

**Flüssigkristalline Netzwerkstrukturen  
bolapolyphiler Moleküle**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. Nat.)

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Sebastian Hauche  
geb. am 13.02.1995 in Wippra

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Carsten Tschierske

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Wolfgang Weigand

Verteidigungsdatum: 19.07.2023



## ABSTRACT

In materials science, liquid crystals (LC) have received a lot of attention in recent decades (LC displays, optical shutters, photonic materials, assembly of organic semiconductors). Despite of their mobility in the LC state, the molecules can still self-assemble into complex superstructures. Recently, T-, X-, and  $\Pi$ -shaped bolapolyphiles were shown to provide an especially wide variety of complex mesophase structures, among them polygonal honeycombs, laminated phases, and new types of cubic LC phases have been reported. Their molecular structure consists of a rigid rod-like polyaromatic core with polar and hydrogen bonding glycerol groups at each end, and laterally bound flexible alkyl chains, which all nano-segregate in their own domains and by steric and geometric frustration lead to a huge variety of different new LC phase structures.

The main goal of this work is to provide new types of LC *network phases* with cubic or non-cubic symmetry. In these networks the molecules are organized in bundles of parallel aligned rods which are held together by the sticky glycerols (H-bonding) which form spheres at the junctions. To this end series of new di-, tri-, tetra- penta- and hexacatenar bolapolyphiles with a growing core-length (*p*-terphenyl, bis(phenylethynyl)benzene, bis[(phenylethynyl)phenylethynyl]benzene) and two to four linear or branched lateral alkyl chains were synthesized and characterized (DSC, polarization microscopy and X-ray diffraction).

The unique feature of these new bolapolyphiles compared to previously known types is the presence of additional alkyl chains located besides the polar glycerol groups in the peripheral ortho positions to the glycerols at the two outer aromatics rings of the core units. These chains distort the hydrogen bonding and lead to a preference of network phases over honeycombs. A considerable variety of mesophases depending on the chain length and the chain volume could be observed. Among them, three new LC honeycomb structures with distorted triangular cylinder cross-sections (*c2mm*, *p2mm*, *p2gg*) were found. In addition, two new non-cubic network phases were observed, including one with three networks with three-way junctions ( $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$ ) and a double network structure combining three- and four-way junctions in a common structure (*Orth/Fmmm*), providing intermediate steps at the transition between the double gyroid (*Ia $\bar{3}d$* ) and the double diamond (*Pn $\bar{3}m$* ) LC phases. Furthermore, a new cubic LC phase with giant *Ia $\bar{3}d$*  lattice, a distorted double diamond phase (*Tet/P4 $_2$ /nmm*) and a new double diamond phase (*Pn $\bar{3}m$* ) formed by en-to-end pairs of rod-bundles between the junctions could be identified as new network-based LC phases.

This work provides insights into the directed molecular design of polycatenar bolapolyphiles leading to new thermotropic network structures. Such network structures are of general interest for the understanding of development of complexity by soft-self-assembly and could find potential applications, for example as photonic materials and as frameworks for the periodic organization of nanoparticles.





## DANKSAGUNG

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

Mein besonderer Dank geht an HERRN PROF. DR. C. TSCHERSKE für die Überlassung des interessanten Themas, die stets gewährte Unterstützung sowie die vielen Anregungen in Folge von zahlreichen Diskussionen.

HERRN PROF. DR. F. LIU, *State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University*, danke ich für die Durchführung der Synchrotron XRD-Experimente. Auch Herrn DR. S. POPPE sei an dieser Stelle für die zahlreichen röntgenographischen Untersuchungen gedankt. Die röntgenographischen Untersuchungen ermöglichten eine detaillierte Charakterisierung meiner Verbindungen.

Bei HERRN R KYGER bedanke ich mich für die differentialkalorimetrischen Untersuchungen. Für die Durchführung der Elementaranalysen bedanke ich mich bei HERRN M. SCHNEIDER und FRAU S. LUDWIG.

