 4.1 Hz, C-4), 152.8 (C_q, d, ⁴J_{C,P} = 3.2 Hz, C-3, C-3'). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 1721.1484 ([M+Na]⁺), gef. 1721.1449 (100, [M+Na]⁺).

9.4 Synthese der Arme

4-(3,4,5-Tridodecyloxybenzoyloxy)benzoesäure (**89**)



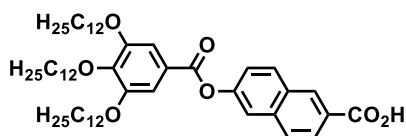
Verbindung **89** wurde analog zur Literaturvorschrift [92] synthetisiert. Hierzu wurde der entsprechende, ebenfalls gemäß Literatur [92] synthetisierte, Benzylester (5.52 g, 6.23 mmol) zusammen mit Pd/C (10 Gew.-%, 3 Spatelspitzen) in EtOAc (200 mL) gegeben. Nach Rühren für 16 h bei Raumtemperatur unter H₂-Atmosphäre wurde THF (100 mL) hinzugefügt und die Suspension über Celite abfiltriert sowie mit THF (150 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Die Carbonsäure **89** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.24 g (5.33 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88, 0.89$ (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.21-1.41 (m, 48H, CH_2), 1.45-1.53 (m, 6H, CH_2), 1.73-1.87 (m, 6H, OCH_2CH_2), 4.03-4.09 (2t überlagert, 6H, OCH_2), 7.32 (AA'BB', 2H, arom. H), 7.41 (s, 2H, arom. H), 8.19 (AA'BB', 2H, arom. H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [92] überein.

6-(3,4,5-Tridodecyloxybenzoyloxy)-2-naphthoesäure (90)



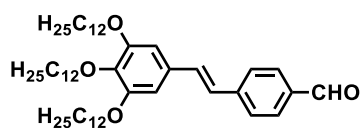
Der entsprechende Benzylester (1.06 g, 1.13 mmol), welcher durch Synthese in Anlehnung an Literatur [92] erhalten wurde, wurde zusammen mit Pd/C (10 Gew.-%, 1 Spatelspitze) in THF (50 mL) gegeben. Nach Rühren unter H_2 -Atmosphäre für 3 h wurde die Suspension über Celite abfiltriert und mit THF (100 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 9:1 \rightarrow 1:2) des Rückstands lieferte das Produkt **90** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 830 mg (968 μmol , 83%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88, 0.89$ (2t überlagert, CH_3), 1.20-1.41 (m, 48H, CH_2), 1.45-1.55 (m, 6H, CH_2), 1.75-1.88 (m, 6H, OCH_2CH_2), 4.05-4.10 (2t überlagert, 6H, OCH_2), 7.43-7.47 (dd und s überlagert, 3H, arom. H), 7.75 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, arom. H), 7.91 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, arom. H), 8.06 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1H, arom. H), 8.16 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, arom. H), 8.74 (m, 1H, arom. H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [172] überein.

(E)-4-[2-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)ethenyl]benzaldehyd (59)



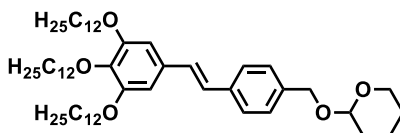
Gemäß AAV1 wurde $\text{KO}t\text{Bu}$ (575 mg, 5.12 mmol, 4.00 Äq.) bei 0 °C portionsweise zu einer Lösung des Phosphonats **72** (1.00 g, 1.28 mmol, 1.00 Äq.) und Terephthalaldehydmono(diethylacetal) (255 μL , 267 mg, 1.28 mmol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde für 17 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis (50 mL) gegossen. Nach Zugabe von 2 N HCl (20 mL) und CH_2Cl_2 (70 mL) wurde für 15 min kräftig gerührt, wobei es zu einer Farbänderung von orange nach gelb kam. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EtOAc 9:1) ergab den Aldehyd **59** als gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 1.03 g (1.23 mmol, 96%).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.20-1.57 (m, 54H, CH_2), 1.70-1.88 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.96-4.05 (2t überlagert, 6H, OCH_2), 6.74 (s, 2H, arom. H), 7.00 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H, olefin. H), 7.17 (d, 3J = 16.2 Hz, 1H, olefin. H), 7.63 (AA'BB', 2H, arom. H), 7.86 (AA'BB', 2H, arom. H), 9.98 (s, 1H, CHO).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [158] überein.

(E)-4-[2-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)ethenyl]benzyltetrahydropyranylether (92)



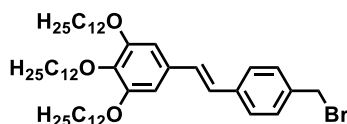
Das Phosphonat **72** (6.21 g, 7.95 mmol, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit dem Aldehyd **91** (2.10 g, 9.53 mmol, 1.20 Äq.) im Vakuum getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre in THF (25 mL) gelöst. Entsprechend der AAV1 wurde bei 0 °C KO t Bu (1.78 g, 15.89 mmol, 2.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktion nach Erwärmen auf Raumtemperatur für 24 h gerührt. Filtration, Nachwaschen mit CH_2Cl_2 (50 mL) sowie Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergaben einen gelben Feststoff, welcher erneut in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst wurde. Durch Zugabe von eiskaltem MeOH wurde der THP-Ether **92** ausgefällt und als gelblicher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 4.92 g (5.81 mmol, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.22-1.41 (m, 48H, CH_2), 1.44-1.94 (m, 18H, CH_2), 3.53-3.59 (m, 1H, OCH_2), 4.02 (m und t überlagert, 3H, OCH_2), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 4H, OCH_2), 4.50 (d, 2J = 12.2 Hz, 1H, OCH_2), 4.72 (t, 3J = 3.5 Hz, 1H, OCH_2), 4.79 (d, 3J = 12.1 Hz, 1H, OCH_2), 6.71 (s, 2H, arom. H), 6.96 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H, olefin. H), 7.01 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H, olefin. H), 7.35 (AA'BB', 2H, arom. H), 7.47 (AA'BB', 2H, arom. H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [201] überein.

(E)-4-[2-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)ethenyl]benzylbromid (93)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Brom (1.90 g, 11.89 mmol, 2.05 mmol) und PPh_3 (3.16 g, 12.05 mmol, 2.08 Äq.) in CH_2Cl_2 (100 mL) bei Raumtemperatur zu einer Lösung des THP-Ethers **92** (4.90 g, 5.78 mmol, 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (25 mL) getropft. Nach Rühren für 18 h wurde die Reaktionsmischung nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lsg. und zweimal mit H_2O (je 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet

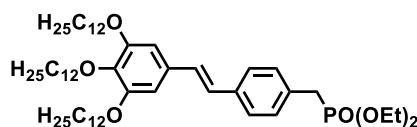
und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 15:1) lieferte das Benzylbromid **93** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 3.00 g (3.63 mmol, 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.21-1.41 (m, 48H, CH_2), 1.43-1.55 (m 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.86 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 4.52 (s, 2H, CH_2Br), 6.71 (s, 2H, arom. H), 6.94 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1H, olefin. H), 7.02 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1H, olefin. H), 7.37 (AA'BB', 2H, arom. H), 7.46 (AA'BB', 2H, arom. H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [201] überein.

(*E*)-4-[2-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)ethenyl]benzylphosphonsäurediethylester (**73**)



Verbindung **93** (2.90 g, 3.51 mmol, 1.00 Äq.) wurde in $\text{P}(\text{OEt})_3$ (8 mL) für 2 h auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen und anschließender Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 4:1 \rightarrow 2:1) das Phosphonat **73** als farbloser Feststoff erhalten.

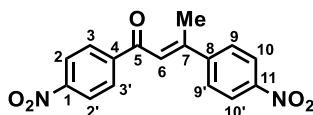
Ausbeute: 2.24 g (2.54 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.21-1.41 (m und t überlagert, 54H, CH_2), 1.44-1.52 (m 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.85 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.15 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 21.7$ Hz, 2H, CH_2P), 3.94-4.07 (m und 2t überlagert, 10H, OCH_2), 6.70 (s, 2H, arom. H), 6.93 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1H, olefin. H), 6.99 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1H, olefin. H), 7.28 (m, 2H, arom. H), 7.43 (m, 2H, arom. H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [201] überein.

9.5 Synthese von Amidin des 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzols (**35**)

(*E*)-1,3-Bis(4-nitrophenyl)but-2-en-1-on (**94**)



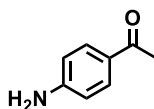
In Anlehnung an die Literaturvorschrift [179] wurde zu einer Lösung von 4-Nitroacetophenon (**33**, 1.12 g, 6.79 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (5 mL, 137 mmol, 20.2 Äq.) unter Rückfluss SOCl_2 (1.35 g, 11.3 mmol, 1.67 Äq.) zugetropft. Nach 1 h wurde die gelbe Suspension auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und mit Na_2CO_3 -Lsg. (5 mL) versetzt. Der gebildete Feststoff wurde filtriert und mit H_2O , EtOH und Et_2O (jeweils 10 mL) gewaschen.

Umkristallisation des Rohprodukts aus EtOAc ergab **94** als gelben Feststoff, welcher mittels GPC aufgereinigt wurde.

Ausbeute: 379 mg (1.21 mmol, 36%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.64 (d, 4J = 1.4 Hz, 3H, CH_3), 7.17 (q, 4J = 1.4 Hz, 1H, 4-H), 7.72 (AA'BB', 2H, 9-H, 9'-H), 8.13 (AA'BB', 2H, 3-H, 3'-H), 8.29 (AA'BB', 2H, 10-H, 10'-H), 8.34 (AA'BB', 2H, 2-H, 2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 19.3 (CH_3), 123.5 (C_t , C-6), 124.1 (C_t , C-2, C-2'), 124.2 (C_t , C-10, C-10'), 127.6 (C_t , C-9, C-9'), 129.4 (C_t , C-3, C-3'), 143.5 (C_q , C-4), 148.4 (C_q , C-11), 148.7 (C_q , C-8), 150.3 (C_q , C-1), 155.1 (C_q , C-6), 189.5 (C_q , C-5). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 311.2 (33, $[\text{M}-1]^+$), 312.2 (100, M^+), 313.2 (30, $[\text{M}+1]^+$).

4-Aminoacetophenon (**95**)



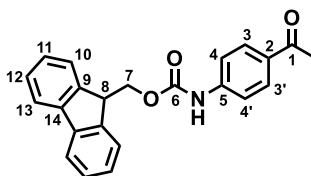
Zu einer Lösung von 4-Nitroacetophenon (**33**, 3.00 g, 19.0 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (40 mL) wurde Eisenpulver (3.81 g, 71.2 mmol, 3.75 Äq.) gegeben. Bei 60 °C wurde konz. HCl (15 mL) zutropft und anschließend die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde die Mischung auf Eiswasser (200 mL) gegossen und mit 2 N NaOH neutralisiert. Extraktion mit EtOAc (4 x 50 mL), Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferten das Amin **95** als hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 2.41 g (18.8 mmol, 99%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.50 (s, 3H, CH_3), 4.14 (br s, 2H, NH_2), 6.64 (AA'BB', 2H, arom. CH), 7.80 (AA'BB', 2H, arom. CH).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [268] überein.

4-Acetylphenylcarbaminsäure-9H-9-fluorenylmethylester (**96**)



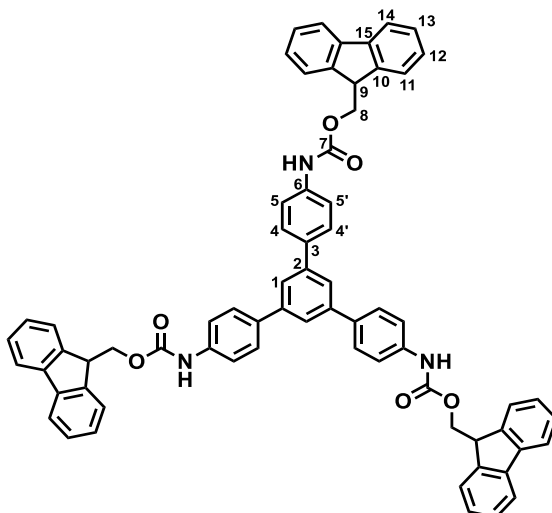
Zu einer Suspension von 4-Aminoacetophenon (**95**, 1.58 g, 12.4 mmol, 1.00 Äq.) in H_2O (60 mL) und Dioxan (60 mL) wurden NaHCO_3 (2.84 g, 33.8 mmol, 2.73 Äq.) und Fluorenylmethoxycarbonylchlorid (3.20 g, 12.4 mmol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein heller Niederschlag bildete. Nach

Zugabe von H₂O (30 mL) und weiterem Rühren für 20 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 2 N HCl angesäuert und filtriert. Waschen des Niederschlags mit H₂O (50 mL) und Trocknen lieferten **96** als beigen Feststoff.

Ausbeute: 4.46 g (11.9 mmol, 97%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.57 (s, 3H, CH₃), 4.28 (t, ³J = 6.4 Hz, 1H, 8-H), 4.60 (d, ³J = 6.4 Hz, 2H, 7-H), 6.84 (br s, 1H, NH), 7.34 (m, 2H, 11-H), 7.40-7.50 (m und AA'BB' überlagert, 4H, 3-H, 3'-H und 12-H), 7.62 (m, 2H, 10-H), 7.79 (m, 2H, 13-H), 7.92 (AA'BB', 2H, 4-H, 4'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 26.5 (CH₃), 47.2 (C-8), 67.2 (C-7), 117.9 (C_t, C-4, C-4'), 120.3 (C_t, C-13), 125.0 (C_t, C-10), 127.3 (C_t, C-11), 128.0 (C_t, C-12), 130.0 (C_t, C-3, C-3'), 132.5 (C_q, C-2), 141.6 (C_q, C-14), 142.3 (C_q, C-5), 143.7 (C_q, C-9), 153.0 (C_q, C-6), 196.9 (C_q, C-1). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 358.0 (80, [M+H]⁺), 380.0 (100, [M+Na]⁺).

1,3,5-Tris{4-[N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)amino]phenyl}benzol (**97**)



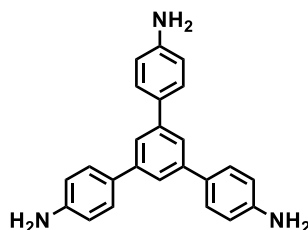
Das Carbamat **96** (5.00 g, 13.4 mmol, 1.00 Äq.) wurde in EtOH (31.3 mL, 24.7 g, 536 mmol, 40.0 Äq.) vorgelegt. Unter Rühren wurde langsam Thionylchlorid (13.0 mL, 21.3 g, 179 mmol, 13.4 Äq.) zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelrot färbte. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 2 h wurde ges. Na₂CO₃-Lsg. (150 mL) hinzugefügt. Der entstandene dunkle Feststoff wurde in EtOAc umkristallisiert, woraufhin **97** als braunes Pulver erhalten wurde.

Ausbeute: 2.64 g (2.59 mmol, 58%).

¹H-NMR (400 MHz, d⁶-DMSO): δ = 4.34 (t, ³J = 6.6 Hz, 3H, 9-H), 4.52 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, 8-H), 7.37 (m, 6H, 12-H), 7.44 (m, 6H, 13-H), 7.60 (AA'BB', 6H, 5-H, 5'-H), 7.78 (AA'BB' überlagert mit m, 12 H, 4-H, 4'-H und 11-H), 7.78 (s, 3H, 1-H), 7.92 (m, 6H, 14-H), 9.82 (br s, 3H, NH). — ¹³C-NMR (100 MHz, d⁶-DMSO): δ = 46.6 (C-9), 65.6 (C-8), 118.6 (C_t, C-5, C-5'), 120.2 (C_t, C-14), 122.9 (C_t, C-1), 125.1 (C_t, C-11), 127.1 (C_t, C-12), 127.4 (C_t, C-4, C-4'), 127.7 (C_t, C-13), 134.2 (C_q, C-3), 138.7 (C_q, C-2), 140.8 (C_q, C-15), 141.0 (C_q, C-6),

143.8 (C_q, C-10), 153.4 (C_q, C-7). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 1017.4 (100, M⁺), 1018.4 (79, [M+1]⁺).

1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol (**35**)



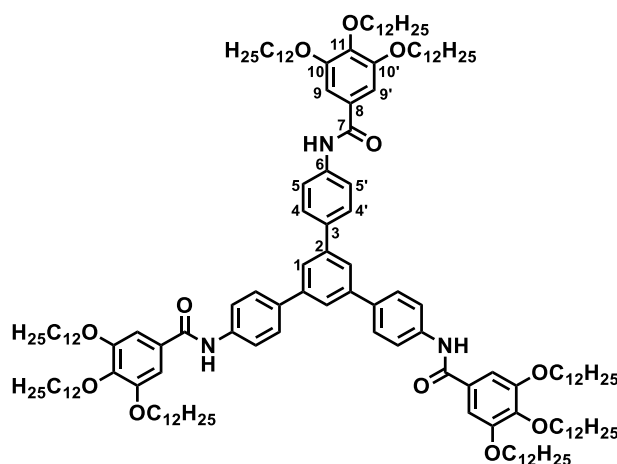
Zu einer Lösung der Verbindung **97** (2.50 g, 2.46 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (28 mL) wurde unter Stickstoff Piperidin (7 mL) gegeben. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurde H₂O (30 mL) hinzugegeben und die Mischung mit EtOAc (4 x 40 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, deaktiviert mit konz. NH₃ (7.5 Gew.-%), PE/EtOAc 3:1 → 1:4) sowie anschließende Kristallisation aus CHCl₃ ergaben das Triamin **35** als dunkelgelben Feststoff.

Ausbeute: 670 mg (1.91 mmol, 78%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (br s, 6H, NH₂), 6.78 (AA'BB', 6H, arom. CH), 7.50 (AA'BB', 6H, arom. CH), 7.59 (s, 3H, arom. CH).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [96] überein.

1,3,5-Tris[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzamido)phenyl]benzol (**S1**)



Gemäß AAV2 wurden **35** (100 mg, 1.00 Äq.), 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure (**28c**, 576 mg, 854 μmol, 3.00 Äq.), DCC (212 mg, 1.02 mmol, 3.60 Äq.) und DPTS (83.7 mg, 284 μmol, 1.00 Äq.) in CH₂Cl₂ (30 mL) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (PE/EtOAc 4:1 → 2:1) wurde die Sternverbindung **S1** als farbloser Feststoff isoliert.

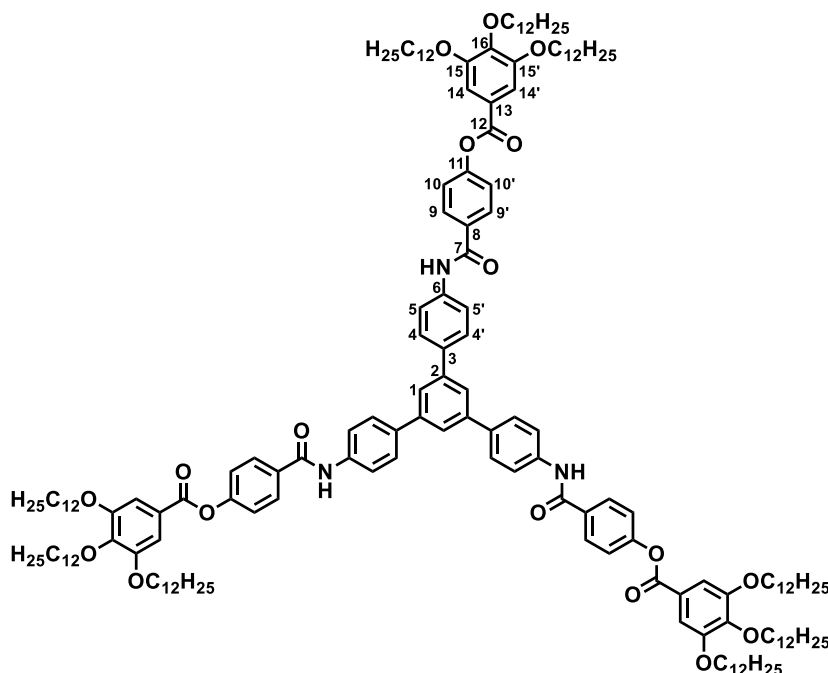
Ausbeute: 419 mg (180 μmol , 63%).

Klärpunkt (Onset): 144.2 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88, 0.88 (2t überlagert, 27H, CH_3), 1.20-1.41 (m, 144H, CH_2), 1.45-1.52 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72-1.85 (m, 18H, OCH_2CH_2), 4.02, 4.05 (2t überlagert, 18H, OCH_2), 7.08 (s, 6H, 9-H, 9'-H), 7.72 (AA'BB', 6H, 4-H, 4'-H), 7.77 (s und AA'BB' überlagert, 9H, 1-H, 5-H, 5'-H), 7.87 (br s, 3H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.6 (10-OCH_2 , $10'\text{-OCH}_2$), 73.7 (11-OCH_2), 106.0 (C_t , C-9, C-9'), 120.6 (C_t , C-5, C-5'), 124.6 (C_t , C-1), 128.0 (C_t , C-4, C-4'), 129.9 (C_q , C-8), 137.3 (C_q , C-3), 137.8 (C_q , C-2), 141.7 (C_q , C-11), 141.8 (C_q , C-6), 153.4 (C_q , C-10, C-10'), 165.8 (C_q , C-7). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2343.9 (53, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 2344.9 (100, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 2345.9 (88, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 2346.9 (50, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{153}\text{H}_{249}\text{N}_3\text{O}_{12}$, 2322.68 g/mol: C 79.12 H 10.81 N 1.81; gef. C 79.05 H 10.86 N 1.84.

Die Verbindung ist literaturbekannt,^[96] aufgrund ihrer Flüssigkristallinität wurde sie hier jedoch auch anhand eines ^{13}NMR -Spektrums (nicht bekannt) und 2D-NMR-Spektren charakterisiert.

1,3,5-Tris{4-[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzyloxy)benzamido]phenyl}benzol (S2)



Gemäß AAV 2 wurden **35** (100 mg, 285 μmol , 1.00 Äq.), die Carbonsäure **89** (678 mg, 854 μmol , 3.00 Äq.), DCC (212 mg, 1.02 mmol, 3.60 Äq.) und DPTS (83.8 mg, 284 μmol , 1.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (30 mL) für 50 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographie (PE/EtOAc 4:1 \rightarrow 2:1) lieferte **S2** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 330 mg (124 μmol , 44%).

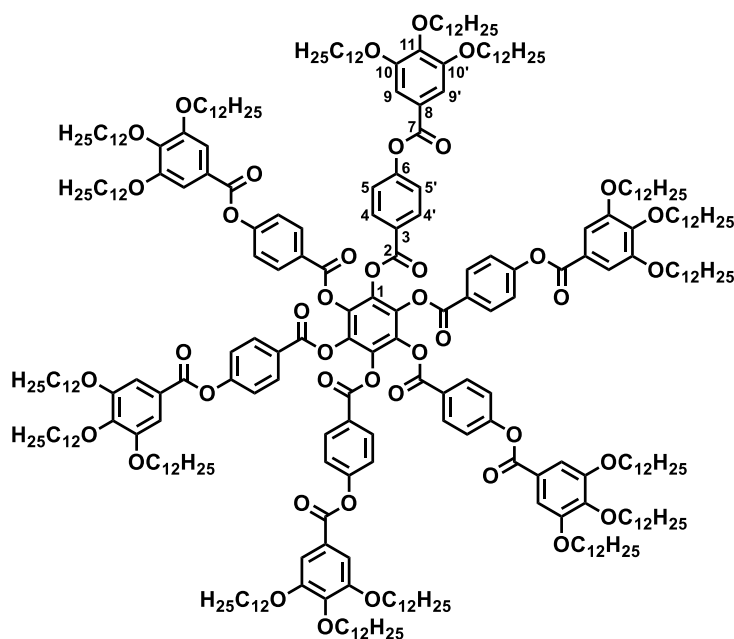
Klärpunkt (Onset): 211.1 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88, 0.88 (2t, 27H, CH_3), 1.21-1.41 (m, 144H, CH_2), 1.46-1.53 (m, 18H, 15- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 15'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 16- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.73-1.87 (m, 18H, 15- OCH_2CH_2 , 15'- OCH_2CH_2 , 16- OCH_2CH_2), 4.04-4.09 (m, 18H, 15- OCH_2 , 15'- OCH_2 , 16- OCH_2), 7.33 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 7.42 (s, 6H, 14-H, 14'-H), 7.73 (AA'BB', 6H, 4-H, 4'-H), 7.78 (s, 3H, 1-H), 7.79 (AA'BB', 6H, 5-H, 5'-H), 7.98 (AA'BB', 6H, 9-H, 9'-H), 7.99 (br s, 3H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 73.8 (16- OCH_2), 108.7 (C_t , C-14, C-14'), 120.7 (C_t , C-5, C-5'), 122.5 (C_t , C-10, C-10'), 123.4 (C_q , C-13), 124.6 (C_t , C-1), 128.1 (C_t , C-4, C-4'), 128.8 (C_t , C-9, C-9'), 132.6 (C_q , C-8), 137.5 (C_q , C-6), 137.6 (C_q , C-3), 141.8 (C_q , C-2), 143.4 (C_q , C-16), 153.2 (C_q , C-15, C-15'), 154.0 (C_q , C-11), 164.9 (C_q , C-12), 165.1 (C_q , C-7). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2704.9 (91, $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$), 2706.0 (100, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{174}\text{H}_{261}\text{N}_3\text{O}_{18}$, 2683.01 g/mol: C 77.89 H 9.81 N 1.57; gef. C 77.67 H 9.81 N 1.49.

9.6 Synthese hexasubstituierter Benzole

9.6.1 Semiflexible Oligoestersterne des Hexahydroxybenzols (36)

Hexakis[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]benzol (S3)



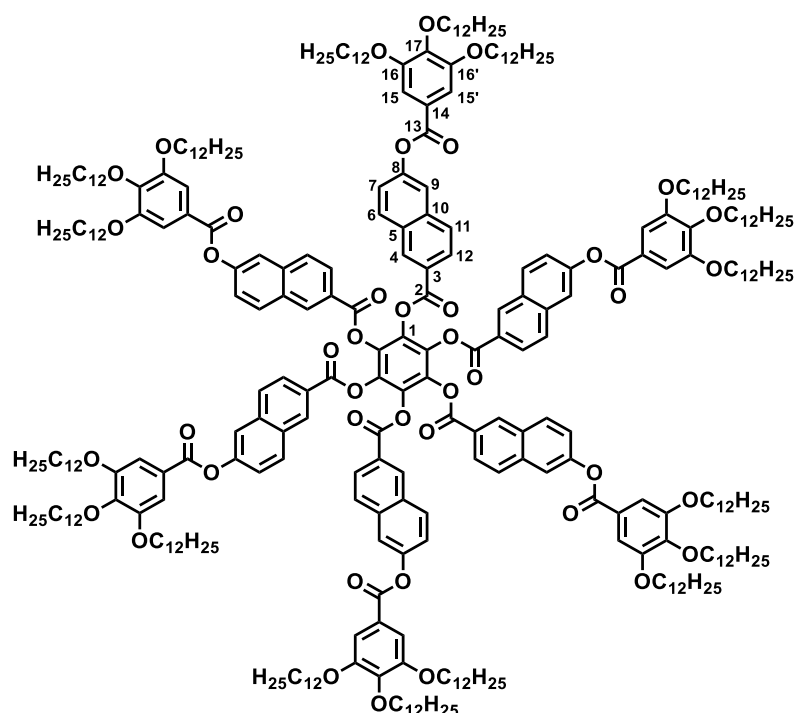
Entsprechend der AAV 2 wurden Hexahydroxybenzol (**36**, 40.0 mg, 230 μmol , 1.00 Äq.), die Säure **89** (1.10 g, 1.38 mmol, 6.00 Äq.), DCC (341 mg, 1.65 mmol, 7.20 Äq.) und DPTS (135 mg, 459 μmol , 2.00 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in CH_2Cl_2 (50 mL) für 72 h gerührt. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 15:1) ergaben **S3** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 739 mg (153 μmol , 67%).