Bei HERRN DR. STRÖHL und seinem Team bedanke ich mich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen und Freunden für die schöne Zeit und ihre entgegengebrachte Unterstützung während des Studiums.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der AG TSCHERSKE für das sehr angenehme Arbeitsklima und bei meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht haben und mich stets dabei unterstützt haben.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Der flüssigkristalline Zustand.....	3
1.2	Bolapolyphiles Moleküldesign .....	6
1.3	Flüssigkristalline Netzwerkstrukturen .....	8
1.4	Vorarbeiten und Zielstellung .....	11
2	Synthese.....	15
2.1	Synthese der disubstituierten 1,4-Diodbenzole .....	16
2.1.1	Synthese der Alkylbromide <b>4.X</b> und <b>9.1-9.3</b> .....	16
2.1.2	Synthese der 3,6-Diodcatecholdiether <b>14.X</b> , <b>15.X</b> und <b>19.X</b> .....	16
2.1.3	Synthese der 2,5-Diodhydrochinondiether <b>22.X</b> .....	17
2.2	Synthese der peripheren Einheiten.....	18
2.2.1	1,2-O-Isopropylidenglycerol substituierten Bromaromaten und Phenylboronsäuren <b>28.X</b> .....	18
2.2.2	Synthese der Arylacetylene für SONOGASHIRA-Kupplungen <b>31.X</b> und <b>33.X</b> .....	19
2.3	Synthese der polycatenaren Bolapolyphil .....	20
2.3.1	2',3'-Dialkylierte catecholbasierte <i>p</i> -Terphenyle <b>Am/n/o</b> und <b>B32/10</b> .....	20
2.3.2	<i>p</i> -Terphenylderivate <b>Cm</b> .....	21
2.3.3	Catecholbasierte Bistolanderivate <b>Dm</b> , <b>En/m</b> und <b>Fn</b> .....	21
2.3.4	Catecholbasierte Oligophenylethylene <b>Gm</b> , <b>Hm</b> , <b>Im</b> und <b>J<sub>F</sub>m</b> .....	22
2.3.5	Hydrochinonbasierte Bistolanderivate <b>Km/n</b> .....	22
2.3.6	Hydrochinonbasierte Oligophenylethylene <b>Lm</b> .....	23
3	Selbstorganisation der tricatenaeren bolapolyphilen <i>p</i> -Terphenylderivate .....	24
3.1	Übersicht über die Phasensequenzen .....	24
3.2	Zeolithähnliche kolumnare Phase mit <i>c2mm</i> -Raumgruppe.....	25
3.3	Die kolumnare Fünfeckwabenstruktur $Col_{sq}/p4gm$ .....	28
3.4	Die kubische Single Plumber´s Nightmare Phase.....	30
3.5	Die Sechseckwabenstruktur $Col_{hex}/p6mm$ .....	32
3.6	Die kubische Doppelgyroid-Netzwerkphase .....	34
3.7	Die flüssigkristalline Diamantstruktur .....	37
3.8	Die Doppeldiamantstruktur aus Bündelpaaren .....	39
3.9	Zwischenfazit Kapitel I .....	41
4	Hexacatenare Bolapolyphile mit <i>p</i> -Terphenyl- und Bistolanbasierten Kernstrukturen.....	43
4.1	<i>p</i> -Terphenylbasierte hexacatenare Bolapolyphile <b>Cm</b> .....	43
4.2	Tetracatenare Bistolanderivate .....	48