Klärpunkt (Onset): 145.0 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.87, 0.88 (2t überlagert, 54H, CH_3), 1.19-1.39 (m, 288H, CH_2), 1.42-1.51 (m, 36H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.83 (m, 36H, OCH_2CH_2), 3.98 (t, 3J = 6.4 Hz, 24H, 10- OCH_2 , 10'- OCH_2), 4.03 (t, 3J = 6.5 Hz, 12H, 11- OCH_2), 7.20 (AA'BB', 12H, 5-H, 5'-H), 7.32 (s, 12H, 9-H, 9'-H), 8.10 (AA'BB', 12H, 4-H, 4'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (10- OCH_2 , 10'- OCH_2), 73.7 (11- OCH_2), 108.6 (C_t , C-9, C-9'), 122.3 (C_t , C-5, C-5'), 123.4 (C_q , C-8), 125.3 (C_q , C-3), 132.2 (C_t , C-4, C-4'), 135.7 (C_q , C-6), 143.4 (C_q , C-11), 153.1 (C_q , C-10, C-10'), 155.7 (C_q , C-1), 161.8 (C_q , C-2), 164.4 (C_q , C-7). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 4858.5 (70, $[\text{M}+2+\text{Na}]^+$), 4859.5 (100, $[\text{M}+3+\text{Na}]^+$), 4860.5 (91, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{306}\text{H}_{486}\text{O}_{42}$, 4837.21 g/mol: C 75.98 H 10.13; gef. C 76.14 H 10.10.

Hexakis[6-(3,4,5-tridodecyloxybenzoyloxy)-2-naphthoyloxy]benzol (**S4**)



Gemäß der AAV 2 wurde eine Suspension aus Hexahydroxybenzol (**36**, 20.0 mg, 115 μmol , 1.00 Äq.), der Carbonsäure **90** (583 mg, 689 μmol , 6.00 Äq.), DCC (171 mg, 827 μmol , 7.20 Äq.) und DPTS (67.6 mg, 230 μmol , 2.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (30 mL) unter Stickstoffatmosphäre für 80 h gerührt. Nach Einengen unter vermindertem Druck und Säulenchromatographie (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 3:1 \rightarrow 1:1) wurde das Produkt **S4** als farbloser Feststoff erhalten.

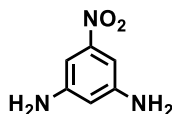
Ausbeute: 491 mg (95.6 μmol , 83%).

Klärpunkt (Onset): 179.6 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.90 (m, 54H, CH_3), 1.19-1.40 (m, 288H, CH_2), 1.41-1.53 (m, 36H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.72-1.84 (m, 36H, OCH_2CH_2), 3.99 (t, 3J = 6.4 Hz, 24H, 16- OCH_2 , 16'- OCH_2), 4.04 (t, 3J = 6.5 Hz, 12H, 17- OCH_2), 7.28 (dd, 3J = 8.9 Hz, 4J = 2.2 Hz, 6H, 7-H), 7.36 (s, 12H, 15-H, 15'-H), 7.55 (d, 4J = 2.0 Hz, 6H, 9-H), 7.66 (d, 3J = 9.0 Hz, 6H, 11-H), 7.75 (d, 3J = 9.2 Hz, 6H, 6-H), 8.03 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 6H, 12-H), 8.61 (br d, 4J = 0.6 Hz, 6H, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3), 22.8, 22.8, 26.2, 26.3, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (16- OCH_2 , 16'- OCH_2), 73.7 (17- OCH_2), 108.7 (C_t , C-15, C-15'), 118.9 (C_t , C-9), 122.6 (C_t , C-7), 123.7 (C_q , C-14), 125.1 (C_q , C-5), 126.2 (C_t , C-12), 128.3 (C_t , C-11), 130.4 (C_q , C-8), 131.1 (C_t , C-6), 132.4 (C_t , C-4), 136.1 (C_q , C-10), 136.6 (C_q , C-3), 143.4 (C_q , C-17), 151.1 (C_q , C-1), 153.1 (C_q , C-16, C-16'), 162.8 (C_q , C-2), 164.9 (C_q , C-13). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 5137.3 (33, $[\text{M}+4]^+$), 5160.7 (100, $[\text{M}+4+\text{Na}]^+$), 10295.3 (13, $[2\text{M}+\text{Na}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{330}\text{H}_{498}\text{O}_{42}$, 5137.57 g/mol: C 77.15 H 9.77; gef. C 77.22 H 9.73.

9.6.2 Hexasubstituierte Benzole auf Basis von 1,3,5-Triamino-2,4,6-triarylkernen

3,5-Diamino-1-nitrobenzol (**102**)

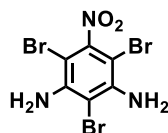


Verbindung **102** wurde in Anlehnung zur Literaturvorschrift [188] synthetisiert. Hierzu wurden unter Stickstoff 3,5-Dinitroanilin (**101**, 1.50 g, 8.19 mmol, 1.00 Äq.), $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (81.9 mg, 303 μmol , 0.037 Äq.) und Aktivkohle (1 Spatelspitze) in MeOH (30 mL) gegeben. Zu dieser Suspension wurde Hydrazinhydrat (697 mg, 13.9 mmol, 677 μL , 1.70 Äq.) über 15 min zuge tropft und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt. In der Dünnschichtchromatographie war hauptsächlich Edukt zu beobachten und es wurde erneut Hydrazinhydrat (348 mg, 6.97 mmol, 338 μL , 0.85 Äq.) hinzugegeben. Nach 19 h Rühren und Filtration über Celite sowie Nachwaschen mit CH_2Cl_2 (400 mL) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Trennung (Hexan/EtOAc 6:1 \rightarrow 0:100) ergab ein Gemisch aus dem Edukt **101** und dem Produkt **102**.

Ausbeute: 650 mg (4.24 mmol, 52%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.83 (br s, 4H, NH_2), 6.22 (t, 4J = 2.0 Hz, 1H), 6.91 (d, 4J = 2.0 Hz, 2H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [188] überein.

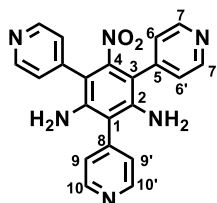
4,6-Diamino-1,3,5-tribrom-2-nitrobenzol (103)

Verbindung **103** wurde ähnlich zur Literaturvorschrift [189] synthetisiert. Hierzu wurde eine Lösung von Br₂ (2.00 g, 12.5 mmol, 645 µL, 3.20 Äq.) in AcOH (7 mL) bei 0 °C zu einer Lösung von 3,5-Diamino-1-nitrobenzol (**102**, 600 mg, 3.92 mmol, 1.00 Äq.) in H₂O (28 mL) und konz. HCl (7 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 min bei RT gerührt und filtriert. Der gelbe Rückstand wurde mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. (100 mL) und H₂O (150 mL) nachgewaschen. Nach Trocknen wurde der Aromat **103** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (3.56 mmol, 91%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.83 (br s, NH₂). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 86.6 (C_q), 94.9 (C_q), 142.7 (C_q).

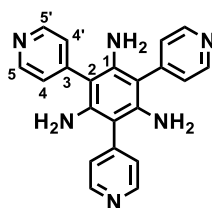
Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [269] überein.

3,5-Diamino-1-nitro-2,4,6-tris(4-pyridyl)benzol (104)

Eine Mischung des Aromaten **103** (300 mg, 770 µmol, 1.00 Äq.), DMF (10 mL) und H₂O (2 mL) wurde im Argonstrom 15 min entgast. Nach Zugabe von 4-Pyridylboronsäure (657 mg, 5.35 mmol, 7.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (82.1 mg, 117 µmol, 0.15 Äq.) und Na₂CO₃ (826 mg, 7.79 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Suspension für 22 h bei 100 °C unter Argon gerührt. Anschließend wurde H₂O (50 mL) hinzugefügt und die Reaktionsmischung mit CHCl₃ (4 x 30 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Säulenchromatographie (CH₂Cl₂/MeOH 9:1) lieferten das Trispyridyl **104** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 67.0 mg (174 µmol, 23%).

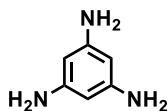
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.59 (br s, 4H, NH₂), 7.31 (AA'BB', 4H, 4-H, 4'-H), 7.39 (AA'BB', 2H, 9-H, 9'-H), 8.70 (AA'BB', 4H, 7-H, 7'-H), 8.86 (AA'BB', 2H, 10-H, 10'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 107.1 (C_q, C-3), 110.7 (C_q, C-1), 125.2 (C_t, C-6, C-6'), 125.6 (C_t, C-9, C-9'), 141.3 (C_q, C-5), 142.3 (C_q, C-2), 142.6 (C_q, C-8), 151.0 (C_q, C-4), 151.1 (C_t, C-7, C-7'), 152.2 (C_t, C-10, C-10'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 384.3 (100, M⁺), 385.3 (91, [M+H]⁺).

1,3,5-Triamino-2,4,6-tris(4-pyridyl)benzol (42)

Eine Lösung von **104** (60.0 mg, 156 μmol , 1.00 Äq.) und $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (171 mg, 780 μmol , 5.00 Äq.) in EtOAc (18 mL) wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 20 h wurde weiteres $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (343 mg, 1.56 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Waschen mit 0.1 M Na-EDTA-Lsg. (2 x 25 mL) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel deaktiviert mit konz. NH_3 (7.5 Gew.-%), EtOAc/MeOH 9:1 \rightarrow 4:1) aufgereinigt. Daraufhin wurde der Aromat **42** als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 46.0 mg (130 μmol , 83%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.32 (br s, 6H, NH_2), 7.40 (AA'BB', 6H, 4-H, 4'-H), 8.74 (AA'BB', 6H, 5-H, 5'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 102.2 (C_q , C-1), 126.7 (C_t , C-4, C-4'), 141.6 (C_q , C-2), 144.7 (C_q , C-3), 151.5 (C_t , C-5, C-5'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 354.1 (100, M^{++}), 355.1 (81, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 356.1 (22, $[\text{M}+\text{H}+1]^+$).

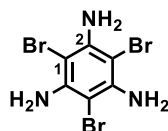
1,3,5-Triaminobenzol (105)

Verbindung **105** wurde in einer zur Literatur [270] abgewandelten Synthesevorschrift dargestellt. Hierzu wurde zu einer Lösung von 3,5-Dinitroanilin (**101**, 4.00 g, 21.8 mmol, 1.00 Äq.) in THF (150 mL) unter Stickstoff Pd/C (10 Gew.-%, 2 Spatelspitzen) gegeben. Anschließend wurde die Reaktion unter H_2 -Atmosphäre (1 bar) gesetzt und 24 h bei RT gerührt. Nach Filtration über Celite, Nachwaschen mit THF (400 mL) und Entfernen des Solvens im Vakuum wurde **105** als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.40 g (19.5 mmol, 89%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.47 (br s, 6H, NH_2), 5.53 (s, 3H, arom. H).

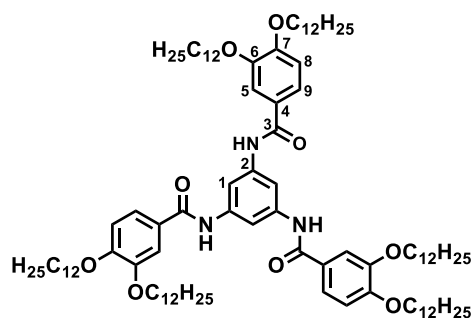
Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [270] überein.

2,4,6-Triamino-1,3,5-tribrombenzol (106)

Verbindung **106** wurde in Anlehnung an Literaturvorschrift [189] synthetisiert. Hierzu wurde eine Lösung von Brom (1.29 mL, 4.02 g, 25.16 mmol, 4.00 Äq.) in Eisessig (6 mL) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 1,3,5-Triaminobenzol (**105**, 775 mg, 6.29 mmol, 1.00 Äq.) in H₂O (24 mL) und konz. HCl (6 mL) getropft. Nach Rühren bei RT für 5 min wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit H₂O (50 mL) nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. (100 mL) versetzt. Und die entstandene Suspension mit CHCl₃ (2 x 250 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben den Aromaten **106** als braunen Feststoff.

Ausbeute: 450 mg (1.25 mmol, 20%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.49 (br s, 6H, NH₂). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 84.5 (C_q, C-1), 141.3 (C_q, C-2). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 356.9 (54, M⁺⁺), 358.9 (100, [M+2]⁺⁺), 360.9 (87, [M+4]⁺⁺).

1,3,5-Tris(3,4-didodecyloxybenzamido)benzol (S16)

Gemäß der AAV 2 wurden 1,3,5-Triaminobenzol (**105**, 100 mg, 812 μmol, 1.00 Äq.), die Säure **28b** (1.20 g, 2.44 mmol, 3.00 Äq.), DCC (603 mg, 2.92 mmol, 3.60 Äq.) und DPTS (239 mg, 812 μmol, 1.00 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in CH₂Cl₂ (70 mL) für 20 h gerührt. Durch Einengen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und anschließende Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 6:1) wurde das Amid **S16** als hellbrauner Feststoff erhalten.

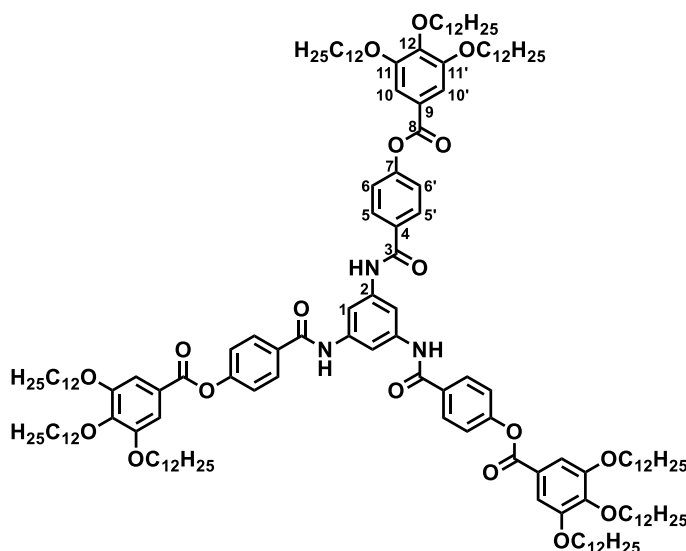
Ausbeute: 784 mg (509 μmol, 63%).

Zu Charakterisierungszwecken wurde eine kleine Menge mittels GPC gereinigt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde.

Klärpunkt (Onset): 204.2 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88, 0.88$ (2t überlagert, 18H, CH_3), 1.18-1.42 (m, 96H, CH_2), 1.45-1.52 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.81-1.89 (m, 12H, OCH_2CH_2), 4.06, 4.07 (2t überlagert, 12H, OCH_2), 6.91 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, 8-H), 7.39 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 3H, 9-H), 7.44 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 3H, 5-H), 7.98 (br s, 3H, NH), 8.01 (s, 3H, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.2, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH_2), 69.3, 69.6 (6- OCH_2 , 7- OCH_2), 106.6 (C_t , C-1), 112.5 (C_t , C-8), 112.7 (C_t , C-5), 120.0 (C_t , C-9), 126.9 (C_q , C-4), 139.5 (C_q , C-2), 149.3 (C_q , C-6), 152.7 (C_q , C-7), 165.7 (C_q , C-3). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 1539.8 (63, $[\text{M}-1]^+$), 1540.8 (100, M^+), 1541.9 (58, $[\text{M}+1]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{99}\text{H}_{165}\text{N}_3\text{O}_9$, 1541.38 g/mol: C 77.14 H 10.79 N 2.73; gef. C 77.23 H 10.99 N 2.93.

1,3,5-Tris[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzoyloxy)benzamido]benzol (**S17**)



In CH_2Cl_2 (30 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,3,5-Triaminobenzol (**105**, 50.0 mg, 406 μmol , 1.00 Äq.), die Carbonsäure **89** (968 mg, 1.22 mmol, 3.00 Äq.), DCC (302 mg, 1.46 mmol, 3.60 Äq.) und DPTS (119 mg, 406 μmol , 1.00 Äq.) gemäß AAV 2 für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 6:1) lieferten das Amid **S17** als weichen, hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 663 mg (270 μmol , 66%).

Zu Charakterisierungszwecken wurde eine kleine Menge mittels GPC gereinigt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde.

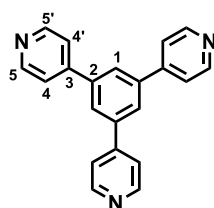
Klärpunkt (Onset): 129.6 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88, 0.88$ (2t überlagert, 27H, CH_3), 1.19-1.41 (m, 144H, CH_2), 1.44-1.54 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.73-1.87 (m, 18H, OCH_2CH_2), 4.04-4.09 (m, 18H, OCH_2), 7.32 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.41 (s, 6H, 10-H, 10'-H), 7.95 (AA'BB', 6H, 5-H, 5'-H), 8.03 (s, 3H, 1-H), 8.15 (br s, 3H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8,

26.2, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH₂), 69.5 (11-OCH₂, 11'-OCH₂), 73.9 (12-OCH₂), 107.9 (C_t, C-1), 108.8 (C_t, C-10, C-10'), 122.5 (C_t, C-6, C-6'), 123.5 (C_q, C-9), 128.8 (C_t, C-5, C-5'), 132.7 (C_q, C-4), 139.3 (C_q, C-2), 143.5 (C_q, C-12), 153.2 (C_q, C-11, C-11'), 154.2 (C_q, C-7), 164.8 (C_q, C-8), 165.4 (C_q, C-3). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2453.8 (100, [M+1]⁺), 2454.8 (98, [M+2]⁺), 2455.8 (68, [M+3]⁺). — EA: ber. für C₁₅₆H₂₄₉N₃O₁₈, 2454.66 g/mol: C 76.33 H 10.22 N 1.71; gef. C 76.54 H 10.53 N 1.72.

9.6.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzolen

1,3,5-Tris(4-pyridyl)benzol (45)



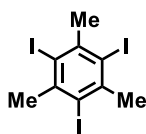
Durch DMF (20 mL) wurde für 15 min ein Stickstoffstrom geleitet. Nach Zugabe von Pd(OAc)₂ und PPh₃ (250 mg, 953 μmol, 1.00 Äq.) wurde gerührt, bis sich eine gelbe Lösung gebildet hatte. Anschließend wurden 1,3,5-Tribrombenzol (**37**, 300 mg, 953 μmol, 1.00 Äq.), 4-Pyridylboronsäure (586 mg, 4.77 mmol, 5.00 Äq.) und K₂CO₃ (1.32 g, 9.53 mmol, 10.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff für 24 h bei 90 °C gerührt, bevor sie nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur mit H₂O (50 mL) versetzt wurde. Extraktion mit CHCl₃ (4 x 80 mL), Trocknen über MgSO₄ und Einengen der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck ergaben einen dunklen Feststoff. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (CH₂Cl₂/MeOH 98:2 → 94:6) wurde das Trispyridylbenzol **45** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 136 mg (440 μmol, 46%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (AA'BB', 6H, 4-H, 4'-H), 7.92 (s, 3H, 1-H), 8.75 (AA'BB', 6H, 5-H, 5'-H).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [271] überein.

1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol (47)



Verbindung **47** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [153] synthetisiert. Hierzu wurde eine Mischung aus Mesitylen (**46**, 3.75 g, 31.2 mmol, 1.00 Äq.), I₂ (9.50 g, 37.4 mmol, 1.20 Äq.)

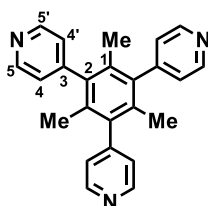
und H_5IO_6 (4.34 g, 15.3 mmol, 0.61 Äq.) in H_2SO_4 (2 mL), AcOH (30 mL) und H_2O (8 mL) für 24 h bei 90 °C gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, dessen Bildung sich durch Zugabe von H_2O (100 mL) verstärkte. Filtration und anschließende Umkristallisation des Rückstands aus Toluol lieferten das Produkt **47** als farblose Nadeln.

Ausbeute: 10.0 g (15.5 mmol, 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.01$ (s, 9H, CH_3).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen von Literatur [153] überein.

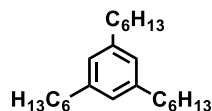
2,4,6-Trimethyl-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (**48**)



Verbindung **48** wurde in einer zur Literatur [152] abgewandelten Synthesevorschrift dargestellt. DMF (25 mL) wurde für 10 min im Argonstrom entgast. Danach wurden $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (45.1 mg, 201 μmol , 0.20 Äq.) und PPh_3 (263 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) 10 min gerührt. Zur gelben Lösung wurden 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol (**47**, 500 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 4-Pyridylboronsäure (494 mg, 4.02 mmol, 4.00 Äq.) und K_2CO_3 (1.39 g, 10.0 mmol, 10.0 Äq.) hinzugefügt. Nach 24 h Rühren bei 90 °C wurde eine weitere Portion 4-Pyridylboronsäure (165 mg, 1.34 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und erneut 24 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O versetzt und mit CHCl_3 extrahiert (4 x 40 mL). Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Säulenchromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:0 \rightarrow 95:5) ergaben den Aromaten **48** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 298 mg (848 μmol , 84%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.69$ (s, 9H, CH_3), 7.16 (AA'BB', 2H, 4-H, 4'-H), 8.70 (AA'BB', 2H, 5-H, 5'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.4$ (CH_3), 124.7 (C_t , C-4, C-4'), 132.6 (C_q , C-1), 137.9 (C_q , C-2), 149.7 (C_q , C-3), 150.5 (C_t , C-5, C-5'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 352.2 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 353.2 (25, $[\text{M}+1+\text{H}]^+$).

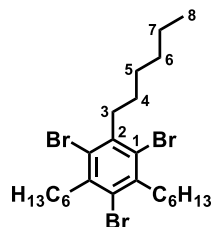
1,3,5-Trihexylbenzol (53)

Magnesiumspäne (500 mg) wurden für 15 min mit Iod (30.0 mg) gerührt. Entsprechend der Literatur [157] wurde eine Lösung von 1-Bromhexan (17.7 mmol, 3.20 Äq.) in Et₂O (10 mL) so zugetropft, dass eine mäßig siedende Suspension entstand. Diese wurde anschließend für 2 h unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen zu einer Lösung von 1,3,5-Trichlorbenzol (**49**, 1.00 g, 5.51 mmol, 1.00 Äq.) und Ni(dppp)Cl₂ (45.0 mg) in Et₂O (50 mL) gegeben. Die Reaktion wurde für 6 h zum Sieden erhitzt, wobei sich ein beiger Feststoff bildete. Nach Zugabe von 2 N HCl (70 mL) bei 0 °C wurde das Gemisch mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie (Cyclohexan) und weitere Aufreinigung über GPC wurde das Produkt **53** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 906 mg (2.75 mmol, 50 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, CH₃), 1.25-1.40 (m, 18H, CH₂), 1.61 (m, 6H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 7.8 Hz, 6H, CH₂), 6.82 (s, 3H, arom. H).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [157] überein.

1,3,5-Tribrom-2,4,6-trihexylbenzol (109)

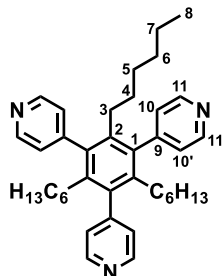
Unter Rühren wurde Br₂ (2.42 g, 15.13 mmol, 5.50 Äq.) zu Eisenpulver (57.8 mg, 910 μmol, 0.33 Äq.) gegeben. Danach wurde 1,3,5-Trihexylbenzol (**53**, 906 mg, 2.75 mmol, 1.00 Äq.) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von überschüssigem Br₂ wurde ges. Na₂S₂O₃-Lsg. (20 mL) hinzugegeben. Extraktion mit CHCl₃ (3 x 50 mL), Waschen der vereinigten organischen Phasen mit H₂O (2 x 50 mL), Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben einen orangefarbenen Rückstand, welcher durch Säulenchromatographie (Cyclohexan) und GPC aufgereinigt wurde. Der Aromat **109** wurde als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 1.28 g (2.27 mmol, 83%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, ³J = 7.1 Hz, 9H, 8-H), 1.30-1.40 (m, 12H, 6-H, 7-H), 1.40-1.49 (m, 6H, 5-H), 1.51-1.58 (m, 6H, 4-H), 3.03-3.07 (m, 6H, 3-H). — ¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (C-8), 22.8 (C-7), 28.0 (C-4), 29.6 (C-5), 31.6 (C-6), 39.4 (C-3), 124.7 (C_q, C-1), 141.7 (C_q, C-2). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 483.2 (100, [M-1-Br]⁺).

2,4,6-Trihexyl-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (**110**)



Durch DMF (75 mL) wurde für 15 min ein Argonstrom geleitet. Danach wurden Pd(OAc)₂ (81.2 mg, 362 μ mol, 0.10 Äq.) und PPh₃ (474 mg, 1.81 mmol, 0.50 Äq.) hinzugefügt und gerührt, bis sich eine gelbe Lösung gebildet hatte. Nach Zugabe von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trihexylbenzol (**109**, 2.05 g, 3.62 mmol, 1.00 Äq.), 4-Pyridylboronsäure (2.22 g, 18.1 mmol, 5.00 Äq.) und K₂CO₃ (5.00 g, 36.2 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Suspension 40 h bei 90 °C gerührt und anschließend mit H₂O (150 mL) versetzt. Die Mischung wurde mit CHCl₃ (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Solvens unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 5:1 \rightarrow 2:1) lieferte das gewünschte Produkt **110** als farblosen Feststoff.

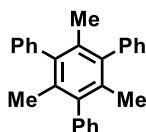
Ausbeute: 523 mg (1.11 mmol, 31%).

Schmelzpunkt (Onset): 90.8 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.65-0.84 (m, 12H, 5-H, 6-H) überlagert mit 0.71 (t, ³J = 7.3 Hz, 9H, 8-H), 0.98 (m, 6H, 7-H), 1.08 (m, 6H, 4-H), 1.94 (m, 6H, 3-H), 7.22 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 8.67 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (C-8), 22.3 (C-7), 29.3 (C-5), 30.8 (C-4), 30.8 (C-6), 31.7 (C-3), 125.6 (C_t, C-10, C-10'), 137.1 (C_q, C-2), 138.1 (C_q, C-1), 149.3 (C_q, C-9), 149.4 (C_t, C-11, C-11'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 562.4 (100, [M+H]⁺), 563.4 (30, [M+1+H]⁺). — EA: ber. für C₃₉H₅₁N₃, 561.86 g/mol: C 83.37 H 9.15 N 7.48; gef. C 83.32 H 9.06 N 7.38.