4.3	Hexacatenare Bistolan-Derivate <b>En/m</b> .....	50
4.4	Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit kurzen peripheren Ketten ( <b>E2/m</b> ).....	51
4.5	Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit peripheren Ketten mittlerer Länge ( <b>E6/m</b> )....	54
4.6	Die orthorhombische Netzwerkstruktur mit <i>Fmmm</i> -Raumgruppe ( <b>E6/12</b> ).....	55
4.7	Die hexagonale <i>P6<sub>3</sub>/m</i> -Phase der Verbindung <b>E6/m</b> (m = 14,16) .....	57
4.8	Verbindungen E6/m mit längeren zentralen Ketten.....	59
4.9	Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit langen peripheren Ketten ( <b>E12/m, E18/m</b> )...61	
4.10	Tetracatenare biastolanbasierte Bolapolyphile <b>Fn</b> .....	64
4.11	Zwischenfazit Kapitel II.....	65
5	Polycatenare OPE-Mesogene .....	67
5.1	Catecholbasierte dicatenare OPE-Bolapolyphile – <b>Gm</b> .....	67
5.2	Wabenstrukturen der Verbindungen <b>Gm</b> .....	67
5.3	Catecholbasierte tetracatenare OPE-Bolapolyphile - <b>Hm</b> .....	74
5.4	Die Dreieckwabenstruktur mit <i>p6mm</i> -Gitter .....	75
5.5	Die kubische Phase mit <i>Pm3n</i> -Gitter .....	76
5.6	Die <i>Col<sub>squ</sub>/p4gm</i> -Phase und <i>Cub<sub>bi</sub></i> -Phase mit <i>Im3m</i> -Gitter .....	78
5.7	Die kubische Netzwerkphase mit einem <i>Ia3d<sup>Giant</sup></i> -Gitter .....	80
5.8	Die thermotrope Tet/ <i>P4<sub>2</sub>/nnm</i> -Cub/ <i>Pn3m</i> -Cub/ <i>Im3m</i> Phasensequenz.....	81
5.9	Strukturunbekannte Mesophasen der Verbindungsreihe <b>Hm</b> .....	83
5.10	Hexacatenare catecholbasierte OPE-Bolapolyphile <b>Im</b> .....	86
5.11	Hexacatenare OPE-Mesogene mit perfluorierten Aromaten <b>J<sub>F</sub>m</b> .....	90
5.12	Zusammenfassung catecholbasierter OPE-Mesogene.....	93
6	Hexacatenare X-förmige Bolapolyphile.....	95
6.1	X-förmige bistolanbasierte Bolapolyphile <b>Km/16</b> .....	95
6.2	X-förmige hexacatenare OPE-Mesogene <b>Lm</b> .....	95
7	Zusammenfassung.....	97
8	Experimenteller Teil.....	103
8.1	Physikalische Charakterisierungsmethoden der LC-Phasen .....	103
8.1.1	DSC.....	103
8.1.2	POM.....	103
8.1.3	XRD.....	104
8.2	Synthesen .....	104
8.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	104
8.3	Chemikalien.....	108
8.4	Analytische Daten der polycatenaren Bolapolyphile .....	110
8.4.1	Tri- und tetracatenare p-Terphenyle <b>Am/n/o</b> und <b>B32/10</b> .....	110

---

8.4.2	Hexacatenare p-Terphenyle <b>Cm</b> .....	116
8.4.3	Tetra- und Hexacatenare Bistolane <b>Dm, En/m</b> und <b>Fn</b> .....	119
8.4.4	Di-tetra- und hexacatenare OPE-Bolapolyphile <b>Gm, Hm, Im</b> und kernfluorierte hexacatenare Bolapolyphile <b>J<sub>F</sub>m</b> .....	138
8.4.5	X-förmige Bistolane <b>Km/n</b> .....	161
8.4.6	X-förmige OPE-Bolapolyphile <b>Lm</b> .....	163
9	Literaturverzeichnis.....	166
10	Anhang.....	170
10.1	An-1 Analytische Daten der Zwischenverbindungen.....	170
10.1.1	Darstellung der dialkylierten Malonester <b>1.X</b> .....	170
10.1.2	Darstellung der Carbonsäureester <b>2.X</b> .....	174
10.1.3	Darstellung der Alkylalkohole <b>3.X</b> .....	178
10.1.4	Darstellung der verzweigten Alkylbromide <b>4.X</b> .....	182
10.1.5	Darstellung der linearen Alkylbromide <b>9.X</b> .....	186
10.1.6	Darstellung der Dialkoxydiiodbenzole <b>14.X</b> und <b>15.X</b> .....	188
10.1.7	Darstellung „unsymmetrischer“ catecholbasierter Diiodbenzoldiether <b>19.X</b> .....	194
10.1.8	Darstellung hydrochinonbasierter Diiodbenzoldiether <b>22.X</b> .....	199
10.1.9	Darstellung der Phenylboronsäure und Phenylboronsäureester <b>28.X</b> .....	201
10.1.10	Darstellung der Arylacetylene <b>33.X</b> .....	208
10.1.11	Darstellung der p-terphenylbasierten Acetonide <b>35.X-36.X</b> .....	211
10.1.12	Darstellung der Ethinyltolane <b>37.X-42.X</b> .....	217
10.1.13	Darstellung der polycatenaren OPE-Acetonide <b>43.X-46.X</b> .....	232
10.1.14	Darstellung der hydrochinonbasierten Bistolane <b>47.X</b> .....	246
10.1.15	Darstellung der hydrochinonbasierten OPE-Acetonide <b>48.X</b> .....	247
10.2	An-2 Ergänzende Tabellen.....	249
10.3	An-3 XRD-Daten der Zielstrukturen.....	250
10.4	An-4 Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den ermittelten Beugungswinkeln.....	260
10.5	An-5 Strukturunbekannte <i>M</i> -Phasen.....	261

# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

## Abkürzungen für Reagenzien

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	THF	Tetrahydrofuran
DMSO	Dimethylsulfoxid	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
DCM	Dichlormethan	TMS-Cl	Chlor(trimethyl)silan
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure	TMSA	Trimethylsilylacetylen
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat		

## Abkürzungen für LC-Phasen

Col	kolumnare Mesophase	Cub <sub>mic.</sub>	Mizellare kubische Mesophase
Col <sub>hex</sub>	hexagonal kolumnare mesophase	Rho	rhomboedrische Mesophase
Col <sub>squ</sub>	quadratisch kolumnare Mesophase	Orth.	orthorhombische Mesophase
Col <sub>biax.</sub>	Biaxiale kolumnare Mesophase	Lam	lamellare Mesophase
Col <sub>uniax.</sub>	Uniaxiale kolumnare Mesophase	Sm	smektische Mesophase
3D	dreidimensionale Mesophase	<i>M</i>	unbekannte Mesophase
3D <sub>hex</sub>	dreidimensionale hexagonale Mesophase	TT-Phase	Tieftemperaturphase
3D <sub>biax.</sub>	Biaxiale dreidimensionale Mesophase	MT-Phase	Mitteltemperaturphase
3D <sub>uniax.</sub>	Uniaxiale dreidimensionale Mesophase	HT-Phase	Hochtemperaturphase
Cub	kubische Mesophase	Cr	kristalline Phase
Cub <sub>bi</sub>	bikontinuierliche kubische Mesophase	Iso	isotrope Flüssigkeit
Col <sub>hex</sub> <sup>supertiling</sup>	hexagonale kolumnare Mesophase mit Dreieck-Viereck-Wabenstruktur		
Col <sub>hex,Δ</sub>	hexagonal kolumnare Dreieckwabenstruktur		

## Abkürzungen für die NMR-Spektroskopie

s	Singulett	quin.	Quintett
d	Dublett	m	Multipllett
dd	Dublett vom Dublett	δ	chemische Verschiebung
t	Triplet	ppm	parts per million
tt	Triplet vom Triplet	<i>J</i>	Kopplungskonstante

## Abkürzungen für Atomgruppen

Me	Methyl-Gruppe	Ac	Acetyl-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe	Ar	Aryl-Gruppe
TMS	Trimethylsilyl-Gruppe	Tos	Tosylat

## Abkürzungen für physikalische Untersuchungsmethoden

XRD	Röntgenbeugung	DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie
WAXS	Wide-Angle X-Ray Scattering	POM	Polarisationsmikroskopie
SAXS	Small-Angle X-Ray Scattering	θ	BRAGG-Winkel
EA	Elementaranalyse		

**Abkürzungen für Strukturparameter**

$a, b, c, d$	Gitterparameter
$L_{\text{mol}}$	Länge der bolapolyphilen Struktur
$V_{\text{mol}}$	Molekülvolumen
$V_{\text{R}}$	laterales Kettenvolumen
$h$	Höhe der kristallographischen Einheitszelle $V_{\text{Zelle}}$ Volumen Einheitszelle
$n_{\text{Zelle}}$	Molekülanzahl in einer kristallographischen Einheitszelle
$d_{\text{Knoten}}$	Abstand zwischen zwei Knozenpunkten
$n_{\text{wand}}$	Molekülanzahl je Wandsegment einer Wabenstruktur
$n_{\text{Bündel}}$	Molekülanzahl je Netzwerksegment einer kubischen- oder nicht kubischen Netzwerkstruktur
$S$	Dicke der Gyroid-Minimalfläche
$S_{\text{Z}}S_{\text{E}}$	Abstand zwischen auf Ecken und Zentrum befindlichen Sphäroiden