9.6.4 Hexasubstituierte Benzole mit Oligo(phenylenvinyl)-Armen

2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triphenylbenzol (**54**)



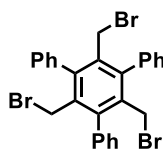
Durch eine Mischung aus Dioxan (80 mL) und H₂O (3 mL) wurde für 10 min ein Argonstrom geleitet. Anschließend wurden unter Argon Pd(OAc)₂ (113 mg, 502 μmol, 0.10 Äq.) und PPh₃ (658 mg, 2.51 mmol, 0.50 Äq.) hinzugegeben und gewartet, bis sich eine klare gelbe Lösung gebildet hatte. Nach Zugabe von 1,3,5-Triiod-2,4,6-trimethylbenzol (**47**, 2.50 g, 5.02 mmol, 1.00 Äq.), Phenylboronsäure (3.06 g, 25.1 mmol, 5.00 Äq.) und K₂CO₃ (6.94 g, 50.2 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Reaktionsmischung für 18 h unter Rückfluss gerührt, bevor sie auf Umgebungstemperatur abgekühlt und mit H₂O (20 mL) versetzt wurde. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der hellgelbe Rückstand aus EtOAc umkristallisiert, woraufhin das gewünschte Produkt **54** als gräulicher Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 1.67 g (4.79 mmol, 95%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (s, 9H, CH₃), 7.21-7.27 (m, 6H, Ph-H), 7.30-7.36 (m, 3H, Ph-H), 7.40-7.46 (m, 6H, Ph-H).

Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen von Literatur [193] überein.

1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triphenylbenzol (**55**)

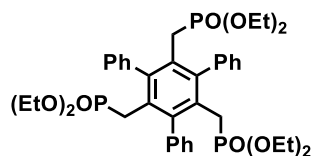


Zu einer Suspension von **54** (910 mg, 2.61 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (1.40 mg, 7.83 mmol, 3.00 Äq.) in CCl₄ wurde Dibenzoylperoxid (12.6 mg, 52.0 μmol, 0.02 Äq.) gegeben. Nach Erhitzen für 24 h unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel destillativ bei Normaldruck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EtOAc 10:1) ergab **55** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: (1.24 mg, 2.12 mmol, 82%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 6H, CH₂), 7.42-7.49 (m, 15H, Ph-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 30.5 (CH₂), 128.3, 128.3, 129.7 (C_t, C-Ph), 135.3, 137.0, 144.1 (C_q). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 588.9 (52, [M+Li]⁺), 590.9 (100, [M+2+Li]⁺), 592.9 (86, [M+4+Li]⁺).

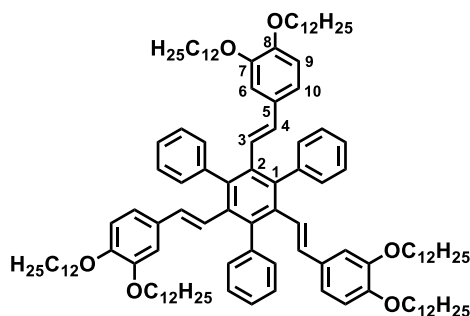
Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur [272] überein.

3,5-Bis(diethoxyphosphorylmethyl)-2,4,6-triphenylbenzylphosphonsäurediethylester (56)

Der Aromat **55** (380 mg, 649 μmol , 1.00 Äq.) wurde in $\text{P}(\text{OEt})_3$ (3 mL) gelöst und für 3 h bei 160 °C gerührt. Überschüssiges Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt, woraufhin das Produkt **56** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 371 mg (524 μmol , 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.01$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 18H, CH_3), 2.97 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 23.0$ Hz, 6H, PCH_2), 3.42-3.59 (m, 12H, OCH_2), 7.29-7.33 (m, 3H, Ph-H), 7.39-7.46 (m, 12H, Ph-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.2$ (m, CH_3), 30.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 135.9$ Hz, PCH_2), 61.2 (m, OCH_2), 127.3, 128.3 (C_t , C-Ph), 129.9 (m, C_q), 131.3 (C_t , C-Ph), 140.1, 142.3 (m, C_q). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 757.2 (96, $[\text{M}+1]^+$), 779.2 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

(E,E,E)-1,3,5-Tris[2-(3,4-didodecyloxyphenyl)ethenyl]-2,4,6-triphenylbenzol (S14a)

Gemäß der AAV 1 wurden das Trisphosphonat **56** (200 mg, 264 μmol , 1.00 Äq.) und der Aldehyd **78b** (376 mg, 792 μmol , 3.00 Äq.) in einem Schlenkkolben getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre in THF (10 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde $\text{KO}t\text{Bu}$ (237 mg, 2.11 mmol, 8.00 Äq.) zugegeben. Die Suspension wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nachwaschen des Rückstands mit CH_2Cl_2 (20 mL), Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Säulenchromatographie (Cyclohexan/ EtOAc 10:1 \rightarrow 5:1) ergaben den Aromaten **S14a** als farblosen Feststoff.

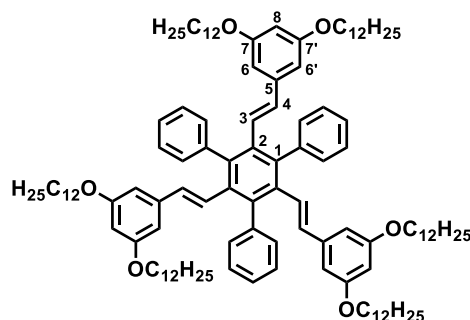
Ausbeute: 167 mg (97.2 μmol , 37%).

Schmelzpunkt (Onset): 81.9 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 18H, CH_3), 1.19-1.50 (m, 108H, CH_2), 1.70-1.78 (m, 12H, OCH_2CH_2), 3.77 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 7- OCH_2), 3.90 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 8- OCH_2), 5.68 (t, $^3J = 16.7$ Hz, 3H, 4-H), 6.23 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 3H, 10-H), 6.28 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 3H, 6-H), 6.34 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 3H, 3-H), 6.63 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 3H, 9-H), 7.27-7.40 (m, 15H, Ph-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.1, 26.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.5,

29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1, 32.1 (CH₂), 69.0 (7-OCH₂), 69.5 (8-OCH₂), 110.9 (C_t, C-6), 113.8 (C_t, C-9), 119.6 (C_t, C-10), 126.5 (C_t, C-Ph), 126.6 (C_t, C-3), 128.1, 131.6 (C_t, C-Ph), 131.7 (C_q, C-5), 134.7 (C_t, C-4), 135.6 (C_q, C-2), 138.9 (C_q, C-1), 141.4 (C_q, C-Ph), 148.7 (C_q, C-8), 149.1 (C_q, C-7). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 1717.3 (83, M⁺), 1718.4 (100, [M+1]⁺), 1719.4 (65, [M+2]⁺). — EA: ber. für C₁₂₀H₁₈₀O₆, 1718.75 g/mol: C 83.86 H 10.56; gef. C 83.80 H 10.51.

1,3,5-Tris[(*E*)-2-(3,5-didodecyloxyphenyl)ethenyl]-2,4,6-triphenylbenzol (**S14b**)

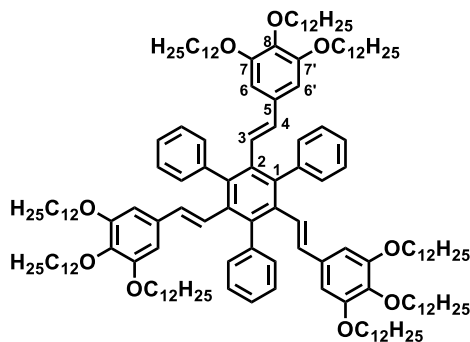


Eine Lösung des Trisphosphonats **56** (200 mg, 264 μmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) wurde unter Stickstoff bei 0 °C zu einer Suspension des Aldehyds **78c** (376 mg, 792 μmol, 3.00 Äq.) und KO^tBu (237 mg, 2.11 mmol, 8.00 Äq.) in THF (5 mL) getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung für 22 h gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (20 mL) gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EtOAc 9:1 → 4:1) lieferte die Verbindung **S14b** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 84.0 mg (48.9 μmol, 19%).

Schmelzpunkt (Onset): 44.7 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, ³J = 6.9 Hz, 18H, CH₃), 1.20-1.45 (m, 108H, CH₂), 1.70 (m, 12H, OCH₂CH₂), 3.76 (t, ³J = 6.6 Hz, 12H, OCH₂), 5.70 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 5.87 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 6H, 6'-H, 6-H), 6.21 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 3H, 8-H), 6.46 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 3-H), 7.26-7.40 (m, 15H, Ph-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 68.0 (OCH₂), 100.6 (C_t, C-8), 104.7 (C_t, C-6, C-6'), 126.8, 128.2 (C_t, C-Ph), 128.6 (C_t, C-3), 131.4 (C_t, C-Ph), 135.1 (C_t, C-4), 135.5 (C_q, C-2), 139.4 (C_q, C-1), 140.2 (C_q, C-5), 141.0 (C_q, C-Ph), 160.2 (C_q, C-7, C-7'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 1717.4 (78, M⁺), 1718.4 (100, [M+1]⁺), 1719.4 (70, [M+2]⁺). — EA: ber. für C₁₂₀H₁₈₀O₆, 1718.75 g/mol: C 83.86 H 10.56; gef. C 83.31 H 10.43.

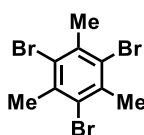
(*E,E,E*)-1,3,5-Tris[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]-2,4,6-triphenylbenzol (S14c)

Entsprechend der AAV 1 wurden unter Stickstoffatmosphäre das Trisphosphonat **56** (300 mg, 396 μmol , 1.00 Äq.) und der Aldehyd **78d** (784 mg, 1.19 mmol, 3.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde KO^tBu (356 mg, 3.17 mmol, 8.00 Äq.) hinzugegeben. Die orangefarbene Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit konz. HCl (15 mL) und H₂O (20 mL) versetzt. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ (4 x 30 mL) und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/EtOAc 3:1 → 1:1) gereinigt, woraufhin **S14c** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 436 mg (192 μmol , 48%).

Klärpunkt (Onset): 142.9 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 27H, CH₃), 1.19-1.48 (m, 162H, CH₂), 1.64-1.75 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.75 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, 7-OCH₂, 7'-OCH₂), 3.85 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 8-OCH₂), 5.64 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 5.88 (s, 6H, 6-H, 6'-H), 6.36 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 3-H), 7.27-7.43 (m, 15H, Ph-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.9, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 30.4, 32.1 (CH₂), 69.0 (7-OCH₂, 7'-OCH₂), 73.6 (8-OCH₂), 104.8 (C_t, C-6, C-6'), 126.5 (C_t, C-Ph), 127.7 (C_t, C-3), 128.2, 131.6 (C_t, C-Ph), 133.6 (C_q, C-5), 134.9 (C_t, C-4), 135.4 (C_q, C-2), 137.9 (C_q, C-8), 139.1 (C_q, C-1), 141.3 (C_q, C-Ph), 153.0 (C_q, C-7, C-7'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2269.9 (57, M⁺), 2270.9 (100, [M+1]⁺), 2271.9 (84, [M+2]⁺). — EA: ber. für C₁₅₆H₂₅₂O₉, 2271.66 g/mol: C 82.48 H 11.18; gef. C 82.20 H 11.48.

1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol (62)

Verbindung **62** wurde anhand der Literaturvorschrift [159] synthetisiert. Hierzu wurde unter Rühren Br₂ (23.4 mL, 73.0 g, 5.50 Äq.) bei 0 °C zu Eisenpulver (1.74 g, 31.2 mmol, 2.57 Äq.) getropft. Nach 1 h wurde Mesitylen (**46**, 11.2 mL, 9.63 g, 1.00 Äq.) zugetropft und die

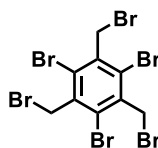
Reaktionsmischung für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (200 mL) hinzugefügt und das Gemisch filtriert. Der Rückstand wurde in CHCl_3 unter Heißfiltration umkristallisiert, woraufhin der Aromat **62** in Form farbloser Kristalle erhalten wurde.

Ausbeute: 436 mg (192 μmol , 48%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.65$ (s, 9H, CH_3).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [273] überein.

1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(brommethyl)benzol (**63**)



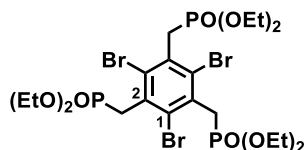
Verbindung **63** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [194] dargestellt. Hierzu wurden zunächst der Aromat **62** (1.00 g, 2.80 mmol, 1.00 Äq.) und NBS (1.50 g, 8.41 mmol, 3.00 Äq.) in CHCl_3 gelöst. Nach Erwärmen auf 75 °C wurde DBPO (13.6 mg, 56.0 μmol , 0.02 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min mit UV-Licht (254 nm) bestrahlt. Eine Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigte nach 20 h bei 75 °C mehrere Produkte an. Deshalb wurden erneut NBS (1.50 g, 8.41 mmol, 3.00 Äq.) und DBPO (13.6 mg, 56.0 μmol , 0.02 Äq.) zugegeben und die Reaktion 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit H_2O (15 mL) versetzt. Nach Neutralisation mit NaHCO_3 wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Solvens im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 5:1) lieferte das Produkt **63** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.51 g (2.54 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.93$ (s, 6H, CH_2).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen der Literatur [159] überein.

2,4,6-Tribrom-3,5-bis(diethoxyphosphorylmethyl)benzylphosphonsäurediethylester (**64**)



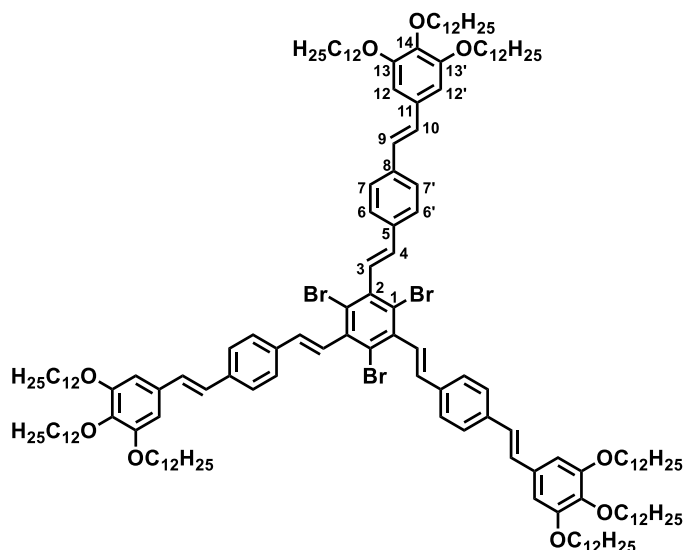
Zur Synthese der literaturbekannten Verbindung **64**^[195] wurde 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris(bromomethyl)benzol (**63**, 732 mg, 1.23 mmol, 1.00 Äq.) in $\text{P}(\text{OEt})_3$ (3 mL) 3 h bei 130 °C gerührt.

Überschüssiges P(OEt)₃ wurde im Vakuum entfernt, woraufhin das Trisphosphonat **64** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 940 mg, (1.23 mmol, 100%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (t, ³J = 7.1 Hz, 18H, CH₃), 3.90 (d, ²J_{P,H} = 23.2 Hz, 6H, PCH₂), 4.04-4.11 (m, 12H, OCH₂). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 16.5 (m, CH₃), 38.6 (d, ¹J_{P,C} = 39.8 Hz, PCH₂), 62.4 (m, OCH₂), 127.5 (m, C_q, C-1), 134.2 (m, C_q, C-2). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 784.9 (37, [M+Na]⁺), 786.9 (100, [M+2+Na]⁺), 788.9 (100, [M+4+Na]⁺).

all-(E)-1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}benzol (65)



Entsprechend der AAV 1 wurde zu einer Lösung des Trisphosphonats **64** (1.12 g, 1.46 mmol, 1.00 Äq.) und des Stilbenaldehyds **59** (3.34 g, 4.39 mmol, 3.00 Äq.) in trockenem THF (70 mL) bei 0 °C KO^tBu (1.31 g, 11.7 mmol, 8.00 Äq.) hinzugefügt. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurde die Suspension mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) versetzt und die entstandene Mischung mit CHCl₃ (4 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 6:1 → 1:2) des Rückstands lieferte die Verbindung **65** als gelben Feststoff.

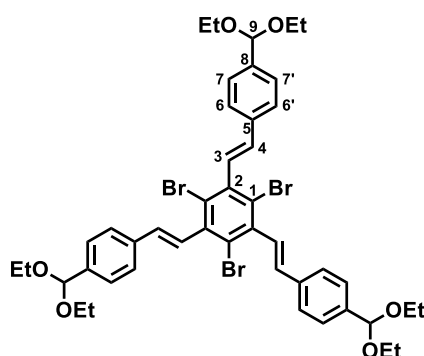
Ausbeute: 2.01 g (777 μmol, 67%).

Schmelzpunkt (Onset): 82.1 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (2t überlagert, 27H, CH₃), 1.20-1.43 (m, 144H, CH₂), 1.44-1.56 (m, 18H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72-1.87 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 14-OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, 13-OCH₂, 13'-OCH₂), 6.73 (s, 6H, 12H, 12'-H), 6.81 (d, ³J = 16.4 Hz, 3H, 4-H), 6.96-7.07 (3d überlagert, 9H, 3-H, 9-H, 10-H), 7.51-7.60 (2 AA'BB'

überlagert, 12H, 6-H, 6'-H, 7-H, 7'-H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 73.7 (14- OCH_2), 105.5 (C_q , C-12, C-12'), 124.0 (C_q , C-1), 126.9 (C_t , C-7, C-7'), 127.3 (C_t , C-6, C-6'), 127.3 (C_t , C-9), 128.3 (C_t , C-3), 129.4 (C_t , C-10), 132.5 (C_q , C-11), 135.6 (C_q , C-5), 136.5 (C_t , C-4), 137.8 (C_q , C-8), 138.7 (C_q , C-14), 139.6 (C_q , C-2), 153.5 (C_q , C-13, C-13'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2584.6 (72, $[\text{M}+3]^+$) 2585.6 (89, $[\text{M}+4]^+$), 2586.6 (100, $[\text{M}+5]^+$), 2587.6 (70, $[\text{M}+6]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{162}\text{H}_{255}\text{Br}_3\text{O}_9$, 2586.46 g/mol: C 75.23 H 9.94; gef. C 75.61 H 9.96.

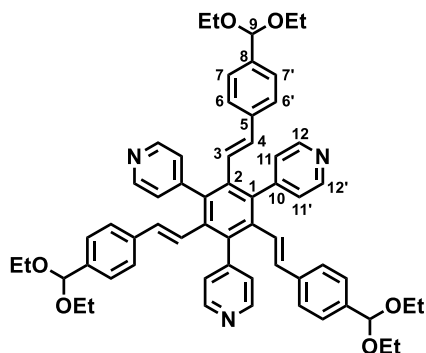
(*E,E,E*)-1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris[2-(4-diethoxymethylphenyl)ethenyl]benzol (115)



Gemäß der AAV 1 wurden das Trisphosphonat **64** (500 mg, 653 μmol , 1.00 Äq.) und Terephthalaldehydmono(diethylacetal) (408 mg, 390 μL , 3.00 Äq.) in trockenem THF (10 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde $\text{KO}t\text{Bu}$ (593 mg, 5.28 mmol, 8.00 Äq.) zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Suspension für 22 h gerührt, filtriert und der Rückstand mit CH_2Cl_2 (60 mL) gewaschen. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/ EtOAc 15:1 \rightarrow 1:1) lieferte das Acetal **115** als weichen, farblosen Feststoff. Aufgrund der Instabilität der Acetalfunktionen, sogar während der NMR-Charakterisierung in d^6 -Benzol, wurde das Produkt nach der Isolierung sofort in die nächste Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 543 mg (585 μmol , 90%).

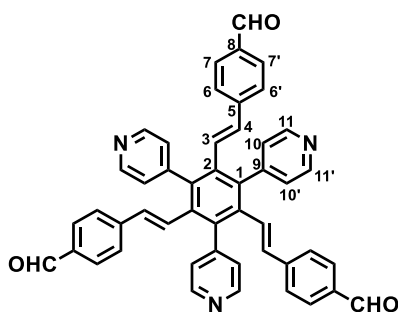
^1H -NMR (400 MHz, d^6 -Benzol): $\delta = 1.15$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 18H, CH_3), 3.38-3.46 (m, 6H, CH_2), 3.51-3.59 (m, 6H, CH_2), 5.53 (s, 3H, 9-H), 6.84 (d, $^3J = 16.6$ Hz, 3H, 4-H), 7.04 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 3H, 3-H), 7.48 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.63 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, d^6 -Benzol): $\delta = 15.5$ (CH_3), 60.6 (CH_2), 101.3 (C-9), 124.5 (C_q , C-1), 127.0 (C_t , C-6, C-6), 127.8 (C_t , C-7, C-7'), 129.0 (C_t , C-3), 136.7 (C_q , C-5), 137.0 (C_t , C-4), 140.0 (C_q , C-2), 140.2 (C_q , C-8). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 879.1 (28, $[\text{M}-\text{OEt}]^+$), 880.1 (16, $[\text{M}+1-\text{OEt}]^+$), 881.1 (85, $[\text{M}+2-\text{OEt}]^+$), 882.1 (41, $[\text{M}+3-\text{OEt}]^+$), 883.1 (100, $[\text{M}+4-\text{OEt}]^+$), 884.1 (46, $[\text{M}+5-\text{OEt}]^+$), 885.1 (38, $[\text{M}+6-\text{OEt}]^+$).

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-diethoxymethylphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (116)

Zu einer entgasten Lösung des Trisacetals **115** (3.21 g, 3.46 mmol, 1.00 Äq.) in Dioxan (240 mL) und H₂O (30 mL) wurden 4-Pyridylboronsäure (2.13 g, 17.3 mmol, 5.00 Äq.), Pd(dppf)Cl₂ (380 mg, 519 µmol, 0.15 Äq.) und Na₂CO₃ (4.40 g, 41.5 mmol, 12.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 105 °C gerührt und nach Abkühlen mit H₂O (200 mL) versetzt. Extraktion mit CHCl₃ (4 x 200 mL), Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergaben einen grauen Rückstand. Durch säulenchromatographische Trennung (Cyclohexan/EtOAc 2:1 → 1:1) wurde das Trispyridylbenzol **116** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.15 g (2.33 mmol, 67%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, ³J = 7.1 Hz, 18H, CH₃), 3.44-3.61 (m, 12H, CH₂), 5.39 (s, 3H, 9-H), 5.89 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.37 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.79 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.22-7.29 (2 AA'BB' und CDCl₃-Signal überlagert, 12H, 7-H, 7'-H, 11-H, 11'-H), 8.62 (AA'BB', 6H, 12-H, 12'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.3 (CH₃), 61.3 (CH₂), 101.4 (C-9), 126.1 (C_t, C-6, C-6'), 126.2 (C_t, C-3), 126.4 (C_t, C-11, C-11'), 127.1 (C_t, C-7, C-7'), 136.0 (C_q, C-2), 136.7 (C_q, C-5), 137.1 (C_q, C-1), 137.3 (C_t, C-4), 139.2 (C_q, C-8), 148.5 (C_q, C-10), 149.9 (C_t, C-12, C-12'). — EI: *m/z* (%): ber. für C₆₀H₆₃N₃O₆ [M]⁺: 921.5; gef. 802.6 (100, [M-2OEt-Et]⁺).

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-formylphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (69)

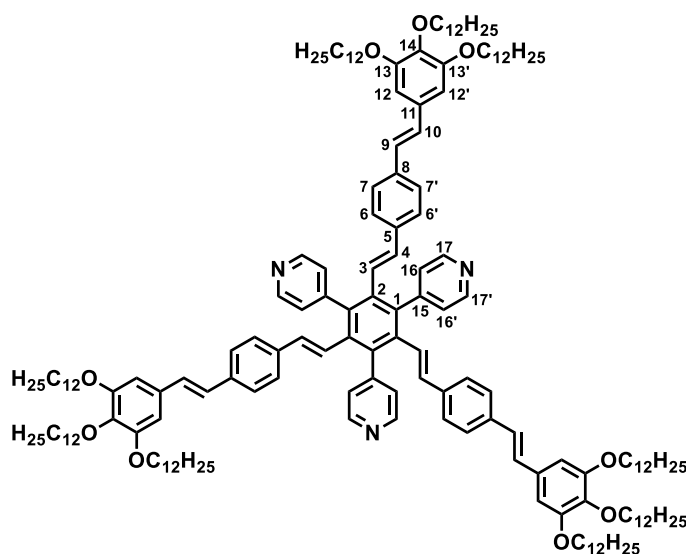
Das Trisacetal **116** (2.15 g, 2.33 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einer Mischung aus CHCl₃ (100 mL) und 2 N HCl (30 mL) gelöst und 10 min geschüttelt. Nach Neutralisation mit NaHCO₃ wurde die organische Phase separiert und die wässrige Phase mit CHCl₃ (4 x 40 mL) extrahiert.

Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Säulenchromatographie (EtOAc/EtOH 99:1 \rightarrow 98:2) ergaben den Trisaldehyd **69** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.52 g (2.17 mmol, 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.97 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.54 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.93 (AA'BB', 6H, 6'-H, 6'-H), 7.27 (AA'BB' überlagert mit CDCl_3 -Signal, 6H, 10-H, 10'-H), 7.68 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 8.68 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 9.91 (s, 3H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 126.2 (C_t , C-10, C-10'), 126.7 (C_t , C-6, C-6'), 128.9 (C_t , C-3), 130.3 (C_t , C-7, C-7'), 135.7 (C_q , C-2), 135.9 (C_q , C-8), 136.6 (C_t , C-4), 137.7 (C_q , C-1), 142.2 (C_q , C-5), 147.9 (C_q , C-9), 150.2 (C_t , C-11, C-11'), 191.5 (C_t , CHO). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 699.2 (9, M^+), 700.2 (100, $[\text{M}+1]^+$), 701.2 (57, $[\text{M}+2]^+$), 702.2 (15, $[\text{M}+3]^+$). — HRMS (ESI, +): m/z (%): ber. 700.2595 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), gef. 700.2596 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

all-(E)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris-(4-pyridyl)benzol (S8)



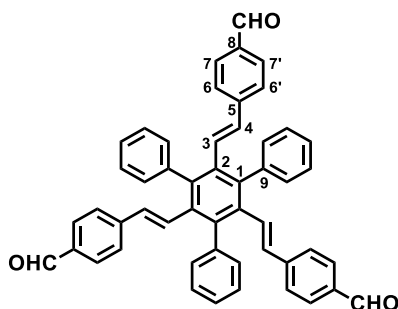
Gemäß der AAV 1 wurden der Trisaldehyd **69** (450 mg, 643 μmol , 1.00 Äq.) und das Phosphonat **72** (1.66 g, 2.12 mmol, 3.30 Äq.) in THF (40 mL) gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C wurde portionsweise $\text{KO}t\text{Bu}$ (722 mg, 6.43 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben und die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Feststoff mit CH_2Cl_2 (50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/EtOAc 20:1 \rightarrow 9:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **S8** wurde als weicher, gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1.09 g (422 μmol , 66%).