**Sonstige Abkürzungen**

LC	Flüssigkristall	WW	Wechselwirkung
$\Delta n$	Doppelbrechung	ED	Elektronendichte
d. Th.	Der Theorie	abs.	absolut
ber.	Berechnet	gef.	Gefunden
$F_{\text{P}}$	Schmelzpunkt		

# 1 EINLEITUNG

## *Der Kristall*

*Ein Glas voll Alaun, in Wasser gelöst,  
Ein Faden darin, ganz leise bewegt,  
Am Anfang des Fadens die Hand, die ihn hält  
In einer noch schlafend kristallinen Welt,  
Darüber des Forschers ernstes Gesicht,  
Und über dem allem der Sonne Licht...*

*Minuten verinnen im stillen Gemach,  
Die eine läuft hurtig der anderen nach.  
Die Uhr an der Wand dort macht zögernd ein Tick,  
Verhält sich der Atem und schwingt zurück,  
Und zwischen dem Tick und zwischen dem Tack ,  
Da wandert ein Völklein mit Sack und Pack  
Im Glas Alaun auf das Fädelein zu  
Und baut die Kristalle in schweigender Ruh.*

*Mit Ecken und Kanten in scharfen Gemäß  
Erschafft das Atom den Kristall im Gefäß...*

*So rein der Kristall und die Lauge so trüb,  
Im Dunkel die Kraft und im Dunkel der Trieb,  
Des Gesetzes Warum,  
Die Form um und um,  
Das macht den Gelehrten so heiß und so stumm –  
Er denkt und er denkt und versinket in sich:  
„Hat der Kristall ein Leben wie ich?“*

*Und auch der Kristall sieht über sich auf  
Und schauet des Forschers blitzendes Aug –  
Er denkt und er denkt und versinket in sich:  
„Hat denn dieses Ding ein Leben wie ich?“*

*Vom Herrgott darüber ein lächelnder Blick –  
Da machet die Uhr das vergessene Tick.*

*Fritz Müller*

Dieses Gedicht schrieb MÜLLER<sup>[1]</sup> an LEHMANN<sup>[2]</sup> in Anklang an seine Veröffentlichung mit REINITZER zu dem Verhalten einer flüssigen Substanz, welche optische Eigenschaften eines Kristalls aufwies. Dieses Phänomen konnte keiner Ursache in der traditionellen molekularen Chemie zugeschrieben werden und musste somit dem Gebiet der supramolekularen Chemie obliegen. 1967 wurde die supramolekulare Chemie von LEHN<sup>[3]</sup> begründet und als „*Chemie jenseits des Moleküls*“ definiert.

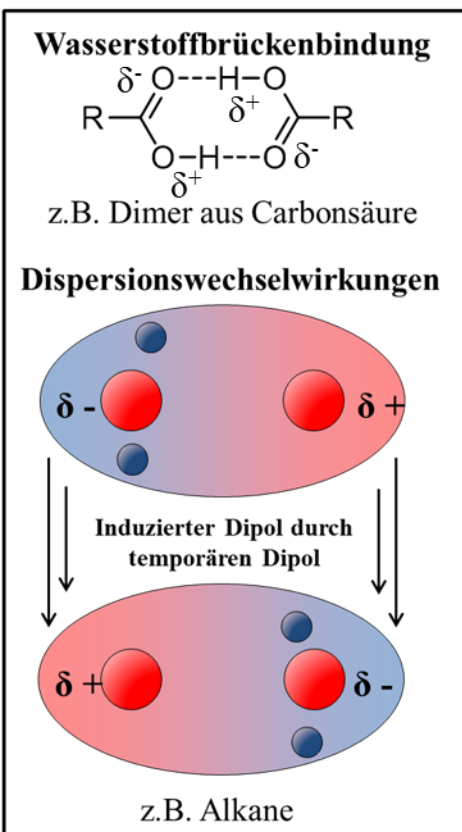
Die supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit der gezielten Aggregation mehrerer identischer oder unterschiedlicher Komponenten über nicht-kovalente Wechselwirkungen (Abb. 1)