Klärpunkt (Onset): 138.9 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 27H, CH_3), 1.20-1.40 (m, 144H, CH_2), 1.43-1.54 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70-1.87 (m, 18H, OCH_2CH_2), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, 14- OCH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 12H, 13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 5.89 (d, $^3J = 16.6$ Hz, 3H, 4-H), 6.39 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 3H, 3-H), 6.69 (s, 6H, 12-H, 12'-H), 6.78 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.87 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 3H, 9-H), 6.94 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 3H, 10-H), 7.26-7.32 (2 AA'BB' überlagert, 12H, 7-H, 7'-H, 16-H, 16'-H), 8.67 (AA'BB', 6H, 17-H, 17'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 73.7 (14- OCH_2), 105.4 (C_t , C-12, C-12'), 125.7 (C_t , C-3), 126.5 (C_t , C-16, C-16'), 126.6 (C_t , C-6', C-6'), 126.7 (C_t , C-7, C-7'), 127.0 (C_t , C-9), 129.4 (C_t , C-10), 132.5 (C_q , C-11), 135.8 (C_q , C-5), 136.0 (C_q , C-2), 137.0 (C_q , C-1), 137.2 (C_t , C-4), 137.5 (C_q , C-8), 138.7 (C_q , C-14), 148.6 (C_q , C-15), 149.9 (C_t , C-17, C-17'), 153.5 (C_q , C-13, C-13'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2579.1 (42, M^+), 2580.0 (98, $[\text{M}+1]^+$), 2581.1 (100, $[\text{M}+2]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{177}\text{H}_{267}\text{N}_3\text{O}_9$, 2581.03 g/mol: C 82.37 H 10.43 N 1.63; gef. C 82.35 H 10.43 N 1.71.

(*E,E,E*)-1,3,5-Tris[2-(4-formylphenyl)ethenyl]-2,4,6-triphenylbenzol (70)

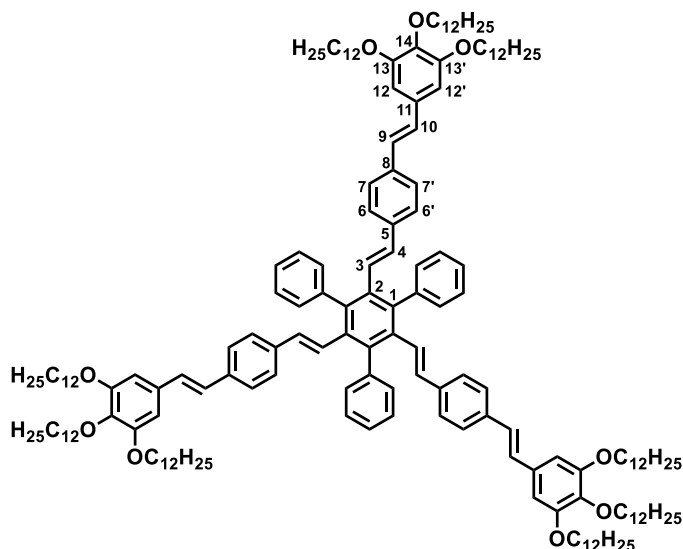


Entsprechend der AAV 1 wurden das Trisphosphonat **56** (756 mg, 178 μmol , 1.00 Äq.), Terephthalaldehydmono(diethylacetal) (112 mg, 538 μmol , 107 μL , 3.00 Äq.) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (162 mg, 1.44 mmol, 8.00 Äq.) in trockenem THF (6 mL) für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 N HCl (10 mL) versetzt, 10 min geschüttelt und anschließend mit CH_2Cl_2 (4 x 15 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EtOAc 12:1) ergaben den Aldehyd **70** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 52.0 mg (74.6 μmol , 42%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.86$ (d, $^3J = 16.8$ Hz, 3H, 4-H), 6.67 (d, $^3J = 16.8$ Hz, 3H, 3-H), 6.88 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.31-7.43 (m, 15H, Ph-H), 7.64 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 9.88 (s, 3H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 126.6$ (C_t , C-6, C-6'), 127.4, 128.4 (C_t , C-Ph), 130.1 (C_t , C-7, C-7'), 131.2 (C_t , C-4 und C-Ph), 134.4 (C_t , C-3), 135.2 (C_q , C-8), 135.4 (C_q , C-2), 140.3 (C_q , C-1), 140.3 (C_q , C-9), 144.0 (C_q , C-5), 191.7 (C_t , CHO). — MS (MALDI-TOF, +): m/z : 696.2 (100, M^+), 697.2 (87, $[\text{M}+1]^+$). — HRMS (ESI, +): m/z (%): ber. 735.2296 ($[\text{M}+\text{K}]^+$); gef. 735.2294 (100, $[\text{M}+\text{K}]^+$).

all-(E)-1,3,5-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-2,4,6-triphenylbenzol (S9)



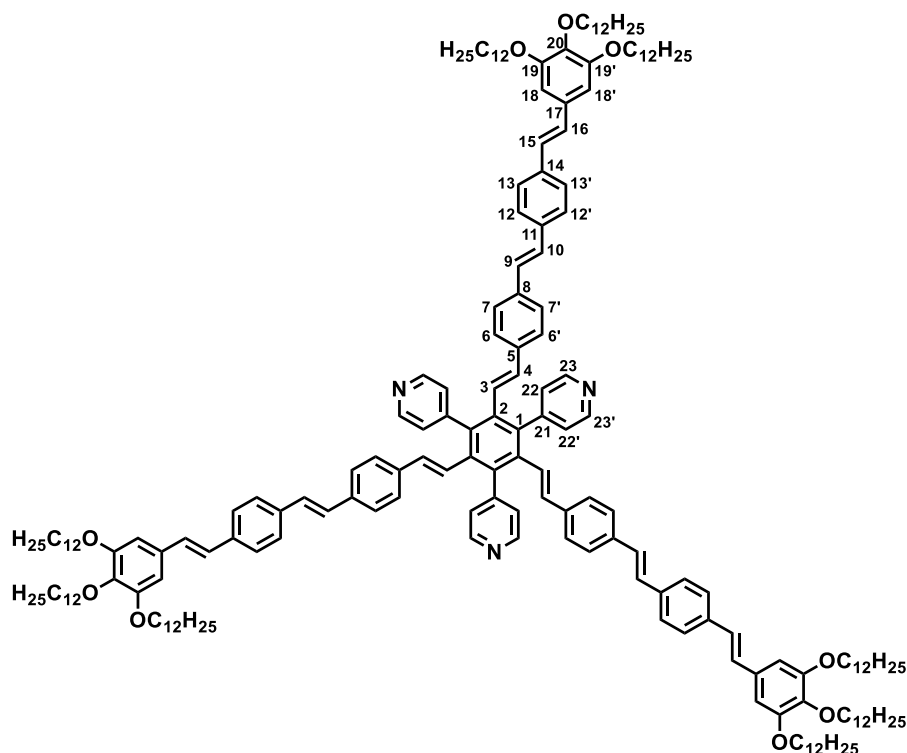
Die Verbindung **70** (50.0 mg, 71.8 μmol , 1.00 Äq.) und das Phosphonat **72** (224 mg, 287 μmol , 4.00 Äq.) wurden gemäß der AAV 1 in trockenem THF (12 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde KO_tBu (80.5 mg, 717 μmol , 10.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und mit CH₂Cl₂ (50 mL) nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 15:1) aufgereinigt. Das Produkt **S9** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 131 mg (50.8 μmol , 71%).

Klärpunkt (Onset): 34.2 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, ³J = 6.7 Hz, 27H, CH₃), 1.20-1.53 (m, 162H, CH₂), 1.71-1.85 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 14-OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.4 Hz, 12H, 13-OCH₂, 13'-OCH₂), 5.80 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.53 (d, ³J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.66 (s, 6H, 11-H, 11'-H), 6.75 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.85 (d, ³J = 16.1 Hz, 3H, 8-H), 6.91 (d, ³J = 16.2 Hz, 3H, 9-H), 7.25 (AA'BB' überlagert mit CDCl₃-Signal, 6H, 7-H, 7'-H), 7.30-7.47 (m, 15H, Ph-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1 (CH₂), 69.4 (13-OCH₂, 13'-OCH₂), 73.7 (14-OCH₂), 105.4 (C_t, C-12, C-12'), 126.5 (C_t, C-6, C-6', C-7, C-7'), 126.9 (C_t, C-Ph), 127.4 (C_t, C-9), 128.0 (C_t, C-3), 128.2 (C_t, C-Ph), 128.6 (C_t, C-10), 131.5 (C_t, C-Ph), 132.7 (C_q, C-11), 134.9 (C_t, C-4), 135.8 (C_q, C-2), 136.4 (C_q, C-8), 137.4 (C_q, C-5), 138.5 (C_q, C-14), 139.5 (C_q, C-1), 141.0 (C_q, C-Ph), 153.5 (C_q, C-13, C-13'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2576.1 (64, M⁺), 2577.1 (100, [M+1]⁺), 2578.1 (85, [M+2]⁺), 2579.0 (70, [M+3]⁺). — EA: ber. für C₁₈₀H₂₇₀O₉, 2578.13 g/mol: C 83.86 H 10.56; gef. C 83.56 H 10.32.

all-(*E*)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{4-[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (S11)



Entsprechend der AAV 1 wurde zu einer Lösung des Trisaldehyds **69** (407 mg, 585 μmol , 1.00 Äq.) und des Phosphonats **73** (1.55 g, 1.76 mmol, 3.00 Äq.) in THF (70 mL) bei 0 °C KO t Bu (525 mg, 4.68 mmol, 8.00 Äq.) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für 20 h wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (150 mL) gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc 5:1) ergaben **S11** als gelben Feststoff.

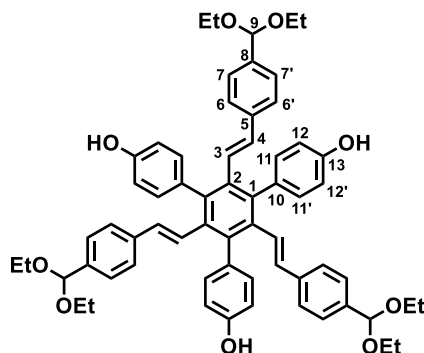
Ausbeute: 1.01 g (350 μmol , 60%).

Klärpunkt (Onset): 194.3 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 27H, CH₃), 1.20-1.54 (m, 162H, CH₂), 1.71-1.86 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 20-OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, 19-OCH₂, 19'-OCH₂), 5.89 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.40 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.72 (s, 6H, 18-H, 18'-H), 6.80 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.96 (d, ³J = 16.2 Hz, 3H, 15-H), 7.03, 7.04 (d und m überlagert, 9H, 9-H, 10-H, 16-H), 7.28-7.35 (2 AA'BB' überlagert, 12H, 7-H, 7'-H, 22-H, 22'-H), 7.48 (m, 12H, 12-H, 12'-H, 13-H, 13'-H), 8.67 (AA'BB', 6H, 23-H, 23'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.9, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH₂), 69.3 (19-OCH₂, 19'-OCH₂), 73.7 (20-OCH₂), 105.3 (C_t, C-18, C-18'), 125.6 (C_t, C-3), 126.6 (C_t, C-6, C-6'), 126.8 (C_t, C-22, C-22'), 126.9 (C_t, C-7, C-7'), 127.0 (C_t, C-12, C-12', C-13, C-13'), 127.3 (C_t, C-15), 127.8 (C_t, C-9), 128.8 (C_t, C-10), 129.0 (C_t, C-16), 132.6 (C_q, C-17), 135.9 (C_q, C-5), 136.1 (C_q, C-2), 136.4 (C_q, C-11), 136.9 (C_q, C-1), 137.1 (C_q, C-14), 137.4 (C_t, C-4), 138.5 (C_q, C-20), 148.9 (C_q, C-21), 149.6

(C_t, C-23, C-23'), 153.5 (C_q, C-19, C-19'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2886.2 (76, [M+1]⁺), 2887.2 (100, [M+2]⁺), 2888.2 (76, [M+3]⁺). — EA: ber. für C₂₀₁H₂₈₅N₃O₉, 2887.50 g/mol: C 83.61 H 9.95 N 1.46; gef. C 83.25 H 9.86 N 1.30.

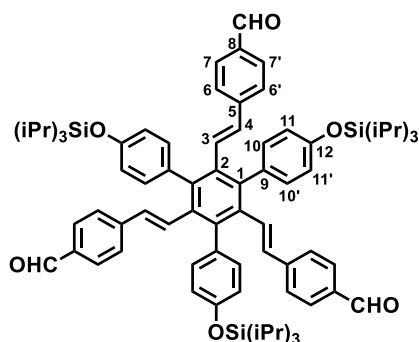
(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-diethoxymethylphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzol (119)



Durch eine Lösung des Trisacetals **115** (2.00 g, 2.16 mmol, 1.00 Äq.) in einer Mischung aus Toluol (60 mL), EtOH (60 mL) und H₂O (8 mL) wurde für 15 min ein Stickstoffstrom geleitet. Nach Zugabe von 4-Hydroxyphenylboronsäure (1.49 g, 10.8 mmol, 5.00 Äq.), Pd(dppf)Cl₂ (236 mg, 323 μmol, 0.15 Äq.) und K₂CO₃ (2.98 g, 21.6 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Reaktionsmischung für 72 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde H₂O (100 mL) zugegeben und die Mischung mit CHCl₃ (4 x 100 mL) extrahiert. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Einengen unter vermindertem Druck und Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 10:1 → 4:1) ergaben das gewünschte Produkt **119** als gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 1.32 g (1.36 mmol, 64%).

¹H-NMR (400 MHz, d⁶-DMSO): δ = 1.11 (t, ³J = 7.0 Hz, 18H, CH₃), 3.38-3.53 (m, 12H, CH₂), 5.36 (s, 3H, 9-H), 5.79 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.54 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.73 (AA'BB', 6H, 12-H, 12'-H), 6.80 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.05 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.19 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 9.34 (s, 3H, OH). — ¹³C-NMR (100 MHz, d⁶-DMSO): δ = 15.1 (CH₃), 60.7 (CH₂), 100.7 (C-9), 114.8 (C_t, C-12, C-12'), 125.1 (C_t, C-6, C-6'), 126.6 (C_t, C-7, C-7'), 128.3 (C_t, C-3), 130.9 (C_q, C-10), 131.8 (C_t, C-11, C-11'), 133.3 (C_t, C-4), 135.4 (C_q, C-2), 137.4 (C_q, C-5), 138.1 (C_q, C-8), 139.1 (C_q, C-1), 155.8 (C_q, C-13).

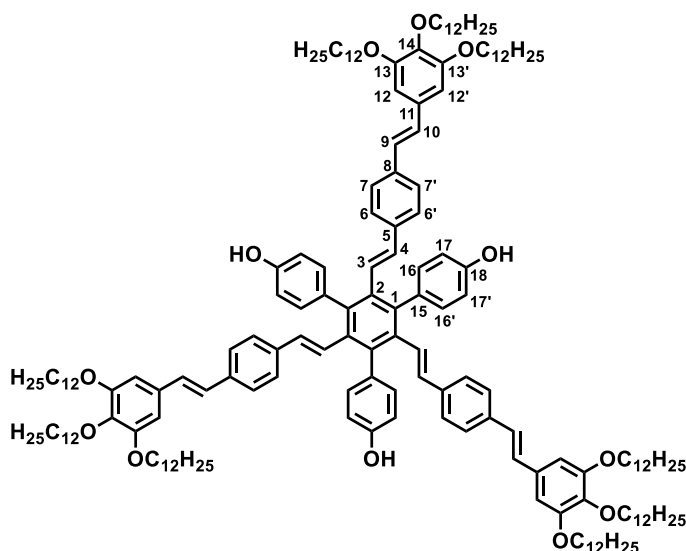
(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-formylphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-triisopropylsilyloxyphenyl)-benzol (120)

Eine Lösung von **119** (400 mg, 431 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) in CHCl_3 (50 mL) wurde mit 2 N HCl (10 mL) versetzt und für 10 min im Scheidetrichter geschüttelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit CHCl_3 (4 x 30 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das gelbe Zwischenprodukt in DMF (20 mL) gelöst. Daraufhin wurden Imidazol (96.9 mg, 1.42 mmol, 3.30 $\text{\AA}q.$) und TIPSCl (249 mg, 1.29 mmol, 275 μL , 3.00 $\text{\AA}q.$) zugegeben und die Reaktion wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von H_2O (30 mL) und Extraktion mit CH_2Cl_2 (4 x 40 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow 1:3) aufgereinigt. Das Produkt **120** wurde als gelblicher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 480 mg (395 μmol , 73% über 2 Stufen).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.08 (d, 3J = 7.2 Hz, 54H, CH_3), 1.19-1.30 (m, 9H, CHCH_3), 5.94 (d, 3J = 16.8 Hz, 3H, 4-H), 6.71 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.90 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 6.98 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.13 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 7.63 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 9.90 (s, 3H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 12.8 (CH_3), 18.1 (CHCH_3), 119.8 (C_t , C-11, C-11'), 126.6 (C_t , C-6, C-6'), 130.0 (C_t , C-7, C-7'), 131.6 (C_t , C-3), 132.3 (C_t , C-10, C-10'), 133.0 (C_q , C-9), 134.0 (C_t , C-4), 135.1 (C_q , C-8), 135.7 (C_q , C-2), 140.0 (C_q , C-1), 144.0 (C_q , C-5), 155.4 (C_q , C-12), 191.7 (C_t , CHO). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 1212.7 (100, $\text{M}^{+\bullet}$), 1213.7 (95, $[\text{M}+1]^{+\bullet}$), 1214.7 (89, $[\text{M}+2]^{+\bullet}$). — HRMS (ESI, +): m/z (%): ber. 1213.6587 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), gef. 1213.6522 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

all-(E)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzol (67)



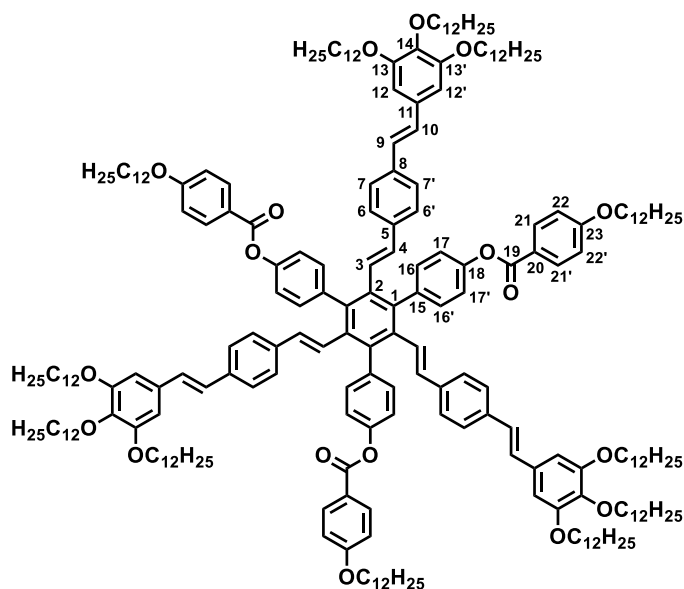
Der Trisaldehyd **120** (400 mg, 330 μmol , 1.00 Äq.) wurde zusammen mit dem Phosphonat **72** (849 mg, 1.09 mmol, 3.30 Äq.) in einem Schlenkrohr ausgeheizt und anschließend gemäß AAV 1 unter Schutzgasatmosphäre in THF (10 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde KO^tBu (370 mg, 3.30 mmol, 10.0 Äq.) hinzugefügt und die Suspension für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Nachwaschen mit THF (50 ml) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:4) ergab das Trisphenol **67** als gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 570 mg (217 μmol , 66%).

Schmelzpunkt (Onset): 120.1 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (m, 27H, CH₃), 1.19-1.41 (m, 144H, CH₂), 1.42-1.53 (m, 18H, OCH₂CH₂CH₂), 1.71-1.85 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 14-OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, 13-OCH₂, 13'-OCH₂), 4.81 (s, 3H, OH), 5.82 (d, ³J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.55 (d, ³J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.68 (s, 6H, 12-H, 12'-H), 6.81-6.90 (2 AA'BB' und d überlagert, 15H, 6-H, 6'-H, 9-H, 17-H, 17'-H), 6.93 (d, ³J = 16.2 Hz, 3H, 10-H), 7.17 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 7.28 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH₂), 69.4 (13-OCH₂, 13'-OCH₂), 73.7 (14-OCH₂), 105.4 (C_t, C-12, C-12'), 115.1 (C_t, C-17, C-17'), 126.5 (C_t, C-6, C-6'), 126.6 (C_t, C-7, C-7'), 127.5 (C_t, C-9), 128.2 (C_t, C-3), 128.7 (C_t, C-10), 132.7 (C_q, C-11), 132.8 (C_t, C-16, C-16'), 133.5 (C_q, C-15), 134.8 (C_t, C-4), 136.2 (C_q, C-2), 136.4 (C_q, C-8), 137.5 (C_q, C-5), 138.5 (C_q, C-14), 139.0 (C_q, C-1), 153.5 (C_q, C-13, C-13'), 154.4 (C_q, C-18). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2624.0 (49, M⁺), 2625.0 (100, [M+1]⁺), 2626.1 (100, [M+2]⁺), 2627.0 (77, [M+3]⁺). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 1324.0241 ([M+Na+H]²⁺), gef. 1324.0220 (100, [M+Na+H]²⁺). — EA: ber. für C₁₈₀H₂₇₀O₁₂, 2626.06 g/mol: C 82.33 H 10.36; gef. C 81.82 H 10.41.

all-(E)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S10a)



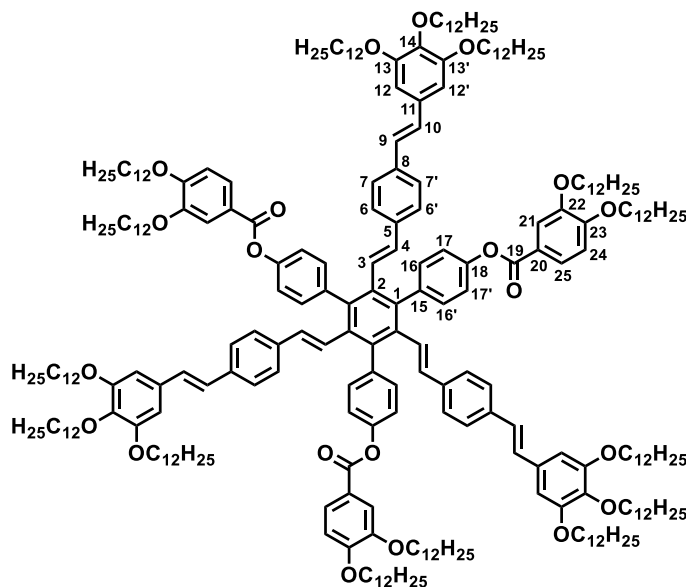
Gemäß der AAV 2 wurden zu einer Lösung des Trisphenols **67** (87.0 mg, 33.1 μmol , 1.00 Äq.) und von 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**, 30.5 mg, 99.4 μmol , 3.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (3 mL) DCC (24.6 mg, 119 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (11.7 mg, 39.8 μmol , 1.20 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 4:7 \rightarrow 1:4) aufgereinigt, woraufhin das Produkt **S10a** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 79.0 mg (22.6 μmol , 68%).

Klärpunkt (Onset): 250.8 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.92 (m, 36H, CH_3), 1.22-1.42 (m, 192H, CH_2), 1.43-1.53 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.87 (m, 24H, OCH_2CH_2), 3.96 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 14-O CH_2), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 12H, 13-O CH_2 , 13'-O CH_2), 4.06 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 23-O CH_2), 5.90 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.59 (d, 3J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.68 (s, 6H, 12-H, 12'-H), 6.88 (d, 3J = 16.1 Hz, 3H, 9-H), 6.92-6.96 (AA'BB' und d überlagert, 9H, 6-H, 6'-H, 10-H), 7.00 (AA'BB', 6H, 22-H, 22'-H), 7.34 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 7.41 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 8.20 (AA'BB', 6H, 21-H, 21'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 26.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 68.5 (23-O CH_2), 69.4 (13-O CH_2 , 13'-O CH_2), 73.7 (14-O CH_2), 105.4 (C_t , C-12, C-12'), 114.4 (C_t , C-22, C-22'), 121.7 (C_t , C-17, C-17'), 121.9 (C_q , C-20), 126.7 (C_t , C-7, C-7'), 126.8 (C_t , C-6, C-6'), 127.6 (C_t , C-9), 127.7 (C_t , C-3), 128.6 (C_t , C-10), 132.4 (C_t , C-21, C-21'), 132.6 (C_t , C-16, C-16'), 132.8 (C_q , C-11), 135.7 (C_t , C-4), 136.3 (C_q , C-2), 136.6 (C_q , C-8), 137.3 (C_q , C-5), 138.3 (C_q , C-15), 138.5 (C_q , C-14), 138.6 (C_q , C-1), 150.2 (C_q , C-18), 153.4 (C_q , C-13, C-13'), 163.7 (C_q , C-23), 165.0 (C_q , C-19). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 3489.6 (77, $[\text{M}+1]^+$), 3490.5 (100, $[\text{M}+2]^+$), 3491.5 (84, $[\text{M}+3]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{237}\text{H}_{354}\text{O}_{18}$, 3491.42 g/mol: C 81.53 H 10.22; gef. C 81.73 H 10.71.

all-(E)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris[4-(3,4-didodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S10b)



Entsprechend der AAV 2 wurde eine Lösung des Trisphenols **67** (148 mg, 56.4 μmol , 1.00 Äq.) und der Säure **28b** (83.0 mg, 169 μmol , 3.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (5 mL) mit DCC (41.9 mg, 203 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (19.9 mg, 67.6 μmol , 1.20 Äq.) versetzt und für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das gewünschte Produkt **S10b** mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow 1:2) als gelblicher Feststoff isoliert.

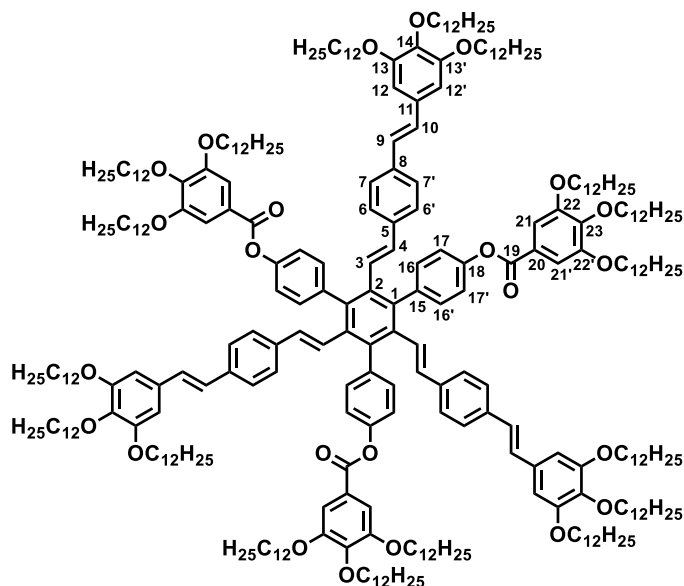
Ausbeute: 145 mg (35.9 μmol , 64%).

Klärpunkt (Onset): 253.3 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-0.90 (m, 45H, CH_3), 1.20-1.43 (m, 240H, CH_2), 1.45-1.54 (m, 30H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.92 (m, 30H, OCH_2CH_2), 3.96 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 14- OCH_2), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 4.08-4.13 (m, 12H, 21- OCH_2 , 22- OCH_2), 5.91 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.60 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.68 (s, 6H, 12-H, 12'-H), 6.89 (d, 3J = 16.1 Hz, 3H, 9-H), 6.92-6.99 (AA'BB' und 2d überlagert, 12H, 6-H, 6'-H, 10-H, 23-H), 7.28 (AA'BB', 6H, 17-H, 17'-H), 7.34 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 7.42 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 7.73 (d, 4J = 2.0 Hz, 3H, 20-H), 7.88 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.0 Hz, 3H, 24-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.1, 26.2, 26.3, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.2 (21- OCH_2 oder 22- OCH_2), 69.3 (13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 69.6 (21- OCH_2 oder 22- OCH_2), 73.7 (14- OCH_2), 105.2 (C_t , C-12, C-12'), 112.0 (C_t , C-24), 114.9 (C_t , C-21), 121.7 (C_t , C-17, C-17'), 121.9 (C_q , C-20), 124.5 (C_t , C-25), 126.7 (C_t , C-7, C-7'), 126.8 (C_t , C-6, C-6'), 127.6 (C_t , C-9), 127.7 (C_t , C-3), 128.6 (C_t , C-10), 132.5 (C_t , C-16, C-16'), 132.8 (C_q , C-11), 135.7 (C_t , C-4), 136.3 (C_q , C-2), 136.6 (C_q , C-8), 137.2 (C_q , C-5), 138.2 (C_q , C-15), 138.4 (C_q , C-14), 138.6 (C_q , C-1), 148.8 (C_q , C-22), 150.2 (C_q , C-18), 153.4 (C_q , C-13, C-13'), 153.9 (C_q , C-23), 165.0 (C_q , C-19). — MS (MALDI-

TOF, +): m/z (%): 4043.3 (89, $[M+2]^+$), 4044.3 (100, $[M+3]^+$), 4045.3 (73, $[M+4]^+$). — EA: ber. für $C_{273}H_{426}O_{21}$, 4044.39 g/mol: C 81.08 H 10.62; gef. C 80.82 H 10.65.

all-(E)-2,4,6-Tris{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-1,3,5-tris[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S10c)



Das Trisphenol **67** (50.0 mg, 19.0 μmol , 1.00 Äq.), das Benzoesäurederivat **28c** (38.6 mg, 57.1 μmol , 3.00 Äq.), DCC (14.1 mg, 68.5 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (6.7 mg, 22.9 μmol , 1.20 Äq.) wurden entsprechend der AAV 2 in CH_2Cl_2 (5 mL) für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 2:1 \rightarrow 1:3) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt **S10c** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 66.2 mg (14.4 μmol , 76%).

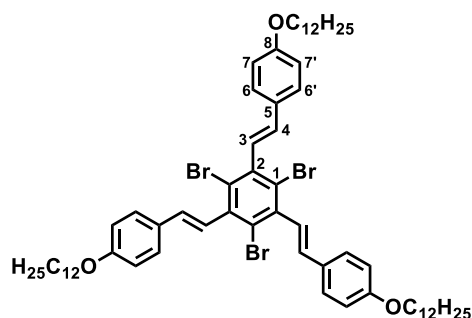
Klärpunkt (Onset): 195.9 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.91 (m, 54H, CH_3), 1.18-1.41 (m, 288 H, CH_2), 1.42-1.57 (m, 36H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.88 (m, 36H, OCH_2CH_2), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 14- OCH_2), 4.00 (t, 3J = 6.4 Hz, 12H, 13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 4.05-4.10 (m, 18H, 21- OCH_2 , 21'- OCH_2 , 22- OCH_2), 5.91 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.59 (d, 3J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.67 (s, 6H, 12-H, 12'-H), 6.88 (d, 3J = 16.1 Hz, 3H, 9-H), 6.91-6.98 (AA'BB' überlagert mit d, 9H, 6-H, 6'-H, 10-H), 7.26 (AA'BB' überlagert mit CDCl_3 -Signal, 6H, 17-H, 17'-H), 7.33 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 7.41 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 7.46 (s, 6H, 21-H, 21'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.4 (13- OCH_2 , 13'- OCH_2), 69.5 (21- OCH_2 , 21'- OCH_2), 73.7 (14- OCH_2), 73.8 (22- OCH_2), 105.4 (C_t , C-12, C-12'), 108.9 (C_t , C-21, C-21'), 121.6 (C_t , C-17, C-17'), 124.3 (C_q , C-20), 126.7 (C_t , C-7, C-7'), 126.8 (C_t , C-6, C-6'), 127.5 (C_t , C-9), 127.7 (C_t , C-3), 128.8 (C_t , C-10), 132.6 (C_t , C-16, C-16'), 132.7 (C_q ,

C-11), 135.7 (C_t, C-4), 136.3 (C_q, C-8), 136.6 (C_q, C-2), 137.2 (C_q, C-5), 138.3 (C_q, C-15), 138.6 (C_q, C-14), 138.6 (C_q, C-1), 143.3 (C_q, C-23), 150.1 (C_q, C-18), 153.2 (C_q, C-22, C-22'), 153.5 (C_q, C-13, C-13'), 165.0 (C_q, C-19). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 4595.8 (75, [M+2]⁺), 4596.8 (100, [M+3]⁺), 4597.8 (87, [M+4]⁺). — EA: ber. für C₃₀₉H₄₉₈O₂₄, 4597.36 g/mol: C 80.73 H 10.92; gef. C 80.47 H 11.01.

Anmerkung zur Aufreinigung der Sternmesogene **S10a-c**: Die bei den Säulenchromatographien angegebenen Gradienten sind für eine effiziente Trennung erforderlich und wurden jeweils erst nach mehreren Versuchen gefunden, da die aus der Dünnschichtchromatographie gewonnenen Erkenntnisse nicht auf die Säulenchromatographie übertragen werden konnten. Das Laufverhalten dieser Substanzen reagiert sehr empfindlich auf geringe Änderungen der Lösungsmittelpolarität. Aufgrund des starken Schmierens der Produkte waren zudem große Lösungsmittelmengen für relativ geringe Substanzmengen erforderlich.

(*E,E,E*)-1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol (**121**)



Entsprechend der AAV 1 wurden das Trisphosphonat **64** (1.50 g, 1.96 mmol, 1.00 Äq.) und der Aldehyd **78a** (1.71 g, 5.88 mmol, 3.00 Äq.) in trockenem THF (30 mL) gelöst. Nach Zugabe von KO^tBu (1.76 g, 15.7 mmol, 8.00 Äq.) bei 0 °C wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Anschließend wurde zunächst Eis (100 g) und dann 2 N HCl (100 mL) hinzugegeben, bevor die Mischung mit CH₂Cl₂ (2 x 200 mL) extrahiert wurde. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, Entfernen des Solvens im Vakuum und Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 15:1) ergaben Verbindung **121** als farblosen Feststoff.

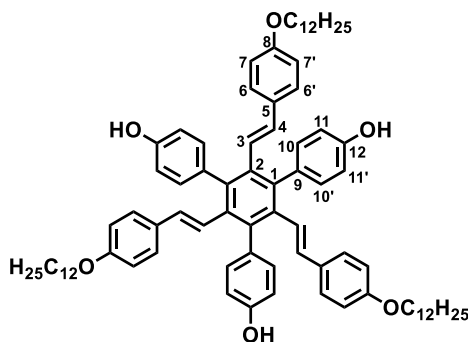
Ausbeute: 2.22 g (1.89 mmol, 96%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, CH₃), 1.20-1.41 (m, 48H, CH₂), 1.46 (m, 6H, OCH₂CH₂CH₂), 1.79 (m, 6H, OCH₂CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, OCH₂), 6.73 (d, ³J = 16.5 Hz, 3H, 4-H), 6.86 (d, ³J = 16.5 Hz, 3H, 3-H), 6.91 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 7.47 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 29.4, 29.5, 29.5, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 68.3 (OCH₂), 115.0 (C_t, C-7, C-7'), 123.9 (C_q, C-1), 126.6 (C_t, C-4), 128.1 (C_t, C-6, C-6'), 129.1 (C_q, C-5), 136.2 (C_t, C-3), 139.7 (C_q, C-2), 159.6 (C_q, C-8). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 1093.4 (100, [M-Br]⁺), 1094.4 (87,

[M+1-Br]⁺), 1095.5 (76, [M+2-Br]⁺), 1172.4 (76, [M+2]⁺⁺), 1173.4 (63, [M+3]⁺⁺), 1174.4 (88, [M+4]⁺⁺), 1175.4 (71, [M+5]⁺⁺).

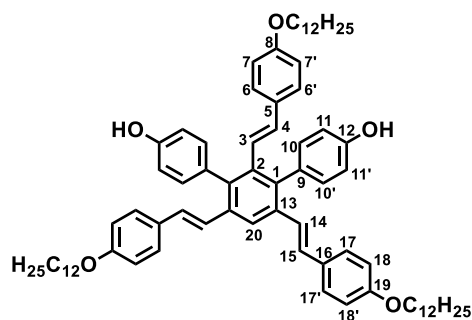
(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzol (122) und (*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)benzol (123)

Eine Lösung der Verbindung **121** (500 mg, 426 μmol, 1.00 Äq.) in Toluol (30 mL), EtOH (30 mL) und H₂O (6 mL) wurde für 15 min im Stickstoffstrom entgast. Anschließend wurden 4-Hydroxyphenylboronsäure (297 mg, 2.15 mmol, 5.00 Äq.), K₂CO₃ (475 mg, 3.44 mmol, 8.00 Äq.) und Pd(dppf)Cl₂ · CH₂Cl₂ (52.7 mg, 64.6 μmol, 0.15 Äq.) hinzugegeben. Nach Rühren für 20 h bei 120 °C wurde die Reaktionsmischung mit H₂O (100 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Trennung (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:2 → 0:100) des farblosen Rückstands wurden das gewünschte Produkt **122** und das Nebenprodukt **123** als farblose Feststoffe isoliert.



Ausbeute: 310 mg (255 μmol, 60%).

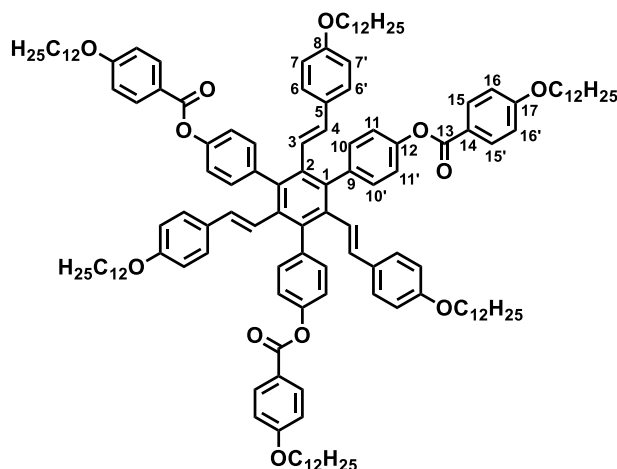
122: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, CH₃), 1.19-1.47 (m, 54H, CH₂), 1.73 (m, 6H, OCH₂CH₂), 3.88 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, OCH₂), 4.68 (br s, 3H, OH), 5.75 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.37 (d, ³J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.69 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 6.77 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.82 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.15 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 29.4, 29.5, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 68.2 (OCH₂), 114.6 (C_t, C-7, C-7'), 114.9 (C_t, C-11, C-11'), 126.4 (C_t, C-3), 127.3 (C_t, C-6, C-6'), 131.0 (C_q, C-5), 132.8 (C_t, C-10, C-10'), 133.8 (C_q, C-9), 134.6 (C_t, C-4), 136.4 (C_q, C-2), 138.5 (C_q, C-1), 154.2 (C_q, C-12), 158.5 (C_q, C-8). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 1212.8 (100, M⁺⁺), 1213.8 (96, [M+1]⁺⁺). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 1212.8140 (M⁺); gef. 1212.8111 (100, M⁺).



Ausbeute: 37.0 mg (33.0 μmol , 8%).

123: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88, 0.89 (2t überlagert, 9H, CH_3), 1.19-1.51 (m, 54H, CH_2), 1.69-1.83 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.87 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, 8- OCH_2), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 4H, 19- OCH_2), 4.81 (br s, 2H, OH), 5.75 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.36 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.67 (AA'BB', 2H, 7-H, 7'-H), 6.76 (AA'BB', 2H, 6-H, 6'-H) überlagert mit 6.78 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H, 14-H), 6.83 (AA'BB', 4H, 18-H, 18'-H), 6.87 (AA'BB', 4H, 11-H, 11'-H), 7.04 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H, 15-H), 7.14 (AA'BB', 4H, 10-H, 10'-H), 7.27 (AA'BB' überlagert mit CDCl_3 -Signal, 4H, 17-H, 17'-H), 7.98 (s, 1H, 20-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 26.2, 26.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 32.1 (CH_2), 68.2 (8- OCH_2), 68.3 (19- OCH_2), 114.5 (C_t , C-7, C-7'), 114.8 (C_t , C-18, C-18'), 115.1 (C_t , C-11, C-11'), 120.5 (C_t , C-20), 126.0 (C_t , C-3), 126.1 (C_t , C-14), 127.3 (C_t , C-6, C-6'), 127.9 (C_t , C-17, C-17'), 128.9 (C_t , C-15), 130.5 (C_q , C-16), 130.9 (C_q , C-5), 132.5 (C_t , C-10, C-10'), 132.7 (C_q , C-9), 134.6 (C_t , C-4), 136.4 (C_q , C-13), 137.0 (C_q , C-2), 138.7 (C_q , C-1), 154.4 (C_q , C-12), 158.6 (C_q , C-8), 158.9 (C_q , C-19). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 1120.8 (100, M^{++}), 1121.8 (95, $[\text{M}+1]^+$).

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S15a)



Entsprechend der AAV 2 wurden das Trisphenol **122** (50.0 mg, 41.2 μmol , 1.00 Äq.), 4-Dodecyloxybenzoesäure (**28a**, 37.9 mg, 124 μmol , 3.00 Äq.), DCC (30.6 mg, 148 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (14.6 mg, 49.4 μmol , 1.20 Äq.) in CH_2Cl_2 (4 mL) für 72 h bei

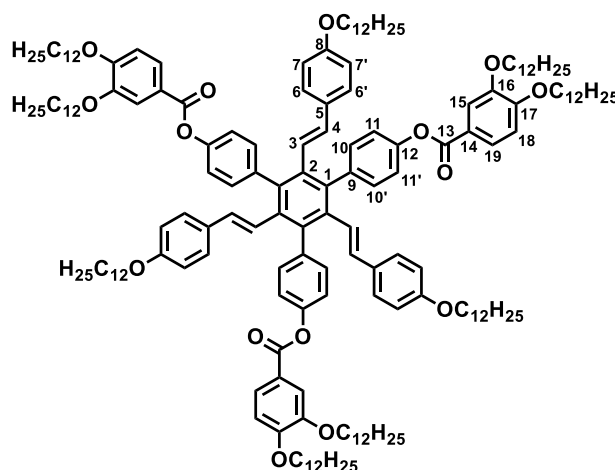
Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographie (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 3:1 → 0:100) lieferte **S15a** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 83.9 mg (40.4 μmol, 98%).

Schmelzpunkt (Onset): 98.0 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86-0.91 (2t, 18H, CH₃), 1.18-1.57 (m, 108H, CH₂), 1.73 (m, 6H, 8-OCH₂CH₂), 1.83 (m, 6H, 17-OCH₂CH₂), 3.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 8-OCH₂), 4.06 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 17-OCH₂), 5.83 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.40 (d, ³J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.73 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 6.86 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.99 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 7.23 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.38 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 8.18 (AA'BB', 6H, 15-H, 15'-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 68.1 (8-OCH₂), 68.5 (16-OCH₂), 114.4 (C_t, C-16, C-16'), 114.7 (C_t, C-7, C-7'), 121.6 (C_t, C-11, C-11'), 122.0 (C_q, C-14), 125.9 (C_t, C-3), 127.6 (C_t, C-6, C-6'), 130.8 (C_q, C-5), 132.4 (C_t, C-15, C-15'), 132.6 (C_t, C-10, C-10'), 135.5 (C_t, C-4), 136.4 (C_q, C-2), 138.2 (C_q, C-1), 138.6 (C_q, C-9), 150.0 (C_q, C-12), 158.7 (C_q, C-8), 163.6 (C_q, C-17), 164.9 (C_q, C-13). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2077.5 (82, M⁺), 2078.4 (100, [M+1]⁺), 2079.5 (88, [M+2]⁺).

(E,E,E)-2,4,6-Tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris[4-(3,4-didodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S15b)



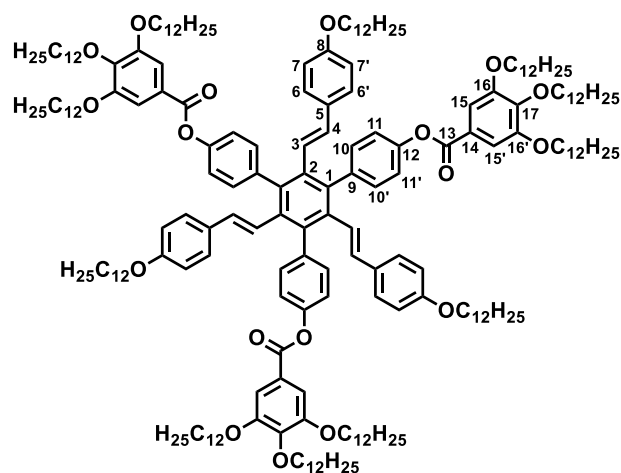
Gemäß der AAV 2 wurden das Trisphenol **122** (40.0 mg, 33.0 μmol, 1.00 Äq.), die Säure **28b** (48.5 mg, 98.9 μmol, 3.00 Äq.), DCC (24.5 mg, 118 μmol, 3.60 Äq.) und DPTS (11.6 mg, 39.6 μmol, 1.20 Äq.) in CH₂Cl₂ (5 mL) für 64 h bei RT gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1 → 0:100) wurde **S15b** als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 73.4 mg (27.9 μmol, 85%).

Glastemperatur (DSC): 52.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-0.91 (m, 27H, CH_3), 1.18-1.45 (m, 150H, CH_2), 1.46-1.56 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.73 (m, 6H, 8- OCH_2CH_2), 1.83-1.91 (m, 12H, 16- OCH_2CH_2 , 17- OCH_2CH_2), 3.89 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 8- OCH_2), 4.10, 4.10 (2t, 12H, 16- OCH_2 , 17- OCH_2), 5.84 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.41 (d, 3J = 16.8 Hz, 3H, 3-H), 6.74 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 6.87 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 6.95 (d, 4J = 8.6 Hz, 3H, 18-H), 7.23 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.38 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 7.71 (d, 4J = 2.0 Hz, 3H, 15-H), 7.86 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.0 Hz, 3H, 19-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.8, 22.8, 26.1, 26.2, 26.2, 29.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 32.1, 32.1 (CH_2), 68.1 (8- OCH_2), 69.3, 69.6 (16- OCH_2 , 17- OCH_2), 112.2 (C_t , C-18), 114.6 (C_t , C-7, C-7'), 114.9 (C_t , C-15), 121.5 (C_t , C-11, C-11'), 122.0 (C_q , C-14), 124.5 (C_t , C-19), 125.9 (C_t , C-3), 127.6 (C_t , C-6, C-6'), 130.8 (C_q , C-5), 132.6 (C_t , C-10, C-10'), 135.5 (C_t , C-4), 136.4 (C_q , C-2), 138.2 (C_q , C-1), 138.6 (C_q , C-9), 148.9 (C_q , C-16), 150.0 (C_q , C-12), 153.9 (C_q , C-17), 158.7 (C_q , C-8), 165.1 (C_q , C-13). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2630.9 (100, $[\text{M}+1]^+$), 2631.9 (94, $[\text{M}+2]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{177}\text{H}_{264}\text{O}_{15}$, 2631.98 g/mol: C 80.77 H 10.11; gef. C 80.49 H 9.98.

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzyloxy)phenyl]benzol (S15c)



Gemäß der AAV 2 wurden das Trisphenol **122** (30.0 mg, 24.7 μmol , 1.00 Äq.), die Benzoesäure **28c** (50.1 mg, 74.2 μmol , 3.00 Äq.), DCC (14.4 mg, 89.0 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (8.7 mg, 29.7 μmol , 1.20 Äq.) in CH_2Cl_2 (3 mL) für 42 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 2:1 \rightarrow 1:3) aufgereinigt, woraufhin **S15c** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

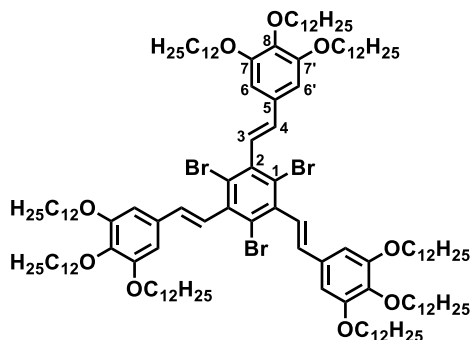
Ausbeute: 42.1 mg (13.2 μmol , 53%).

Klärpunkt (Onset): 218.2 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.84-0.93 (m, 36H, CH_3), 1.20-1.46 (m, 198H, CH_2), 1.46-1.56 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70-1.89 (m, 24H, OCH_2CH_2), 3.89 (t, 3J = 6.5 Hz, 6H,

8-OCH₂), 4.03-4.14 (2t überlagert, 18H, 16-OCH₂, 16'-OCH₂, 17-OCH₂), 5.85 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 4-H), 6.41 (d, ³J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.75 (AA'BB', 6H, 7-H, 7'-H), 6.88 (AA'BB', 6H, 6-H, 6'-H), 7.23 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.39 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 7.45 (s, 6H, 15-H, 15-H'). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.7, 26.1, 26.1, 26.1, 29.3, 29.4, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.8, 30.4, 31.9, 31.9, 32.0 (CH₂), 68.0 (8-OCH₂), 69.3 (16-OCH₂, 16'-OCH₂), 73.6 (17-OCH₂), 108.6 (C_t, C-15, C-15'), 114.5 (C_t, C-7, C-7'), 121.4 (C_t, C-11, C-11'), 124.2 (C_q, C-14), 125.7 (C_t, C-3), 127.5 (C_t, C-6, C-6'), 130.6 (C_q, C-5), 132.5 (C_t, C-10, C-10'), 135.4 (C_t, C-4), 136.3 (C_q, C-2), 138.0 (C_q, C-1), 138.6 (C_q, C-9), 143.0 (C_q, C-17), 149.8 (C_q, C-12), 153.0 (C_q, C-16, C-16'), 158.6 (C-8), 164.9 (C-13). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 3183.6 (83, [M+1]⁺), 3184.6 (100, [M+2]⁺), 3185.6 (87, [M+3]⁺). — EA: ber. für C₂₁₃H₃₃₆O₁₈, 3185.01 g/mol: C 80.32 H 10.63; gef. C 80.28 H 10.87.

(*E,E,E*)-1,3,5-Tribrom-2,4,6-tris[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]benzol (124)



Das Trisphosphonat **64** (1.27 g, 1.66 mmol, 1.00 Äq.) und der Aldehyd **78d** (3.28 g, 4.98 mmol, 3.00 Äq.) wurden gemäß der AAV 1 in trockenem THF (30 mL) gelöst. Nach Zugabe von KO^tBu (1.49 g, 13.3 mmol, 8.00 Äq.) bei 0 °C wurde die Suspension für 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit CH₂Cl₂ (100 mL) nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 15:1) ergab das Produkt **124** als farblosen Feststoff.

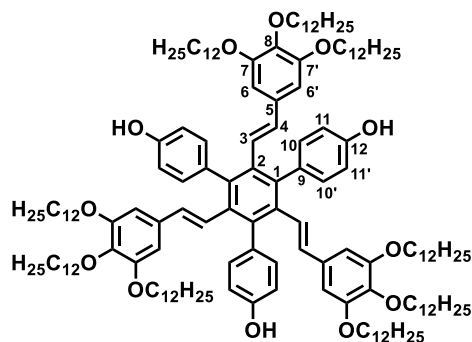
Ausbeute: 2.77 g (1.21 mmol, 73%).

Klärpunkt (Onset): 90.2 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88, 0.88 (2t überlagert, 27H, CH₃), 1.19-1.41 (m, 144H, CH₂), 1.45-1.52 (m, 18H, OCH₂CH₂CH₂), 1.72-1.85 (m, 18H, OCH₂CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 6H, 8-OCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, 7-OCH₂, 7'-OCH₂), 6.67 (d, ³J = 16.4 Hz, 3H, 4-H), 6.73 (s, 6H, 6-H, 6'-H), 6.86 (d, ³J = 16.4 Hz, 3H, 3-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 22.8, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH₂), 69.4 (7-OCH₂, 7'-OCH₂), 73.7 (8-OCH₂), 105.7 (C_t, C-6, C-6'), 124.0 (C_q, C-1), 127.6 (C_t, C-3), 131.6 (C_q, C-5), 137.0 (C_t, C-4), 139.2 (C_q, C-8), 139.5 (C_q, C-2), 153.6 (C_q, C-7, C-7'). — MS (MALDI-TOF, +): *m/z* (%): 2277.6 (56, [M+2]⁺), 2278.6 (79, [M+3]⁺), 2279.6 (97,

$[M+4]^+$), 2280.6 (100, $[M+5]^+$), 2281.6 (68, $[M+6]^+$). — EA: ber. für $C_{138}H_{237}Br_3O_9$, 2280.06 g/mol: C 72.69 H 10.48; gef. C 72.58 H 10.28.

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)-benzol (125)

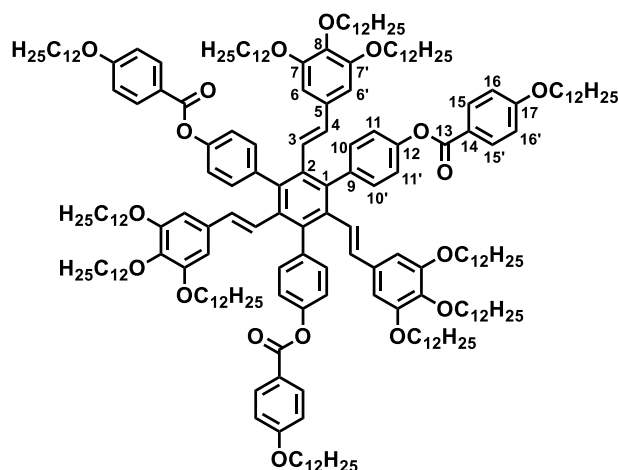


Durch eine Lösung von **124** (820 mg, 360 μ mol, 1.00 Äq.) in einem Gemisch aus Toluol (30 mL), EtOH (30 mL) und H_2O (3 mL) wurde für 15 min ein Stickstoffstrom geleitet. Nach Zugabe von 4-Hydroxyphenylboronsäure (248 mg, 1.80 mmol, 5.00 Äq.), $Pd(dppf)Cl_2$ (39.5 mg, 54.0 μ mol, 0.15 Äq.) und K_2CO_3 (497 mg, 3.60 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Reaktionsmischung für 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde H_2O (50 mL) hinzugefügt und die Mischung mit $CHCl_3$ (4 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine ausreichende Menge des gewünschten Produkts **125** zur weiteren Synthese konnte erst nach mehrfacher säulenchromatographischer Trennung ($CH_2Cl_2/MeOH$ 100:0 \rightarrow 95:5) erhalten werden. Eine weitere Fraktion enthielt ein Gemisch von **125** und **126**. Reines **126** konnte nicht isoliert werden, weshalb auf eine Charakterisierung verzichtet wurde.