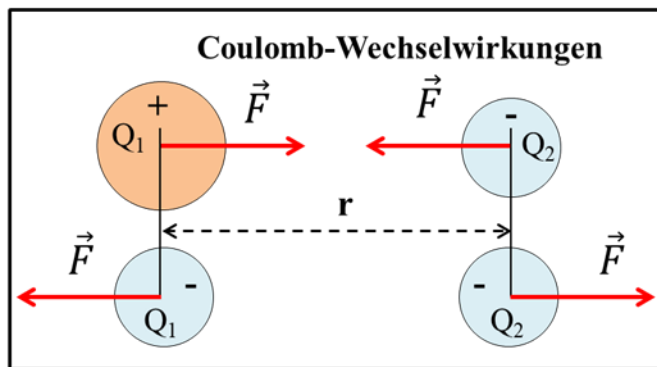
zu einer höhermolekular organisierten Struktur. Zu der Klasse der nicht-kovalenten Wechselwirkungen gehören unter anderem Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[4]</sup>, die Halogenbrückenbindungen<sup>[5],[6]</sup> und Dispersions-Wechselwirkungen<sup>[7]</sup>, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>[8]</sup>, Coulomb-Wechselwirkungen<sup>[9]</sup> und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[10]</sup>.

**Nicht-kovalente-Wechselwirkungen**

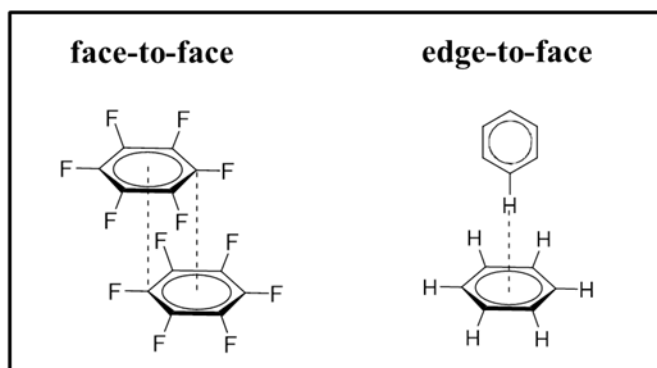
**Dipol-Dipol-Wechselwirkungen**



**Elektrostatische Wechselwirkungen**



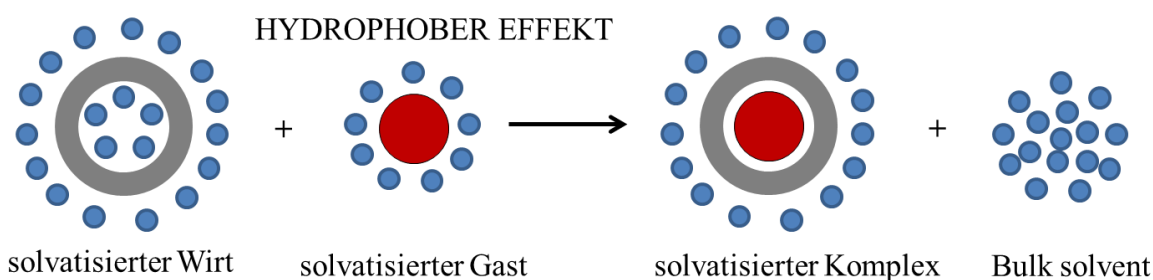
**$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen**



**Abbildung 1:** Übersicht über nicht-kovalente Wechselwirkungen in supramolekularen Molekülsystemen.

Durch diese schwachen reversiblen Wechselwirkungen erhalten komplexe Molekülstrukturen die Befähigung zur Selbstorganisation und können in Analogie zu biologischen Systemen, wie der Doppelhelixstruktur der polymeren Nucleinsäuren DNA<sup>[11]</sup>, supramolekulare Systeme mit einzigartigen Eigenschaften bilden. Typische Beispiele hierfür sind die Wirt-Gast<sup>[12],[13]</sup> und Rezeptor-Substrat Komplexe<sup>[14]</sup>.

Der hydrophobe Effekt<sup>[15]</sup> (Abb. 2) ist ein Ausschluss- und Segregationseffekt der ebenfalls zur Strukturbildung führt, aber keine echte intermolekulare Wechselwirkung darstellt.



**Abbildung 2:** Hydrophober Effekt unter Ausbildung eines Wirt-Gast-Komplexes.

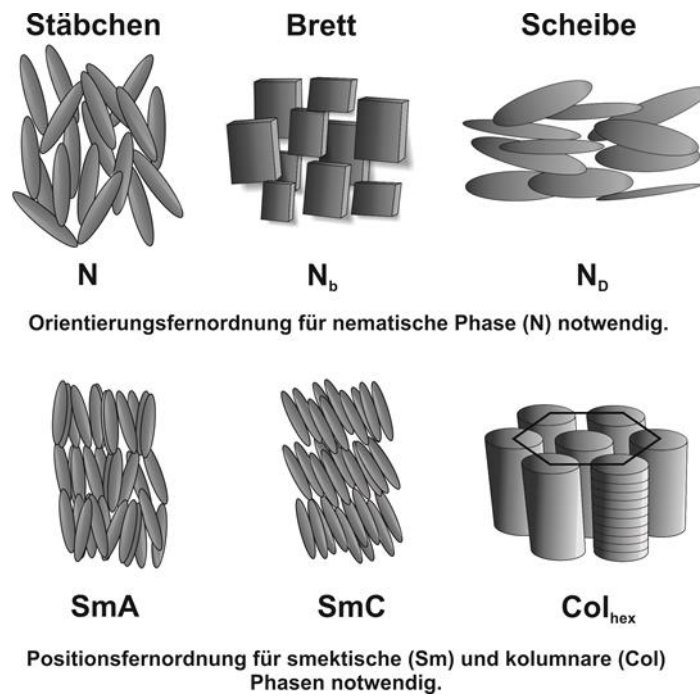
Eine Kombination aus intermolekularen Wechselwirkungen und Segregationseffekten ist auch verantwortlich für die Selbstassemblierung in den 1888 von LEHMANN und REINITZER erstmals beschriebenen „*flüssigen Kristallen*“.

### **1.1 Der flüssigkristalline Zustand**

Eine Vielzahl organischer Verbindungen sind in der Lage beim Schmelzvorgang einen oder mehrere thermodynamisch stabile Zustände zu durchlaufen, die fluid, aber trotzdem optisch anisotrop sind. In diesen Bereich kann die Orientierungsfernordnung der Moleküle in mindestens eine Raumrichtung durch nicht-kovalente Wechselwirkungen stabilisiert werden, wobei sie die Fluidität von Flüssigkeiten beibehalten. Supramolekulare Molekülsysteme, welche diese Phasenmerkmale aufzeigen, werden als Flüssigkristalle (LC = liquid crystal) bezeichnet. Durch das Kombinieren von Ordnung und Dynamik besitzen die LC-Phasen richtungsabhängige Eigenschaften wie z.B. optische Doppelbrechung oder dielektrische Eigenschaften. Dabei können sie sowie durch adaptives als auch selbstassemblierendes Verhalten als interessante Materialien in der Displaytechnologie<sup>[16]</sup>, 5G-Technologie und Photovoltaik Anwendung finden.

Grundsätzlich können Flüssigkristalle in *thermotrope* und *lyotrope* Flüssigkristalle unterschieden werden. Erstere können allein durch Temperaturänderungen gesteuert werden, hingegen letztere zusätzlich durch Zusatz eines Lösungsmittels<sup>[17]</sup>. Die Ausbildung einer thermotropen flüssigkristallinen Phase kann durch Variation der Molekülgestalt erfolgen. Dabei haben sich zwei klassische Konzepte besonders bewährt, die *Formanisometrie* der Molekülgeometrie und die *Amphiphilie*, welche aus der Unverträglichkeit der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Segmenten eines Moleküls resultiert.

Die Anisometrie beschreibt die unterschiedliche Ausdehnung eines rigiden Molekülsegments in die drei Raumrichtungen. Demzufolge ordnen sich die Moleküle zur Maximierung der stabilisierenden Dispersionswechselwirkungen unter Minimierung des freien Volumens und der destabilisierenden Abstoßungskräfte möglichst parallel an, wodurch sich die *nematische Phase* (N) ausbildet<sup>[18]</sup>.