Ausbeuten: **125** 444 mg (191 μ mol, 53%, aus 1H -NMR-Spektren berechnet), davon 160 mg (69.0 μ mol, 19%) isoliert, **126** 112 mg (50.4 μ mol, 14%, aus 1H -NMR-Spektren berechnet).

125: Schmelzpunkt (Onset): 121.2 $^{\circ}C$. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (m, 27H, CH_3), 1.21-1.47 (m, 162H, CH_2), 1.67-1.75 (m, 18H, OCH_2CH_2), 3.79 (t, 3J = 6.4 Hz, 12H, 7- OCH_2 , 7'- OCH_2), 3.89 (t, 3J = 6.7 Hz, 6H, 8- OCH_2), 5.05 (s, 3H, OH), 5.69 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.00 (s, 6H, 6-H, 6'-H), 6.39 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.88 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.16 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.3 (CH_3), 22.9, 26.2, 26.3, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 29.9, 30.4, 32.1 (CH_2), 69.0 (7- OCH_2 , 7'- OCH_2), 73.7 (8- OCH_2), 104.5 (C_t , C-6, C-6'), 114.9 (C_t , C-11, C-11'), 128.1 (C_t , C-3), 132.8 (C_t , C-10, C-10'), 133.4 (C_q , C-9), 133.9 (C_q , C-5), 134.6 (C_t , C-4), 135.9 (C_q , C-2), 137.4 (C_q , C-8), 138.6 (C_q , C-1), 153.0 (C_q , C-7, C-7'), 154.7 (C_q , C-12). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 2317.9 (61, M^{+}), 2318.9 (100, $[M+1]^+$), 2319.9 (98, $[M+2]^+$). — EA: ber. für $C_{156}H_{252}O_{12}$, 2319.72 g/mol: C 80.77 H 10.95; gef. C 80.56 H 11.00.

(*E,E,E*)-2,4,6-Tris[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]-1,3,5-tris[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)phenyl]benzol (S15d)



Eine Lösung des Trisphenols **125** (80.0 mg, 34.5 μmol , 1.00 Äq.) und der Carbonsäure **28a** (31.7 mg, 103 μmol , 3.00 Äq.) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde entsprechend AAV 2 mit DCC (25.6 mg, 124 μmol , 3.60 Äq.) und DPTS (12.2 mg, 41.4 μmol , 1.20 Äq.) versetzt. Nach Rühren für 64 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 1:5 \rightarrow 0:100) aufgereinigt. Die Verbindung **S15d** wurde als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 95.0 mg (29.8 μmol , 86%).

Klärpunkt (Onset): 272.9 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86-0.90 (m, 36H, CH_3), 1.19-1.52 (m, 216H, CH_2), 1.65-1.76 (m, 18H, 7- OCH_2CH_2 , 7'- OCH_2CH_2 , 8- OCH_2CH_2), 1.80-1.87 (m, 6H, 17- OCH_2CH_2), 3.86 (2t überlagert, 18H, 7- OCH_2 , 7'- OCH_2 , 8- OCH_2), 4.05 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, 17- OCH_2), 5.74 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 4-H), 6.07 (s, 6H, 6-H, 6'-H), 6.45 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 3-H), 6.98 (AA'BB', 6H, 16-H, 16'-H), 7.27 (AA'BB', 6H, 11-H, 11'-H), 7.42 (AA'BB', 6H, 10-H, 10'-H), 8.12 (AA'BB', 6H, 15-H, 15'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 22.9, 26.2, 26.3, 26.4, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 68.5 (16- OCH_2), 68.8 (7- OCH_2 , 7'- OCH_2), 73.6 (8- OCH_2), 104.4 (C_t , C-6, C-6'), 114.4 (C_t , C-16, C-16'), 121.7 (C_q , C-14), 121.7 (C_t , C-11, C-11'), 127.3 (C_t , C-3), 132.3 (C_t , C-15, C-15'), 132.6 (C_t , C-10, C-10'), 133.5 (C_q , C-5), 135.7 (C_t , C-4), 135.8 (C_q , C-2), 137.6 (C_q , C-8), 138.2 (C_q , C-1), 138.5 (C_q , C-9), 150.2 (C_q , C-12), 153.2 (C_q , C-7, C-7'), 163.7 (C_q , C-17), 164.7 (C_q , C-13). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 3184.7 (100, $[\text{M}+2]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{213}\text{H}_{336}\text{O}_{18}$, 3185.01 g/mol: C 80.32 H 10.63; gef. C 80.55 H 10.67.

all-(E)-2-{3-[2-(4-Formylphenyl)ethenyl]-5-(2-{4-[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)-2,4,6-tris(4-pyridyl)phenyl}ethenylbenzaldehyd (74) und all-(E)-2-[3,5-Bis(2-{4-[2-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)ethenyl]phenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl)-2,4,6-tris(4-pyridyl)phenyl}ethenylbenzaldehyd (75)

In den Versuchen 1-3 (Tabelle 35) wurde zu einer Lösung des Trisaldehyds **69** (1.00 Äq.) und des Phosphonats **72** (2.00 Äq.) in THF bzw. DMF bei 0 °C KOtBu (6.00 Äq.) oder NaH (6.00 Äq.) gegeben. Anschließend wurde die Reaktion bei Raumtemperatur oder bei 80 °C gerührt. In Versuch 4 wurde bei 0 °C zu einer Lösung von **69** (1.00 Äq.) in DMF eine Lösung von **72** (2.00 Äq.) und NaH (6.00 Äq.) in THF getropft und die Mischung danach 24 h bei 80 °C gerührt.

Bei Verwendung von KOtBu wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Im Fall von NaH als Base wurde die Reaktionsmischung mit 2 N HCl versetzt und anschließend mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte die Isolierung der Produkte durch säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EtOAc).

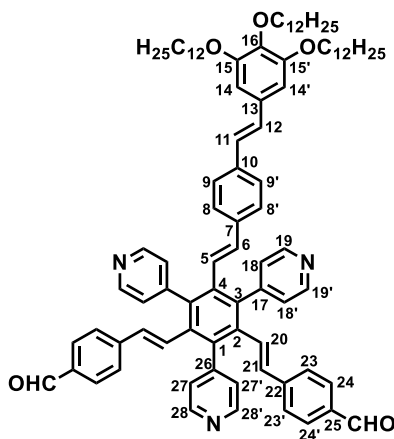
Tabelle 35. Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von **75**.

Versuch	Base	Solvens	T [°C]	74 [%]	75 [%]	S8 [%]
1	KOtBu	THF	0 °C → RT	-	-	43
2	NaH	DMF	0 °C → RT	14	-	< 2
3	NaH	DMF	0°C → 80 °C	-	10	28
4 ^[a]	NaH	THF / DMF	0°C → 80 °C	-	31	21

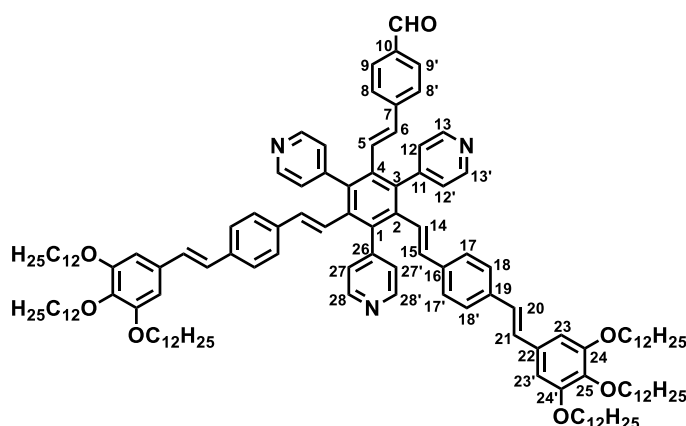
[a] Eine Lösung der Kopfgruppe **72** in THF wurde vor der Zugabe zur Lösung des Kerns **69** in DMF mit NaH versetzt und 15 min gerührt.

Versuch 2: Durchführung mit 70.0 mg (100 µmol) **69**, 156 mg (200 µmol) **72** 14.4 mg (600 µmol) NaH in 20 mL DMF.

Ausbeute: **74** 18.0 mg (13.6 µmol, 14%).



74: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9H, CH_3), 1.19-1.41 (m, H, CH_2), 1.43-1.51 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.68-1.85 (m, 6H, OCH_2CH_2), 3.96 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, 16- OCH_2), 4.01 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, 15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 5.89 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 1H, 6-H), 5.95 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H, 21-H), 6.38 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 1H, 5-H), 6.54 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H, 20-H), 6.68 (s, 2H, 14-H, 14'-H), 6.77 (AA'BB', 2H, 8-H, 8'-H), 6.86 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 1H, 11-H), 6.94 (d und AA'BB' überlagert, 5H, 12-H, 23-H, 23'-H), 7.26-7.32 (2 AA'BB' überlagert, 8H, 9-H, 9'-H, 18-H, 18'-H, 27-H, 27'-H), 7.68 (AA'BB', 4H, 24-H, 24'-H), 8.64-8.70 (2 AA'BB' überlagert, 6H, 19-H, 19'-H, 28-H, 28'-H), 9.91 (s, 2H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.3 (15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 73.9 (16- OCH_2), 105.3 (C_t , C-14, C-14'), 125.1 (C_t , C-27, C-27'), 126.3 (C_t , C-9, C-9'), 126.6 (C_t , C-8, C-8'), 126.7 (C_t , C-23, C-23'), 126.7 (C_t , C-20), 126.9 (C_t , C-20), 129.1 (C_t , C-12), 129.5 (C_t , C-24, C-24'), 130.3 (C_q , C-13), 132.4 (C_q , C-2), 135.5 (C_q , C-1 oder C-7), 135.5 (C_q , C-25), 135.8 (C_q , C-4), 136.3 (C_t , C-21), 137.1 (C_q , C-1 oder C-7), 137.6 (C_q , C-3), 137.6 (C_t , C-6, 137.6 (C_q , C-10), 138.6 (C_q , C-16), 142.3 (C_q , C-22), 148.1 (C_q , C-26), 148.2 (C_q , C-17), 150.0 (C_t , C-19, C-19', C-28, C-28'), 153.4 (C_q , C-15, C-15'), 191.6 (C_t , CHO). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 1326.2 (100, M^{++}), 1327.2 (97, $[\text{M}+1]^{++}$), 1328.2 (55, $[\text{M}+2]^{++}$).



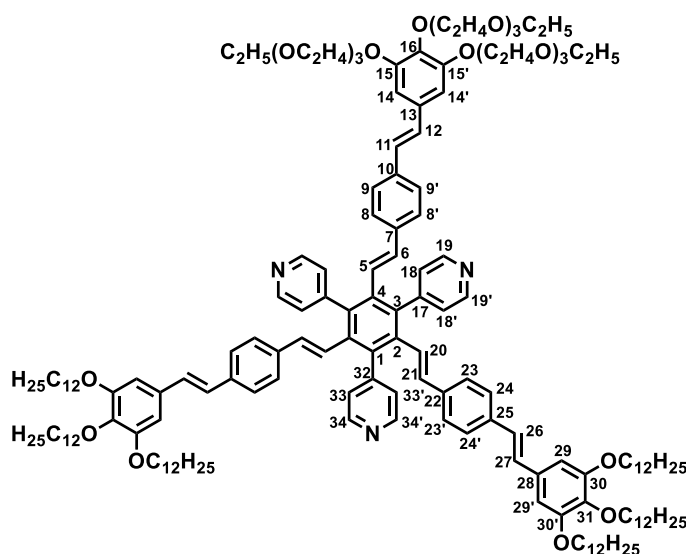
Versuch 4: Durchführung mit 350 mg (500 μmol) **69** in 30 mL DMF und 781 mg (1.00 mmol) **72** und 72.0 mg (3.00 mmol) NaH in 15 mL THF.

Ausbeuten: **75** 305 mg (156 μmol , 31%), **S8** 275 mg (107 μmol , 21%).

75: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 18H, CH_3), 1.20-1.41 (m, 96H, CH_2), 1.44-1.52 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.85 (m, OCH_2CH_2), 3.96 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, 25- OCH_2), 4.01 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, 24- OCH_2 , 24'- OCH_2), 5.89 (d, $^3J = 16.6$ Hz, 2H, 15-H), 5.95 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 1H, 6-H), 6.38 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H, 14-H), 6.55 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 1H, 5-H), 6.68 (s, 4H, 23-H, 23'-H), 6.78 (AA'BB', 4H, 18-H, 17'-H), 6.87 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 2H, 20-H), 6.94, 6.94 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 2H, 21-H, überlagert mit AA'BB', 2H, 8-H, 8'-H), 7.27-7.32 (3 AA'BB' überlagert, 10H, 12-H, 12'-H, 18-H, 18'-H, 27-H, 27'-H), 7.68 (AA'BB', 2H, 9-H, 9'-H), 8.65-8.68 (2 AA'BB' überlagert, 6H, 13-H, 13'-H, 28-H, 28'-H), 9.91 (s, 1H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 22.8, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.3 (24- OCH_2 , 24'- OCH_2), 73.7 (25- OCH_2), 105.3 (C_t , C-23, C-23'),

125.3 (C_t, C-14), 126.4, 126.5, 126.6, 126.6 (C_t, C-12, C-12', C-17, C-17', C-18, C-18', C-27, C-27'), 126.7 (C_t, C-8, C-8'), 126.9 (C_t, C-20), 129.3 (C_t, C-5), 129.4 (C_t, C-21), 130.3 (C_t, C-9, C-9'), 132.4 (C_q, C-22), 135.4 (C_q, C-4), 135.6 (C_q, C-1), 135.8 (C_q, C-10), 136.2 (C_q, C-2), 136.3 (C_t, C-6), 137.0 (C_q, C-3), 137.4 (C_q, C-19), 137.5 (C_t, C-15), 137.6 (C_q, C-16), 138.6 (C_q, C-25), 142.4 (C_q, C-7), 148.5 (C_q, C-11), 148.6 (C_q, C-26), 149.7 (C_t, C-28, C-28'), 149.8 (C_t, C-13, C-13'), 153.4 (C_q, C-24, C-24'), 191.6 (C_t, CHO). — HRMS (ESI, +): *m/z* (%): ber. 1953.4598 ([M+H]⁺), gef. 1953.4647 (100, [M+H]⁺).

all-(E)-4,6-Bis{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-2-[2-[4-(2-{3,4,5-tris{2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethoxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl]-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (S12)



Gemäß der AAV 1 wurden der Aldehyd **75** (147 mg, 75.2 μmol , 1.00 Äq.) und das Phosphonat **76** (56.9 mg, 75.2 μmol , 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde KO^tBu (25.3 mg, 226 μmol , 3.00 Äq.) zugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Filtration, Nachwaschen mit CH₂Cl₂ (20 mL) und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergaben einen braunen Rückstand, der säulenchromatographisch (Cyclohexan/EtOAc 3:1 → 0:100) getrennt wurde. Das Produkt **S12** wurde als weicher, gelblicher Feststoff erhalten.

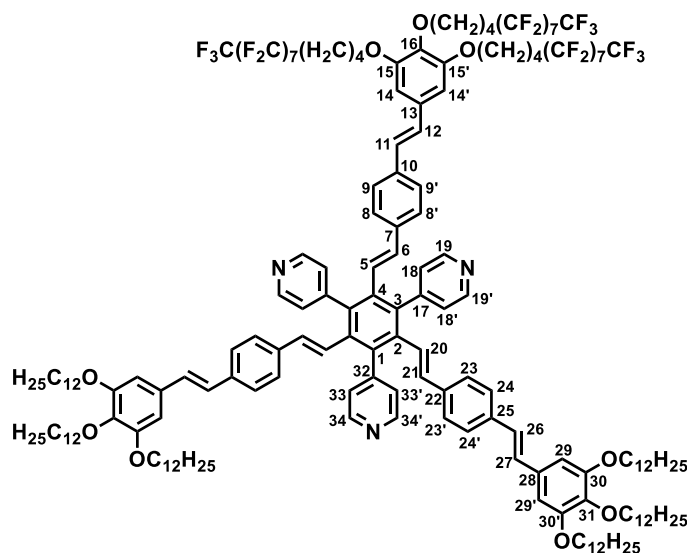
Ausbeute: 114 mg (44.6 μmol , 59%).

Klärpunkt (Onset): 60.5 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 18H, CH₃), 1.17-1.40 (2t und m überlagert, 105H, OCH₂CH₃ und CH₂), 1.43-1.53 (m, 12H, OCH₂CH₂CH₂), 1.70-1.85 (m, 12H, OCH₂CH₂), 3.51, 3.52 (2q überlagert, 6H, OCH₂CH₃), 3.57-3.60 (m, 6H, OCH₂), 3.63-3.69 (m, 12H, OCH₂), 3.71-3.75 (m, 6H, OCH₂), 3.79 (m, 2H, OCH₂), 3.89 (m, 4H, OCH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 31-OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 8H, 30-OCH₂, 30'-OCH₂), 4.16 (m, 2H, 16-OCH₂), 4.20 (m, 4H, 15-OCH₂, 15'-OCH₂), 5.88 (2d überlagert, 3H, 6-H, 21-H), 6.38, 6.39

(2d überlagert, 3H, 5-H, 20-H), 6.68 (s, 4H, 29-H, 29'-H), 6.73 (s, 2H, 14-H, 14'-H), 6.78, 6.79 (2 AA'BB', 6H, 8-H, 8'-H, 23-H, 23'-H), 6.84-6.96 (4d überlagert, 6H, 11-H, 12-H, 26-H, 27-H), 7.29 (2 AA'BB', 6H, 9-H, 9'-H, 24-H, 24'-H), 7.31 (AA'BB', 18-H, 18'-H, 33-H, 33'-H), 8.66 (AA'BB', 6H, 19-H, 19'-H, 34-H, 34'-H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 15.3 (OCH_2CH_3), 22.8, 26.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 30.5, 32.1, 32.1 (CH_2), 66.8 (OCH_2CH_3), 69.0 (15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 69.3 (30- OCH_2 , 30'- OCH_2), 69.9, 69.9, 70.7, 70.8, 70.8, 71.0 (OCH_2), 72.5 (16- OCH_2), 73.7 (31- OCH_2), 105.3 (C_t , C-29, C-29'), 106.5 (C_t , C-14, C-14'), 125.5 (C_t , C-20), 125.6 (C_t , C-5), 126.6, 126.6 (C_t , C-8, C-8', C-23, C-23'), 126.7 (C_t , C-18, C-18', C-33, C-33'), 126.8 (C_t , C-9, C-9', C-24, C-24'), 127.0 (C_t , C-26), 127.5 (C_t , C-11), 128.9 (C_t , C-12), 129.4 (C_t , C-27), 132.4 (C_q , C-28), 132.8 (C_q , C-13), 135.6 (C_q , C-22), 135.8 (C_q , C-7), 136.1 (C_q , C-2, C-4), 136.9 (C_q , C-3), 137.3 (C_q , C-1), 137.4 (C_t , C-6, C-21), 137.5 (C_q , C-10, C-25), 138.5 (C_q , C-31), 138.7 (C_q , C-16), 148.9 (C_q , C-17, C-32), 149.6 (C_t , C-19, C-19', C-34, C-34'), 152.9 (C_q , C-15, C-15'), 153.4 (C_q , C-30, C-30'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z : 2554.7 (43, M^+), 2555.7 (100, $[\text{M}+1]^+$), 2556.7 (99, $[\text{M}+2]^+$), 2557.7 (62, $[\text{M}+3]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{165}\text{H}_{243}\text{N}_3\text{O}_{18}$, 2556.76 g/mol: C 77.51 H 9.58 N 1.64; gef. C 77.30 H 9.61 N 1.63.

all-(E)-4,6-Bis{2-[4-(2-{3,4,5-tridodecyloxyphenyl}ethenyl)phenyl]ethenyl}-2-{2-[4-(2-{3,4,5-tris(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluordodecyloxy)phenyl]ethenyl)phenyl]-ethenyl}-1,3,5-tris(4-pyridyl)benzol (S13)



Eine Lösung des Aldehyds **75** (100 mg, 51.2 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) und des Phosphonats **77** (86.9 mg, 51.2 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) in THF (5 mL) wurde entsprechend der AAV 1 bei 0 °C mit $\text{KO}t\text{Bu}$ (17.2 mg, 154 μmol , 3.00 $\text{\AA}q.$) versetzt und für 48 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und mit CH_2Cl_2 (20 mL) nachgewaschen. Einengen im Vakuum und Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 6:1 \rightarrow 4:1) lieferten das gewünscht Produkt **S13** als gelben Feststoff.

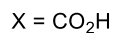
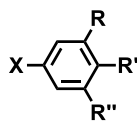
Ausbeute: 78.2 mg (22.4 μmol , 44%).

Klärpunkt (Onset): 178.1 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 6.9 Hz, 18H, CH_3), 1.19-1.42 (m, 96H, CH_2), 1.44-1.52 (m, 12H, 30- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 30'- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 31- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71-1.95 (m, 24H, OCH_2CH_2 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.07-2.25 (m, 6H, CH_2CF_2), 3.96, 3.97 (2t überlagert, 6H, 16- OCH_2 , 31- OCH_2), 4.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 8H, 30- OCH_2 , 30'- OCH_2), 4.08 (t, 3J = 5.6 Hz, 4H, 15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 5.88 (d, 3J = 16.6 Hz, 3H, 6-H, 21-H), 6.39 (d, 3J = 16.7 Hz, 3H, 5-H, 20-H), 6.69 (s, 4H, 29-H, 29'-H), 6.70 (s, 2H, 14-H, 14'-H), 6.78 (2 AA'BB', 6H, 8-H, 8'-H, 23-H, 23'-H), 6.85-6.96 (4d überlagert, 6H, 11-H, 12-H, 26-H, 27-H), 7.29 (2 AA'BB', 6H, 9-H, 9'-H, 24-H, 24'-H), 7.32 (AA'BB', 6H, 18-H, 18'-H, 33-H, 33'-H), 8.67 (AA'BB', 6H, 19-H, 19'-H, 34-H, 34'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.27 (CH_3), 17.3 (16- OCH_2CH_2), 17.5 (15- OCH_2CH_2 , 15'- OCH_2CH_2), 22.8, 26.3, 29.0, 29.5, 29.6, 29.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.5 (CH_2), 30.8 (t, $^2J_{\text{C-F}}$ = 22.3 Hz, CH_2CF_2), 32.1, 32.1 (CH_2), 68.5 (15- OCH_2 , 15'- OCH_2), 69.3 (30- OCH_2 , 30'- OCH_2), 72.8 (16- OCH_2), 73.7 (31- OCH_2), 105.2 (C_t , C-14, C-14'), 105.3 (C_t , C-29, C-29'), 125.4 (C_t , C-20), 125.7 (C_t , C-5), 126.6, 126.7 (C_t , C-8, C-8', C-23, C-23'), 126.7 (C_t , C-18, C-18', C-33, C-33'), 126.8 (C_t , C-9, C-9', C-24, C-24'), 127.0 (C_t , C-26), 127.6 (C_t , C-11), 129.0 (C_t , C-12), 129.5 (C_t , C-27), 132.4 (C_q , C-28), 133.1 (C_q , C-13), 135.6 (C_q , C-22), 135.9 (C_q , C-7), 136.1, 136.1 (C_q , C-2, C-4), 136.8 (C_q , C-3), 137.2 (C_q , C-1), 137.3 (C_t , C-6), 137.5 (C_t , C-21), 137.6 (C_q , C-10, C-25), 138.0 (C_q , C-16), 138.6 (C_q , C-31), 149.0 (C_q , C-17, C-32), 149.5 (C_t , C-19, C-19', C-34, C-34'), 153.1 (C_q , C-15, C-15'), 153.5 (C_q , C-30, C-30'). — MS (MALDI-TOF, +): m/z (%): 3498.5 (100, $[\text{M}+2]^{++}$). — HRMS (ESI, +): m/z (%): ber. 3497.5795 ($[\text{M}+\text{H}]^+$); gef. 3497.5709 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$). — EA: ber. für $\text{C}_{177}\text{H}_{216}\text{F}_{51}\text{N}_3\text{O}_9$, 3498.61 g/mol: C 60.77 H 6.22 N 1.20; gef. C 62.36 H 6.57 N 1.30.

ANHANG

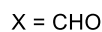
A.1 Strukturübersicht



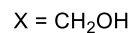
- 28a** R = R'' = H, R' = OC₁₂H₂₅
28b R = R' = OC₁₂H₂₅, R'' = H
28c R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
29 R = R' = O(C₂H₄O)₃C₂H₅, R'' = H
32 R = OC₁₂H₂₅, R' = H, R'' = O(CH₂)₄(CF₂)₇CF₃



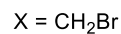
- 28aE** R = R'' = H, R' = OC₁₂H₂₅
28cE R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
81 R = OC₁₂H₂₅, R' = H, R'' = O(CH₂)₄(CF₂)₇CF₃



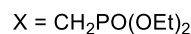
- 78a** R = R'' = H, R' = OC₁₂H₂₅
78b R = R' = OC₁₂H₂₅, R'' = H
78c R = R'' = OC₁₂H₂₅, R' = H
78d R = R' = O(C₂H₄O)₃C₂H₅, R'' = H



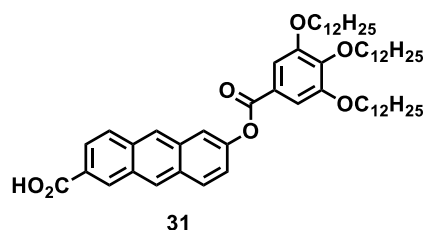
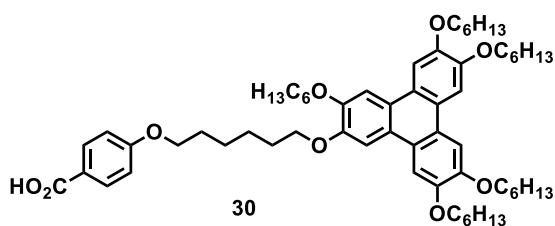
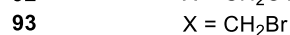
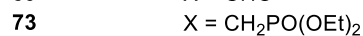
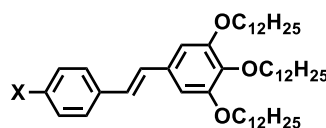
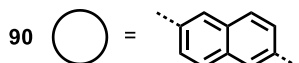
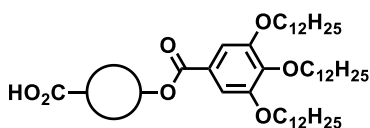
- 83** R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
84 R = R' = R'' = O(C₂H₄O)₃C₂H₅
85 R = R' = R'' = O(CH₂)₄(CF₂)₇CF₃

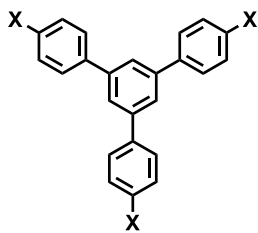


- 86** R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
87 R = R' = R'' = O(C₂H₄O)₃C₂H₅
88 R = R' = R'' = O(CH₂)₄(CF₂)₇CF₃

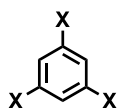
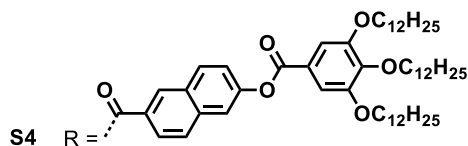
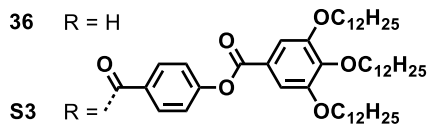
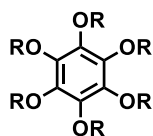
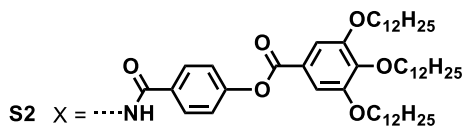
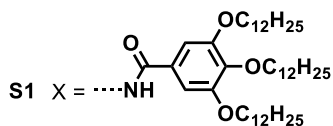


- 72** R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
76 R = R' = R'' = O(C₂H₄O)₃C₂H₅
77 R = R' = R'' = O(CH₂)₄(CF₂)₇CF₃

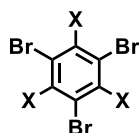
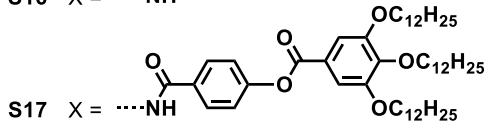
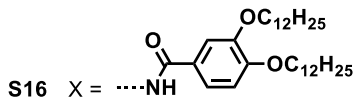




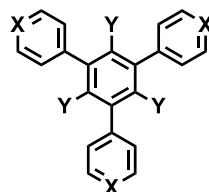
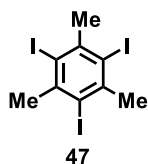
- 34 X = NO₂
 35 X = NH₂
 97 X = NHFmoc



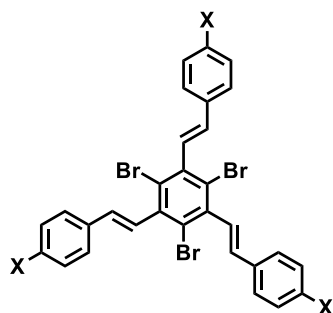
- 46 X = Me
 49 X = Cl
 53 X = C₆H₁₃
 105 X = NH₂



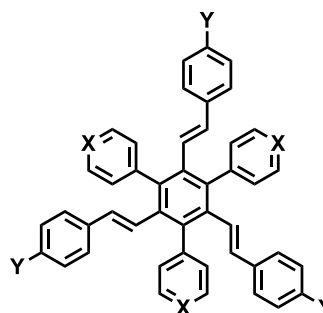
- 37 X = H
 38 X = NO₂
 62 X = Me
 63 X = CH₂Br
 64 X = CH₂PO(OEt)₂
 106 X = NH₂
 109 X = C₆H₁₃



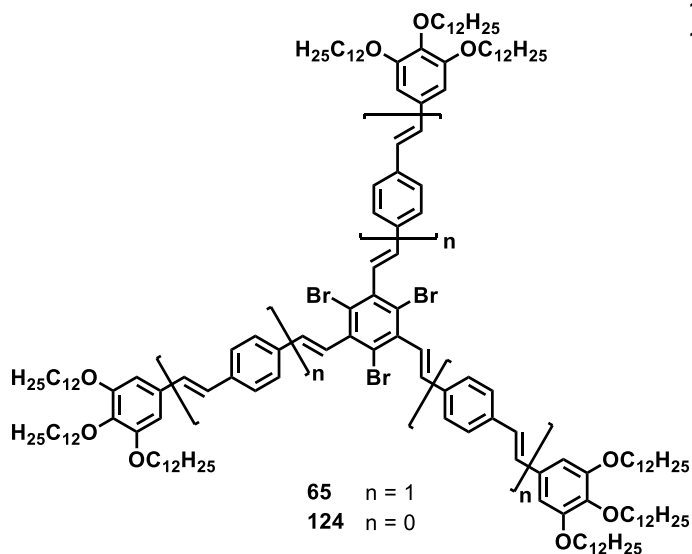
- 39 X = N, Y = NO₂
 40 X = CH, Y = NO₂
 42 X = N, Y = NH₂
 43 X = CH, Y = NH₂
 45 X = N, Y = H
 48 X = N, Y = Me
 54 X = CH, Y = Me
 55 X = CH, Y = CH₂Br
 56 X = CH, Y = CH₂PO(OEt)₂
 110 X = N, Y = C₆H₁₃



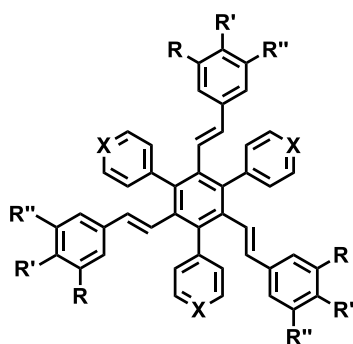
- 68 X = CHO
 115 X = CH(OEt)₂
 121 X = OC₁₂H₂₅



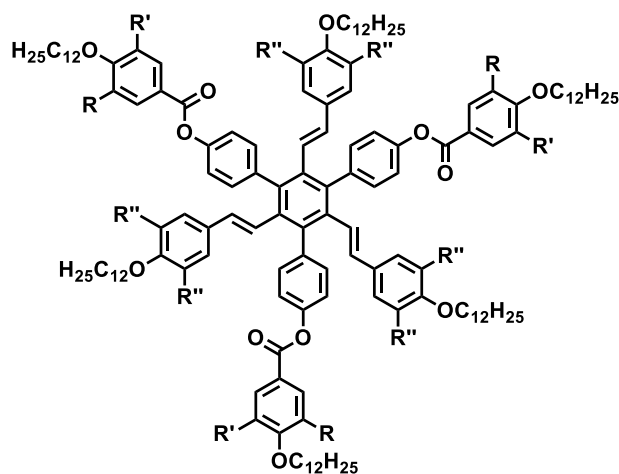
- 69 X = N, Y = CHO
 70 X = CH, Y = CHO
 71 X = COH, Y = CHO
 116 X = N, Y = CH(OEt)₂
 119 X = COH, Y = CH(OEt)₂
 120 X = COTIPS, Y = CHO



- 65 n = 1
 124 n = 0



- S14a X = CH, R = R' = OC₁₂H₂₅, R'' = H
 S14b X = CH, R = R'' = OC₁₂H₂₅, R' = H
 S14c X = CH, R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅
 122 X = COH, R = R'' = H, R' = OC₁₂H₂₅
 125 X = COH, R = R' = R'' = OC₁₂H₂₅



- S15a R = R' = R'' = H
 S15b R = OC₁₂H₂₅, R' = R'' = H
 S15c R = R' = OC₁₂H₂₅, R'' = H
 S15d R = R' = H, R'' = OC₁₂H₂₅

A.2 Zellparameter der Mesophasen

Tabelle 36. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S1**.

S1, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 40.5 \text{ \AA}$, $c = 57.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	35.1	35.1	2.5	2.5
1	1	0	20.2	20.2	4.4	4.4
2	0	0	17.5	17.5	5.0	5.0
2	1	0	13.3	13.3	6.7	6.7
3	0	0	11.7	11.7	7.6	7.5
0	0	3	-	19.1	-	4.6
0	0	6	-	9.2	-	9.2
0	0	9	-	6.4	-	13.8
0	0	12	-	4.8	-	18.4
S1, 1. Kühlen, 67 °C, Zellparameter: $a = 40.9 \text{ \AA}$, $c = 57.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	35.4	35.4	2.5	2.5
1	1	0	20.4	20.4	4.3	4.3
2	0	0	17.7	17.7	5.0	5.0
2	1	0	13.4	13.4	6.6	6.6
3	0	0	11.8	11.9	7.5	7.4
0	0	3	-	19.3	-	4.6
0	0	6	-	9.6	-	9.2
0	0	9	-	6.4	-	13.8
0	0	12	-	4.8	-	18.3
S1, 1. Kühlen, 110 °C, Zellparameter: $a = 38.6 \text{ \AA}$, $c = 51.0 \text{ \AA}$ ^[a]						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	33.4	33.4	2.6	2.6
1	1	0	19.3	19.3	4.6	4.6
2	0	0	16.7	16.7	5.3	5.3
(i) ^[a] , $\omega = 41.8^\circ$			-	17.0	-	5.2

[a] Der c -Parameter wurde gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass diese sich auf der dritten Schichtlinie befinden.

Tabelle 37. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S2**.

S2, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 48.5 \text{ \AA}$, $c = 67.0 \text{ \AA}$ [a]						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	42.0	42.0	2.1	2.1
1	1	0	24.2	24.2	3.6	3.6
2	0	0	21.0	21.0	4.2	4.2
(i) ^[a] , $\omega = 46.4^\circ$			-	22.3	-	4.0
S2, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 48.6 \text{ \AA}$, $c = 67.9 \text{ \AA}$ [a]						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	42.1	42.1	2.1	2.1
1	1	0	24.3	24.3	3.6	3.6
2	0	0	21.0	21.1	4.2	4.2
(i) ^[a] , $\omega = 47.1^\circ$			-	22.6	-	3.9
S2, 1. Heizen, 189 °C, Zellparameter: $a = 55.3 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	39.1	39.1	2.3	2.3
2	0	0	27.7	27.7	3.2	3.2
2	1	0	24.7	-	3.6	-
2	1	1	22.6	22.6	3.9	3.9
2	2	0	19.6	19.6	4.5	4.5

[a] Der c -Parameter wurde gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass diese sich auf der dritten Schichtlinie befinden.

Tabelle 38. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S16**.

S16, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 35.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	31.0	30.9	2.8	2.9
1	1	0	17.9	17.9	4.9	4.9
2	0	0	15.5	15.5	5.7	5.7
2	1	0	11.7	11.7	7.5	7.5
3	0	0	10.3	10.3	8.6	8.5
S16, 1. Kühlen, 93 °C, Zellparameter: $a = 34.4 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	

h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	29.8	29.8	3.0	3.0
1	1	0	17.2	17.2	5.1	5.1
2	0	0	14.9	14.9	5.9	5.9

Tabelle 39. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S17**.

S17, 1. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 45.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	39.0	39.0	2.3	2.3
1	1	0	22.6	-	3.9	-
2	0	0	19.5	19.7	4.5	4.5
2	1	0	14.3	14.3	6.0	6.0
S17, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 43.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	37.8	37.8	2.3	2.3
1	1	0	21.8	21.8	4.0	4.1
2	0	0	18.9	18.9	4.7	4.7
2	1	0	14.3	14.3	6.2	6.2

Tabelle 40. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S3**.

S3, 1. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 83.0 \text{ \AA}$, $b = 40.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
2	0	0	41.5	41.2 ^[a]	2.1	2.1 ^[a]
1	1	0	36.5	36.5 ^[a]	2.4	2.4 ^[a]
3	1	0	22.9	23.2	3.9	3.8
4	0	0	20.7	20.7 ^[b]	4.3	4.3 ^[b]
0	2	0	20.4	20.7 ^[b]	4.3	4.3 ^[b]
2	2	0	18.3	17.9	4.8	4.9
5	1	0	15.4	15.4	5.7	5.7
S3, 1. Heizen, 110 °C, Zellparameter: $a = 62.0 \text{ \AA}$, $b = 42.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	

h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	34.9	34.9	2.5	2.5
2	0	0	31.0	31.0	2.9	2.9
0	2	0	21.1	-	4.2	-
3	1	0	18.6	-	4.8	-
2	2	0	17.4	-	5.1	-
4	0	0	15.5	-	5.7	-
1	3	0	13.7	13.7	6.4	6.5

[a] Die Überlagerung der Reflexe hat eine Abweichung zwischen theoretischem und experimentellem d -Wert zur Folge. [b] gemeinsames Maximum bei $2\theta = 4.29^\circ$ infolge überlagerter Reflexe.

Tabelle 41. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S4**.

S4, 2. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 46.1 \text{ \AA}$, $c = 54.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	39.9	39.9	2.2	2.2
1	1	0	23.1	-	3.8	-
2	0	0	20.0	19.9	4.4	4.4
2	1	0	15.1	15.1	5.9	5.9
2	1	0	15.1	15.1	5.9	5.9
(i), $\omega = 44.2^\circ$			-	8.1	-	10.9
(ii)			-	10.6	-	8.3
S4, 2. Heizen, 110 °C, Zellparameter: $a = 45.6 \text{ \AA}$, $c = 54.9 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	39.5	39.5	2.2	2.2
1	1	0	22.8	-	3.9	-
2	0	0	19.7	19.7	4.5	4.5
2	1	0	14.9	14.9	5.9	5.9
(i), $\omega = 46.6^\circ$			-	8.4	-	10.5

Tabelle 42. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S14c**.

S14c, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 32.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{Å}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	27.9	27.9	3.2	3.2

1	1	0	16.1	16.1	5.5	5.5
2	0	0	13.9	14.1	6.3	6.3
2	1	0	10.5	10.6	8.4	8.4

Tabelle 43. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **124**.

124, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 49.8 \text{ \AA}$, $b = 28.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	49.8	49.8	1.8	1.8
0	1	0	28.6	28.6	3.1	3.1
1	1	0	24.9	24.9	3.5	3.6
2	0	0	24.8	24.9	3.6	3.6
2	1	0	18.8	18.8	4.7	4.7
3	0	0	16.6	16.5	5.3	5.3
3	1	0	14.4	14.4	6.2	6.2
0	2	0	14.3	14.4	6.2	6.2
1	2	0	13.7	13.8	6.4	6.4
4	0	0	12.4	12.4	7.1	7.1
2	2	0	12.4	12.4	7.1	7.1
4	1	0	11.4	11.4	7.7	7.7
3	2	0	10.8	10.8	8.2	8.2
5	0	0	10.0	10.0	8.9	8.9
0	3	0	9.5	9.6	9.3	9.3
(i), $\omega = 123.5^\circ$			-	4.3	-	20.4
124, 2. Heizen, 84 °C, Zellparameter: $a = 33.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	28.8	28.8	3.1	3.1
1	1	0	16.6	16.6	5.3	5.3
2	0	0	14.4	14.4	6.1	6.1
2	1	0	10.9	10.9	8.1	8.1
3	0	0	9.6	9.6	9.2	9.2
2	2	0	8.3	8.3	10.7	10.6
3	1	0	8.0	8.0	11.1	11.1
0	0	1	-	4.0	-	22.0

Tabelle 44. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S15c**.

S15c, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 38.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	32.9	32.9	2.7	2.7
1	1	0	19.0	19.1	4.7	4.6
2	0	0	16.5	16.5	5.4	5.3
2	1	0	12.4	12.4	7.1	7.1

Tabelle 45. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S15d**.

S15d, 2. Kühlen, 93 °C, Zellparameter: $a = 37.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	32.5	32.5	2.7	2.7
1	1	0	18.8	18.8	4.7	4.7
2	0	0	16.2	16.3	5.4	5.4
2	1	0	12.3	12.3	7.2	7.2

Tabelle 46. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S10a**.

S10a, 1. Kühlen, 30 °C, Zellparameter: $a = 76.4 \text{ \AA}$, $b = 43.7 \text{ \AA}$, $c = 83.0 \text{ \AA}$, $\gamma = 91^\circ$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	76.3	76.4	1.2	1.2
0	1	0	43.7	43.7	2.0	2.0
1	1	0	37.6	37.9	2.3	2.3
2	1	0	28.5	28.6	3.1	3.1
3	0	0	25.4	25.2	3.5	3.5
1	2	0	20.9	20.9	4.2	4.2
2	2	0	18.8	18.8	4.7	4.7
0	0	2	41.5	41.4	2.1	2.1
0	1	1	38.7	38.6	2.3	2.3
1	0	2	36.5	36.3	2.4	2.4
0	1	2	30.1	29.9	2.9	3.0
1	1	2	27.9	27.8	3.2	3.2

S10a , 1. Heizen, 128 °C, Zellparameter: $a = 41.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	36.0	36.0	2.5	2.5
1	1	0	20.8	20.8	4.2	4.2
2	0	0	18.0	18.0	4.9	4.9
2	1	0	13.6	13.6	6.5	6.5
S10a , 1. Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 41.3 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	35.8	35.8	2.5	2.5
1	1	0	20.7	20.6	4.3	4.3
2	0	0	17.9	17.8	4.9	5.0
2	1	0	13.5	13.5	6.5	6.6

Tabelle 47. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S10b**.

S10b , 1. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 72.0 \text{ \AA}$, $b = 44.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.5	37.5	2.4	2.4
2	0	0	36.0	36.1	2.5	2.4
0	2	0	22.0	22.0	4.0	4.0
3	1	0	21.1	21.1	4.2	4.2
2	2	0	18.8	18.7	4.7	4.7
S10b , 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 71.4 \text{ \AA}$, $b = 43.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.1	37.2	2.4	2.4
2	0	0	35.7	35.7	2.5	2.5
0	2	0	21.7	21.7	4.1	4.1
3	1	0	20.9	20.8	4.2	4.2
2	2	0	18.6	18.5	4.8	4.8
S10b , 1. Kühlen, 50 °C, Zellparameter: $a = 70.4 \text{ \AA}$, $b = 42.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.

1	1	0	36.6	36.7	2.4	2.4
2	0	0	35.2	35.2	2.5	2.5
0	2	0	21.4	21.4	4.1	4.1
3	1	0	20.6	20.6	4.3	4.3
2	2	0	18.3	18.3	4.8	4.8
S10b, 1. Kühlen, 67 °C, Zellparameter: $a = 70.0 \text{ \AA}$, $b = 42.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	36.4	36.4	2.4	2.4
2	0	0	35.0	35.0	2.5	2.5
0	2	0	21.3	21.4	4.1	4.1
3	1	0	20.5	20.4	4.3	4.4
2	2	0	18.2	18.2	4.9	4.9
S10b, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 69.2 \text{ \AA}$, $b = 42.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	36.4	36.4	2.4	2.4
2	0	0	34.6	34.5	2.6	2.6
0	2	0	21.4	21.2	4.1	4.2
3	1	0	20.3	20.2	4.4	4.4
2	2	0	18.2	18.2	4.9	4.9
S10b, 1. Kühlen, 93 °C, Zellparameter: $a = 70.6 \text{ \AA}$, $b = 42.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	36.1	36.1	2.4	2.4
2	0	0	35.3	35.4	2.5	2.5
0	2	0	21.0	21.0	4.2	4.2
3	1	0	20.5	20.5	4.3	4.3
2	2	0	18.0	18.0	4.9	4.9
S10b, 1. Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 42.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	36.4	36.4	2.4	2.4
1	1	0	21.0	20.9	4.2	4.2
2	0	0	18.2	18.2	4.9	4.9
2	1	0	13.7	13.7	6.4	6.5

Tabelle 48. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S10c**.

S10c, 1. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 70.2 \text{ \AA}$, $b = 43.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.2	37.3	2.4	2.4
2	0	0	35.1	35.1	2.5	2.5
0	2	0	21.9	21.9	4.0	4.0
3	1	0	20.7	20.5	4.3	4.3
2	2	0	18.6	18.6	4.8	4.7
4	0	0	17.6	17.5	5.0	5.0
1	3	0	14.3	14.3	6.2	6.2
S10c, 1. Heizen, 40 °C, Zellparameter: $a = 69.3 \text{ \AA}$, $b = 45.9 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	38.3	38.1	2.3	2.3
2	0	0	34.7	35.0	2.5	2.5
S10c, 1. Heizen, 75 °C, Zellparameter: $a = 68.7 \text{ \AA}$, $b = 45.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.8	37.9	2.3	2.3
2	0	0	34.4	34.6	2.6	2.6
S10c, 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 68.2 \text{ \AA}$, $b = 45.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.8	37.6	2.3	2.3
2	0	0	34.1	34.4	2.6	2.6
S10c, 1. Heizen, 136 °C, Zellparameter: $a = 67.2 \text{ \AA}$, $b = 45.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	37.4	37.5	2.4	2.4
2	0	0	33.6	33.8	2.6	2.6
S10c, 1. Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 66.9 \text{ \AA}$, $b = 42.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	36.0	36.1	2.5	2.4
2	0	0	33.4	33.4	2.6	2.6

0	2	0	21.3	21.2	4.1	4.2
3	1	0	19.8	-	4.5	-
2	2	0	18.0	-	4.9	-
4	0	0	16.7	16.5	5.3	5.4
1	3	0	13.9	13.9	6.3	6.3
S10c , 1. Heizen, 193 °C, Zellparameter: $a = 65.6 \text{ \AA}$, $b = 42.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	35.8	35.7	2.5	2.5
2	0	0	32.8	32.9	2.7	2.7
S10c , 1. Heizen, 197 °C, Zellparameter: $a = 65.3 \text{ \AA}$, $b = 42.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	35.7	35.7	2.5	2.5
2	0	0	32.7	32.7	2.7	2.7

Tabelle 49. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S8**.

S8 , 1. Kühlen, 93 °C, Zellparameter: $a = 46.7 \text{ \AA}$, $c = 64.2 \text{ \AA}$ ^[a]						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	40.4	40.4	2.2	2.2
1	1	0	23.3	23.2	3.8	3.8
2	0	0	20.2	20.2	4.4	4.4
2	1	0	15.3	15.3	5.8	5.8
3	0	0	13.5	13.5	6.6	6.6
(i) ^[a] , $\omega = 111^\circ$			-	18.1	-	4.9

[a] Der c -Parameter wurde gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass diese sich auf der zweiten Schichtlinie befinden.

Tabelle 50. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S9**.

S9 , 1. Heizen, 23 °C, Zellparameter: $a = 44.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	38.8	38.8	2.3	2.3
1	1	0	22.4	22.3	3.9	4.0
2	0	0	19.4	19.3	4.6	4.6

Tabelle 51. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1a₁₁**.

M1a₁₁ , 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 45.4 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	39.3	39.4	2.2	2.2
1	1	0	22.7	22.7	3.9	3.9
2	0	0	19.7	19.7	4.5	4.5
2	1	0	14.7	14.8	6.0	6.0

Tabelle 52. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1a₁₂**.

M1a₁₂ , 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 45.3 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	29.2	39.3	2.3	2.2
1	1	0	22.6	22.6	3.9	3.9
2	0	0	19.6	19.6	4.5	4.5
2	1	0	14.8	14.8	6.0	6.0

Tabelle 53. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1a₁₃**.

M1a₁₃ , 1. Kühlen, 93 °C, Zellparameter: $a = 45.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	39.0	39.0	2.3	2.3
1	1	0	22.5	22.4	3.9	3.9
2	0	0	19.5	19.5	4.5	4.5
2	1	0	14.7	14.8	6.0	6.0

Tabelle 54. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1b₁₃**.

M1b₁₃ , 1. Kühlen, 101 °C, Zellparameter: $a = 44.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	38.5	38.5	2.3	2.3
1	1	0	22.3	22.3	4.0	4.0
2	0	0	19.3	19.3	4.6	4.6

2	1	0	14.6	14.6	6.1	6.0
---	---	---	------	------	-----	-----

Tabelle 55. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1c13**.

M1c13 , 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 44.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	38.1	38.1	2.3	2.3
1	1	0	22.0	22.0	4.0	4.0
2	0	0	19.1	19.0	4.6	4.7
2	1	0	14.4	14.4	6.1	6.1

Tabelle 56. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M511**.

M511 , 1. Heizen, 100 °C, Zellparameter: $a = 44.0 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	38.1	38.1	2.3	2.3
1	1	0	22.0	21.9	4.0	4.0
2	0	0	19.1	19.0	4.6	4.6

Tabelle 57. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M513**.

M513 , 1. Heizen, 100 °C, Zellparameter: $a = 43.4 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	37.6	37.6	2.4	2.4
1	1	0	21.7	21.7	4.1	4.1
2	0	0	18.8	18.9	4.7	4.7
2	1	0	14.2	14.3	6.2	6.2

Tabelle 58. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M1aE13**.

M1aE13 , 1. Heizen, 66 °C, Zellparameter: $a = 46.8 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	40.5	40.6	2.2	2.2

1	1	0	23.4	23.5	3.8	3.8
2	0	0	20.3	20.4	4.4	4.3

Tabelle 59. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S11**.

S11, 1. Kühlen, 75 °C, Zellparameter: $a = 95.5 \text{ \AA}$, $b = 58.2 \text{ \AA}$, $c = 47.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	1	0	49.7	49.7	1.8	1.8
2	0	0	47.8	47.8	1.9	1.8
0	2	0	29.1	29.2	3.0	3.0
3	1	0	27.9	28.0	3.2	3.2
2	2	0	24.8	24.9	3.6	3.6
0	0	2	23.6	23.5	3.7	3.7
1	1	2	21.3	21.3	4.1	4.1
S11, 1. Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 55.1 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	47.7	47.7	1.9	1.9
1	1	0	27.6	27.6	3.2	3.2
2	0	0	23.9	23.9	3.7	3.7

Tabelle 60. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M611**.

M611, 2. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 60.1 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	52.0	52.0	1.7	1.7
1	1	0	30.0	30.0	2.9	2.9
2	0	0	26.0	26.0	3.4	3.4
2	1	0	19.7	19.6	4.5	4.5
3	0	0	17.3	17.7	5.1	5.0
2	2	0	15.0	-	5.9	-
3	1	0	14.4	-	6.1	-
4	0	0	13.0	13.1	6.8	6.7

Tabelle 61. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M613**.

M613, 2. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 59.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	51.5	51.5	1.7	1.7
1	1	0	29.7	29.7	3.0	3.0
2	0	0	25.8	25.7	3.4	3.4
2	1	0	19.5	19.5	4.5	4.5

Tabelle 62. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M711**.

M711, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter: $a = 61.2 \text{ \AA}$, $c = 51.2 \text{ \AA}$ [a]						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	53.0	53.0	1.7	1.7
1	1	0	30.6	30.5	2.9	2.9
2	0	0	26.5	26.5	3.3	3.3
2	1	0	20.0	19.9	4.4	4.4
(i), $\omega = 77^\circ$			-	20.3	-	4.4
M711, 1. Kühlen, 136 °C, Zellparameter: $a = 57.7 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	50.0	50.0	1.8	1.8
1	1	0	28.9	28.8	3.1	3.1
2	0	0	25.0	25.0	3.5	3.5
M711, 1. Heizen, 180 °C, Zellparameter: $a = 56.1 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	48.6	48.6	1.8	1.8
1	1	0	28.0	28.0	3.2	3.2
2	0	0	24.3	24.3	3.6	3.6

[a] Der c -Parameter wurde gemäß Gleichung 4.14 aus den Positionen der meridionalen diffusen Signale (i) bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass diese sich auf der zweiten Schichtlinie befinden.

Tabelle 63. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M7₁₃**.

M7₁₃, 2. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 54.6 \text{ \AA}$, $b = 46.9 \text{ \AA}$, $\gamma = 105.9^\circ$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	52.6	52.5	1.7	1.7
0	1	0	44.8	45.2	2.0	2.0
1	-1	0	30.3	30.3	2.9	2.9
2	0	0	26.3	26.3	3.4	3.4
2	-1	0	25.8	-	3.4	-
0	2	0	22.6	22.6	3.9	3.9
2	-2	0	19.9	19.8	4.4	4.5
M7₁₃, 2. Heizen, 136 °C, Zellparameter: $a = 57.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	49.9	49.8	1.8	1.8
1	1	0	28.8	28.7	3.1	3.1
2	0	0	24.9	25.0	3.5	3.5
2	1	0	18.9	18.8	4.7	4.7
M7₁₃, 2. Heizen, 171 °C, Zellparameter: $a = 56.2 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	48.7	48.7	1.8	1.8
1	1	0	28.1	28.1	3.1	3.1
2	0	0	24.3	24.4	3.6	3.6
2	1	0	18.4	18.8	4.8	4.8
M7₁₃, 1. Kühlen, 25 °C, Zellparameter (Cr(Col)): $a = 60.0 \text{ \AA}$, $b = 58.2$, $\gamma = 120.0^\circ$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	52.0	51.8 ^[a]	1.7	1.7 ^[a]
1	-1	0	51.2	51.8 ^[a]	1.7	1.7 ^[a]
0	1	0	50.4	51.8 ^[a]	1.8	1.7 ^[a]
2	-1	0	30.0	30.0	2.9	2.9
1	-3	0	19.0	19.0	4.6	4.7
4	-2	0	15.0	15.0	5.9	5.9
3	-4	0	14.1	14.1	6.3	6.3
5	-5	0	10.2	10.2	8.6	8.6

6	-3	0	10.0	10.0	8.8	8.8
4	-7	0	8.3	8.3	10.7	10.6
7	-6	0	7.8	7.9	11.3	11.3
6	-8	0	7.0	7.1	12.6	12.5
9	-7	0	6.3	6.3	14.1	14.1
10	-4	0	6.0	6.0	14.8	14.8
8	3	0	5.2	5.2	16.9	16.9
2	9	0	5.0	5.0	17.8	17.8
9	4	0	4.5	4.5	19.9	19.8
2	11	0	4.2	4.2	21.3	21.3
13	1	0	3.8	3.8	23.2	23.2

[a] breites Signal mit Maximum bei $2\theta = 1.71^\circ$ infolge überlagerter Reflexe.

Tabelle 64. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Verbindung **S13**.

S13, 2. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 87.4 \text{ \AA}$, $b = 45.4 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	87.4	87.4	1.0	1.0
0	1	0	45.4	-	1.9	-
2	0	0	43.7	43.7	2.0	2.0
1	1	0	40.3	40.2	2.2	2.2
2	1	0	31.5	31.5	2.8	2.8
3	0	0	29.1	29.1	3.0	3.0
3	1	0	24.5	-	3.6	-
0	2	0	22.7	22.7	3.9	3.9
1	2	0	22.0	-	4.0	-
4	0	0	21.8	21.8	4.0	4.0
S13, 2. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 85.4 \text{ \AA}$, $b = 45.3 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	85.4	85.4	1.0	1.0
0	1	0	45.3	-	2.0	-
2	0	0	42.7	42.7	2.1	2.1
1	1	0	40.0	39.9	2.2	2.2
2	1	0	31.1	31.1	2.8	2.8
3	0	0	28.5	28.4	3.1	3.1
3	1	0	24.1	-	3.7	-

0	2	0	22.7	22.7	3.9	3.9
1	2	0	21.9	-	4.0	-
4	0	0	21.4	21.4	4.1	4.1
S13 , 2. Heizen, 136 °C, Zellparameter: $a = 83.0 \text{ \AA}$, $b = 43.6 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	83.0	83.0	1.1	1.1
0	1	0	43.6	-	2.0	-
2	0	0	41.5	41.5	2.1	2.1
1	1	0	38.6	38.5	2.3	2.3
2	1	0	30.1	30.1	2.9	2.9
3	0	0	27.7	27.6	3.2	3.2

Tabelle 65. Übersicht über Zellparameter, d - sowie 2θ -Werte der Mischung **M8₁₂**.

M8₁₂ , 1. Heizen, 25 °C, Zellparameter: $a = 83.3 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	72.1	72.2	1.2	1.2
1	1	0	41.6	41.6	2.1	2.1
2	0	0	36.1	36.1	2.4	2.4
2	1	0	27.3	27.3	3.2	3.2
3	0	0	24.0	-	3.7	-
2	2	0	20.8	20.9	4.2	4.2
3	1	0	20.0	19.9	4.4	4.4
4	0	0	18.0	18.1	4.9	4.9
3	2	0	16.6	16.6	5.3	5.3
4	1	0	15.7	15.7	5.6	5.6
M8₁₂ , 1. Heizen, 93 °C, Zellparameter: $a = 79.5 \text{ \AA}$						
Miller'sche Indices			$d [\text{\AA}]$		$2\theta [^\circ]$	
h	k	l	th.	exp.	th.	exp.
1	0	0	68.8	68.8	1.3	1.3
1	1	0	39.8	39.8	2.2	2.2
2	0	0	34.4	34.5	2.6	2.6
2	1	0	26.1	26.1	3.4	3.4
3	0	0	22.9	-	3.9	-

2	2	0	19.9	19.9	4.4	4.4
3	1	0	19.1	-	4.6	-
4	0	0	17.2	-	5.1	-
3	2	0	15.8	-	5.6	-
4	1	0	15.0	15.1	5.9	5.9

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. A. Jewell in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 7 (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2014, S. 3-27.
- [2] F. Livolant, *Physica A* **1991**, 176, 117-137.
- [3] T. E. Strzelecka, M. W. Davidson, R. L. Rill, *Nature* **1988**, 331, 457-460.
- [4] A. C. Neville, B. M. Luke, *J. Cell Sci.* **1971**, 8, 93-109.
- [5] D. P. Knight, F. Vollrath, *Proc. R. Soc. London B, Biol. Sci.* **1999**, 266, 519-523.
- [6] J. E. Lydon, *Liq. Cryst. Today* **2004**, 13, 1-13.
- [7] S. A. Jewell, *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1699-1714.
- [8] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441.
- [9] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472.
- [10] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1970-1972.
- [11] D. Demus in *Liquid Crystals* (Hrsg.: H. Stegemeier), Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1. Aufl., **1994**, S. 1-50.
- [12] G. H. Brown, W. G. Shaw, *Chem. Rev.* **1957**, 57, 1097-1157.
- [13] G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London/New York, 1. Aufl., **1962**.
- [14] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Proc. IEEE* **1968**, 56, 1162-1171.
- [15] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 91-93.
- [16] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 46-47.
- [17] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 8, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**.
- [18] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9048-9065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8880-8896.
- [19] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 44-74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38-68.
- [20] D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola, W.-J. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 973-980.
- [21] D. F. O'Brien, B. Armitage, A. Benedicto, D. E. Bennett, H. G. Lamparski, Y.-S. Lee, W. Srisiri, T. M. Sisson, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 861-868.
- [22] S. V. Shiyonovskii, O. D. Lavrentovich, T. Schneider, T. Ishikawa, I. I. Smalyukh, C. J. Woolverton, G. D. Niehaus, K. J. Doane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 434, 259-270.
- [23] J. C. Shah, Y. Sadhale, D. M. Chilukuri, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, 47, 229-250.
- [24] M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 417-424.
- [25] J. O. Rädler, I. Koltover, T. Salditt, C. R. Safinya, *Science* **1997**, 275, 810-814.
- [26] I. Koltover, T. Salditt, J. O. Rädler, C. R. Safinya, *Science* **1998**, 281, 78-81.
- [27] J. W. Goodby, A. D. Wilson, I. M. Saez, S. J. Cowling in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 8 (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 879-908.
- [28] Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5542-5544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5416-5418.

- [29] T. Ikeda, J.-i. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 512-535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 506-528.
- [30] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1390-1396.
- [31] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 665-670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 649-654.
- [32] D. J. Broer, H. Finkelmann, K. Kondo, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 185-194.
- [33] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- [34] A. M. Levelut, *J. Physique Lett.* **1979**, *40*, 81-84.
- [35] C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. Colloqu.* **1979**, *40*, 17-21.
- [36] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916-4973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
- [37] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8972-8991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8810-8827.
- [38] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 121-146.
- [39] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902-1929.
- [40] W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1179-1202.
- [41] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- [42] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [43] C. J. Brabec, J. Hauch, P. Schilinsky, C. Waldauf, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 50-52.
- [44] J. Zhang, L. Zhu, Z. Wei, *Small Methods* **2017**, *1*, 1700258.
- [45] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes (Hrsg.): *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**.
- [46] T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, T. Sakamoto, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4438-4455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4355-4371.
- [47] T. Kato, *Struct. Bonding* **2000**, *96*, 95-146.
- [48] C.-L. Wang, W.-B. Zhang, H.-J. Sun, R. M. Van Horn, R. R. Kulkarni, C.-C. Tsai, C.-S. Hsu, B. Lotz, X. Gong, S. Z. D. Cheng, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1375-1382.
- [49] T. Yasuda, T. Shimizu, F. Liu, G. Ungar, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437-13444.
- [50] M. Lehmann in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 5* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 243-315.
- [51] M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3638-3651.
- [52] M. Lehmann, M. Jahr, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5453-5456.
- [53] S. Roth, M. Lehmann, *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1830-1851.
- [54] H. Detert, M. Lehmann, H. Meier, *Materials* **2010**, *3*, 3218-3330.
- [55] J. W. Steed, J. L. Atwood (Hrsg.): *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2. Aufl., **2009**.
- [56] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Lehmann, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2194-2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2162-2165.

- [57] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Stolte, M. Lehmann, F. Würthner, *Nat. Comm.* **2018**, *9*, 2646-2654.
- [58] D. M. Kok, H. Wynberg, W. H. De Jeu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *129*, 53-60.
- [59] C. Pugh, V. Percec, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 765-773.
- [60] M. Dvolaitzky, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *64*, 247-252.
- [61] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1634-1641.
- [62] Ž. Tomović, J. van Dongen, S. J. George, H. Xu, W. Pisula, P. Leclère, M. M. J. Smulders, S. De Feyter, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16190-16196.
- [63] S. Ito, M. Ando, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Mukai, K. Ohta, J. Kawakami, A. Yoshizawa, A. Tajiri, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3939-3949.
- [64] S. Inoue, S. Nishiguchi, S. Murakami, Y. Aso, T. Otsubo, V. Vill, A. Mori, S. Ujiie, *J. Chem. Res.* **1999**, 596-597.
- [65] N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. Y. Josefowicz, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Langmuir* **1995**, *11*, 1666-1674.
- [66] A. N. Cammidge, H. Gopee in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 293-334.
- [67] S. Kumar, S. Kumar Varshney, D. Chauhan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 241-250.
- [68] K. Praefke, D. Singer, B. Gündogan, K. Gutbier, M. Langner, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1358-1361.
- [69] S.-L. Lee, H.-A. Lin, Y.-H. Lin, H.-H. Chen, C.-T. Liao, T.-L. Lin, Y.-C. Chu, H.-F. Hsu, C.-h. Chen, J.-J. Lee, W.-Y. Hung, Q.-Y. Liu, C. Wu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 792-799.
- [70] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141-144.
- [71] S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669-1680.
- [72] M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8264-8269.
- [73] M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5562-5570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5446-5453.
- [74] G. Hennrich, A. Omenat, I. Asselberghs, S. Foerier, K. Clays, T. Verbiest, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4203-4206.
- [75] G. Hennrich, E. Caverio, J. Barbera, B. Gomez-Lor, R. E. Hanes, M. Talarico, A. Golemme, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6068-6070.
- [76] L. de Vega *et al.*, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10891-10896.
- [77] M. Lehmann, M. Jahr, *Comprehensive Nanosci. Technol.* **2011**, *5*, 277-357.
- [78] M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko, U. Baumeister, D. Sebastiani, G. Richardt, H. W. Spiess, M. R. Hansen, S. Höger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3086-3089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030-3033.
- [79] O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363-1366.
- [80] M. Peterca, V. Percec, A. E. Dulcey, S. Nummelin, S. Korey, M. Ilies, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6713-6720.
- [81] Ming-Huei Yen, J. Chaiprapa, X. Zeng, Y. Liu, L. Cseh, G. H. Mehl, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5757-5760.
- [82] S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, D. Demus, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1047-1053.

- [83] I. Letko, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 643-646.
- [84] M. Lehmann, T. Sierra, J. Barbera, J. L. Serrano R. Parker, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1342-1350.
- [85] T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 887-890.
- [86] E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2423-2426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2333-2336.
- [87] S. R. McLaren, D. J. Tate, O. R. Lozman, G. H. Mehl, R. J. Bushby, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5754-5763.
- [88] N. Boden, R. J. Bushby, G. Cooke, O. R. Lozman, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7915-7916.
- [89] J. Barbera, L. Puig, J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3308-3317.
- [90] A. Kohlmeier, A. Nordsieck, D. Janietz, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 491-498.
- [91] H.-K. Lee, H. Lee, Y. Ho Ko, Y. J. Chang, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2669-2671.
- [92] M. Lehmann, R. I. Gearba, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374-376.
- [93] M. Lehmann, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 193-224.
- [94] H. Meier, E. Karpouk, M. Lehmann, D. Schollmeyer, V. Enkelmann, *Z. Naturforschung B* **2003**, *58*, 775-781.
- [95] M. Lehmann, M. Hügel, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4183-4187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4110-4114.
- [96] C. Bao, R. Lu, M. Jin, P. Xue, C. Tan, T. Xu, G. Liu, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3287-3294.
- [97] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 797-814.
- [98] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425-1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399-1420.
- [99] H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 666-669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 643-645.
- [100] B. Feringán, P. Romero, J. L. Serrano, C. L. Folcia, J. Etxebarria, J. Ortega, Roberto Termine, A. Golemme, R. Giménez, T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12511-12518.
- [101] M. Lehmann, S. Gloza, S. Roth, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8181-8184.
- [102] P. J. M. Stals, J. F. Haveman, R. Martín-Rapún, C. F. C. Fitié, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124-130.
- [103] R. A. Cormier, B. A. Gregg, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1309-1319.
- [104] T. Wöhrle, S. J. Beardsworth, C. Schilling, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Soft Matter* **2016**, *12*, 3730-3736.
- [105] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992-9047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828-8878.
- [106] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340-6368.
- [107] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
- [108] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485-1508.

- [109] P. A. Heiney in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 4* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 521-568.
- [110] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polym Sci. C* **2001**, *43*, 1-45.
- [111] J.-H. Fuhrhop, T. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901-2937.
- [112] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930-1970.
- [113] C. Tschierske in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 5* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 1-43.
- [114] C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2001**, *97*, 191-267.
- [115] C. Tschierske, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 935-959.
- [116] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15258-15268.
- [117] F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2484-2501.
- [118] R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 147-154.
- [119] C. Tschierske, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 1-108.
- [120] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
- [121] A. Jankowiak, D. Pocięcha, J. Szczytko, H. Monobe, P. Kaszyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2465-2468.
- [122] O. Leeder, H.-J. Blankenburg, *Polarisationsmikroskopie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Aufl., **1989**.
- [123] O. D. Lavrentovich in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 189-241.
- [124] R. Oldenbourg, *Cold Spring Harb Protoc* **2013**, doi:10.1101/pdb.top078600.
- [125] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2003**.
- [126] J. W. Goodby in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, S. 59-76.
- [127] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 8. Aufl., **2015**, S. 13-28.
- [128] D. M. Agra-Kooijman, S. Kumar in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2014**, 301-338.
- [129] R. Jenkins, R. L. Snyder, in "Introduction to X-ray Powder Diffractometry" in *Chemical Analysis, Vol. 138*, Wiley, New York, **1996**.
- [130] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98-100.
- [131] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., **2013**, S. 357-360.
- [132] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., **2013**, S. 581-582.
- [133] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569-590.
- [134] O. S. Makin, P. Sikorski, L. C. Serpell, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 966-972.
- [135] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305-1323.

- [136] K. Hirose in *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: C. A. Schalley), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 17-54.
- [137] K. Hirose, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *39*, 193-209.
- [138] L. Fielding, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6151-6170.
- [139] C. D. Chriswell, A. A. Schilt, *Analytical Chemistry* **1975**, *47*, 1623-1629.
- [140] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081-1119.
- [141] X. Feng, W. Pisula, M. Takase, X. Dou, V. Enkelmann, M. Wagner, N. Ding, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2872-2874.
- [142] M. Steeger, C. Lambert, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11937-11948.
- [143] E. R. Zubarev, J. Xu, J. D. Gibson, A. Sayyad, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1367-1370.
- [144] J. Nierle, D. Barth, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867-872.
- [145] B. Stulgies, P. Prinz, J. Magull, K. Rauch, K. Meindl, S. Rühl, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 308-320.
- [146] H. Meier, N. Hanold, H. Kalbitz, *Synthesis* **1997**, 276-278.
- [147] Z.-Y. Xiao, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Langmuir* **2010**, *26*, 13048-13051.
- [148] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [149] A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6855-6869.
- [150] M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 2. Aufl., **1996**.
- [151] N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2001**, S. 159-181.
- [152] K.-i. Yamashita, K.-i. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *New J. Chem.* **2009**, *22*, 264-270.
- [153] H. Abe, Y. Aoyagi, M. Inouye, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 59-61.
- [154] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-13863.
- [155] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632-635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609-612.
- [156] K. C. Eapen, S. S. Dua, C. Tamborski, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 478-482.
- [157] K. G. Estep, K. A. Josef, E. R. Bacon, C. R. Illig, J. L. Toner, D. Mishra, W. F. Blazak, D. M. Miller, D. K. Johnson, J. M. Allen, A. Spencer, S. A. Wilson, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 1940-1948.
- [158] M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377-13394.
- [159] D. Bruns, H. Miura, K. P. C. Vollhardt, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 549-552.
- [160] T. M. Figueira-Duarte, A. Gegout, J. Olivier, F. Cardinali, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3879-3884.
- [161] H. Yan, K. Kurogi, K. Tsujii, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *292*, 27-31.
- [162] L. J. Alvey, R. Meier, T. Soo's, P. Bernatis, J. A. Gladysz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1975-1983.
- [163] M. von Delius, F. Hauke, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4109-4119.
- [164] W.-H. Chen, W.-T. Chuang, U.-S. Jeng, H.-S. Sheu, H.-C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15674-15685.
- [165] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8396-8413.

- [166] M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 54-60.
- [167] V. Percec *et al.*, *Science* **2010**, *328*, 1009-1015.
- [168] F. Kosteyn, G. Zerban und H. Meier, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 893-897.
- [169] M. Baumert, M. Albrecht, H. Winkler, C. Schalley, *Synthesis* **2010**, *6*, 953-958.
- [170] P. Jonkheijm, M. Fransen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1280-1286.
- [171] M. Jahr, Diplomarbeit **2005**, TU Chemnitz.
- [172] M. Jahr, Dissertation **2010**, TU Chemnitz.
- [173] Die Verbindung war im Arbeitskreis bereits vorhanden.
- [174] M. Lehmann, Dissertation **1999**, Universität Mainz.
- [175] W. Flitsch, W. Langer, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 391-395.
- [176] A. Wagner, M.-P. Heitz, C. Mioskowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1619-1620.
- [177] C. Bao, M. Jin, R. Lu, Z. Song, X. Yang, D. Song, T. Xu, G. Liu, Y. Zhao, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7443-7448.
- [178] X. Jing, F. Xu, Q. Zhu, X. Ren, D. Li, C. Yan, Y. Shi, *Ind. J. Chem. B* **2006**, *45B*, 2781-2783.
- [179] Z. G. Hu, J. Liu, G. A. Li and Z. B. Dong, *J. Chem. Res. (S)* **2003**, 778-779.
- [180] R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichols, W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5959-5961.
- [181] Y. Zhao, J. Li, Chunju Li, K. Yin, D. Ye, X. Jia, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1370-1372.
- [182] G. Gattuso, G. Grasso, N. Marino, A. Notti, A. Pappalardo, S. Pappalardo, M. F. Parisi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5696-5703.
- [183] P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 5. Aufl., **2014**, S. 895-1193.
- [184] M. E. Hill, F. Tayler Jr., *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1037-1038.
- [185] R. L. Atkins, A. T. Nielsen, C. Bergens, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 503-507.
- [186] Übersicht: A. F. Littke, G. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- [187] D. Zierer, L. Dulog, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 691-693.
- [188] A. K. Shakhnes, S. S. Vorob'ev, S. A. Shevelev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 938-939.
- [189] J. T. Manka, F. Guo, J. Huang, H. Yin, J. M. Farrar, M. Sienkowska, V. Benin, P. Kaszynski, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9574-9588.
- [190] P. K. Agarwal, S. K. Sharma, D. Sawant, B. Kundu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1153-1161.
- [191] M. M. Naseer, S. Hameed, *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 330-334.
- [192] T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1987**, *329*, 975-984.
- [193] A. K. Jhingan, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1161-1165.
- [194] O. H. Omar, F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, A. Operamolla, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 529-537.
- [195] G. Mehta, P. V. V. S. Sarma, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9343-9346.
- [196] A. L. Pumphrey, H. Dong, T. G. Driver, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6022-6025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5920-5923.

- [197] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1099-1118.
- [198] P. D. de Koning, I. R. Gladwell, I. B. Moses, M. S. Panesar, A. J. Pettman, N. M. Thomson, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, 15, 1247-1255.
- [199] P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 5. Aufl., **2014**, S. 1263-1332.
- [200] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 261-263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 243-245.
- [201] M. Hügel, Dissertation **2018**, Universität Würzburg.
- [202] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 797-814.
- [203] A. González, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, J. J. Iruin, T. Sierra, L. Oriol, *Vibr. Spec.* **2006**, 41, 21-27.
- [204] S. J. George, Ž. Tomovič, M. M. J. Smulders, T. F. A. de Greef, P. E. L. G. Leclère, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8354-8359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8206-8211.
- [205] H. Meier, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2536-2561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2482-2506.
- [206] H. Meier, H. C. Holst, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1005-1011.
- [207] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, 48, 379-384.
- [208] B. Nieto-Ortega, F. García, G. Longhi, E. Castiglioni, J. Calbo, S. Abbate, J. T. López Navarrete, F. J. Ramírez, E. Ortí, L. Sánchez, J. Casado, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9781-9784.
- [209] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 300-307.
- [210] C. Roche, H.-J. Sun, M. E. Prendergast, P. Leowanawat, B. E. Partridge, P. A. Heiney, F. Araoka, R. Graf, H. W. Spiess, X. Zeng, G. Ungar, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7169-7185.
- [211] Y. He, Z. Bian, C. Kang, Y. Cheng, L. Gao, *Tetrahedron* **2010**, 66, 3553-3563.
- [212] C. Knupp, J. M. Squire, *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 832-835.
- [213] C. Xue, S. Jin, X. Wenig, J. J. Ge, Z. Shen, H. Shen, M. J. Graham, K.-U. Jeong, H. Huang, D. Zhang, M. Guo, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1014-1025.
- [214] D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules* **1985**, 18, 1676-1683.
- [215] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables for Crystallography, Vol. A*, Springer, Dordrecht, 5. Aufl., **2005**.
- [216] S. Diele, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **2002**, 7, 333-342.
- [217] S. Coco, C. Cordovilla, B. Donnio, P. Espinet, M. J. García-Casas, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3544-3552.
- [218] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2188-2190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2087-2089.
- [219] K. Fontell, *Colloid Polym. Sci.* **1990**, 268, 264-285.
- [220] H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2462-2469.
- [221] Y. Bai, N. L. Abbott, *Langmuir* **2011**, 27, 5719-5738.
- [222] I. Son, B. Lee, C. Kim, J. H. Kim, J. Y. Yoo, J. H. Lee, *Liq. Cryst.* **2016**, 43, 517-523.

- [223] J. J. Van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 191-205.
- [224] Y. Harada, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2739-2741.
- [225] J. Shu, D. Dudenko, M. Esmaili, J. H. Park, S. R. Puniredd, J. Y. Chang, D. W. Breiby, W. Pisula, M. R. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11075-11086.
- [226] P. J. M. Stals, M. M. J. Smulders, R. Martín-Rapún, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2071-2080.
- [227] M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 1945-1946.
- [228] A. Desmarchelier, M. Raynal, P. Brocorens, N. Vanthuyne, L. Bouteiller, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7397-7400.
- [229] M. Lehmann, I. Fischbach, H. W. Spiess, H. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 772-784.
- [230] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [231] M. Lehmann, R. I. Gearba, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, 411, 397-406.
- [232] E. Frackowiak, G. Scherowsky, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1539-1543.
- [233] T. Wöhrle, A. Baro, S. Laschat, *Materials* **2014**, 7, 4045-4056.
- [234] H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qui, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1019-1022.
- [235] D. Goldmann, A. Nordsieck, D. Janietz, T. Frese, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, 411, 1379-1386.
- [236] J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 177-186.
- [237] S. S. Sastry, T. V. Kumari, C. N. Rao, K. Mallika, S. Lakshminarayana, H. S. Tiong, *Adv. Cond. Matter Phys.* **2012**, 527065.
- [238] K. A. Hope-Ross, P. A. Heiney, J. F. Kadla, *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 639-645.
- [239] S. T. Trzaska, H.-F. Hsu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4518-4519.
- [240] M. Lehmann, P. Maier, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 9846-9850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9710-9714.
- [241] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1. Aufl., **1995**.
- [242] R. M. Metzger, D. C. Wiser, R. K. Laidlaw, M. A. Takassi, *Langmuir* **1990**, 6, 350-357.
- [243] T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Frechet, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 1311-1317.
- [244] C. Krause, R. Zorn, F. Emmerling, J. Falkenhagen, B. Frick, P. Huber, A. Schönhals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 7324-7333.
- [245] W. K. Lee, P. A. Heiney, J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 198, 273-284.
- [246] R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4097-4102.
- [247] G. A. Senich, W. J. Mac Knight, *Macromolecules* **1980**, 13, 106-110.
- [248] O. Thiebaut, H. Bock, E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6886-6887.
- [249] E. Grelet, H. Bock, *Europhys. Lett.* **2006**, 73, 712-718.
- [250] Die Verbindung wurde von Frau Dr. Teresa Sierra (Universität Saragossa) zur Verfügung gestellt.
- [251] A. M. van de Craats J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130-133.

- [252] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141-143.
- [253] Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9294-9298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9128-9132.
- [254] A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2008**, *64*, 401-403.
- [255] E. Beltrán, M. Garzoni, B. Feringán, A. Vancheri, J. Barberá, J. L. Serrano, G. M. Pavan, R. Giménez, T. Sierra, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1811-1814.
- [256] K.-Q. Zhao, X.-Y. Bai, B. Xiao, Y. Gao, P. Hu, B.-Q. Wang, Q.-D. Zeng, C. Wang, B. Heinrich, B. Donnio, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11735-11746.
- [257] S. Wang, G. C. Bazan, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 437-443.
- [258] M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2995-3003.
- [259] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 164-175.
- [260] Y. Setoguchib, H. Monobe, W. Wana, N. Terasawaa, K. Kiyoharaa, N. Nakamura, Y. Shimizu, *Thin Solid Films* **2003**, *438-439*, 407-413.
- [261] T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533-8534.
- [262] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [263] G. Metz, X. Wu, S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* **1994**, *110*, 219-227.
- [264] B.-J. van Rossum, H. Förster, H. J. M. de Groot, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 516-519.
- [265] S. Z. Mikhail, W. R. Kimel, *J. Chem. Eng. Data* **1961**, *6*, 533-537.
- [266] M. A. Abdel-Rahman, A. M. Al-Abd, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 848-854.
- [267] S. R. Wilson, V. Cayetano, M. Yurchenko, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4041-4047.
- [268] C. Wang Y. Pan, A. Wu, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 429-434.
- [269] Y. Miura, H. Oka, M. Momoki, *Synthesis* **1995**, 1419-1422.
- [270] R. Gutiérrez-Abad, Ona Illa, Rosa M. Ortuño, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3148-3151.
- [271] M. Schmittel, B. He, P. Mal, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2513-2516.
- [272] X. Wang, J. Post, D. K. Hore, F. Hof, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 34-40.
- [273] M. Becker, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 643-649.