**Abbildung 3:** Nematische, smektische und kolumnare Phasen von Molekülen verschiedener Geometrien.

Dabei kann die Geometrie (Abb. 3) der Moleküle in kalamitischer<sup>[19]</sup> (Stäbchen), diskotischer<sup>[20]</sup> (Scheiben), sanidischer<sup>[21]</sup> (Bretter), bananenförmiger<sup>[22]</sup> (gebogener) und polycatenarer<sup>[23]</sup> Form vorliegen.

In der *nematischen Phase* (N) besitzen die Moleküle, zumeist kalamitische Mesogene, keine Positionsfernordnung. Es besteht ausschließlich eine ein-dimensionale Orientierungsfernordnung. Dabei orientieren sich die Längsachsen des rigiden Molekülgerüsts möglichst parallel zu einer bestimmten Vorzugsrichtung, welche als Direktor  $\hat{n}$  bezeichnet wird, um die attraktiv wirkenden intermolekularen Wechselwirkungen zu maximieren<sup>[24]</sup>.

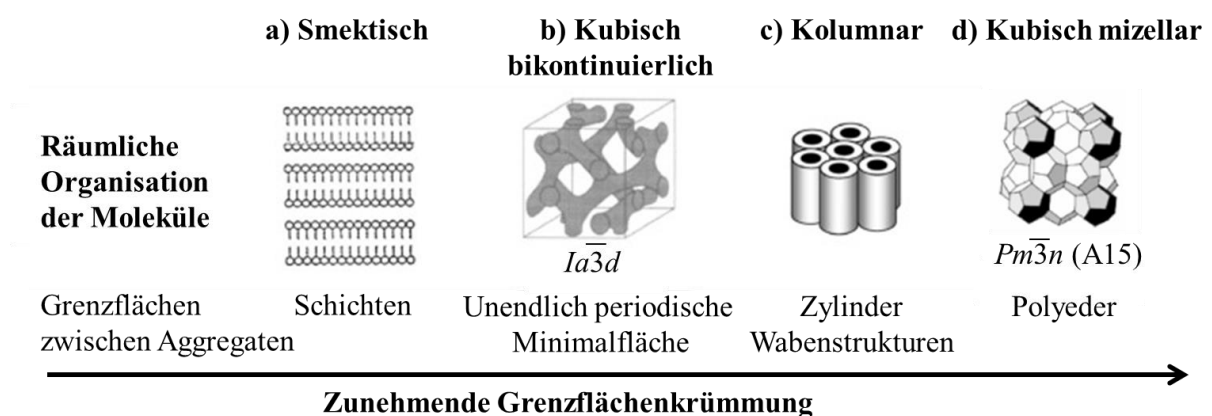
Durch Erhöhung der Amphiphilie des supramolekularen Systems kann diese einfachste flüssigkristalline Phase zu komplizierteren LC-Phasen umorganisiert werden. So kann durch Anbringen von flexiblen Ketten eine Amphiphilie induziert werden, die durch Segregation der flexiblen Ketten von den rigiden Einheiten zur Positionsfernordnung führt. In Abhängigkeit von der Zahl der Ketten findet man Positionsfernordnung in einer (Sm = smektische Phasen), zwei (Col = kolumnare Phasen) oder drei Raumrichtungen (Cub = kubische Phasen). Stäbchenförmige Moleküle mit ein bis zwei Ketten bilden bevorzugt sogenannte *smektische Phasen* (Sm)<sup>[25],[26]</sup>. Innerhalb eines Moleküls können auch mehrere chemisch unterschiedlich gebundene Segmente koexistieren, wie polar/unpolar oder aliphatisch/perfluoraliphatisch. In den Schichtsystemen der smektischen Phase können die inkompatiblen Segmente durch steigende Amphiphilie in verschiedene Domänen segregieren, die durch Grenzflächen voneinander separiert sind. Dieses Phänomen ist als Nanophasenseparation<sup>[27]</sup> bekannt. In der smektischen Phase (Sm) gibt es eine Positionsfernordnung in einer Dimension, was zu ebenen Grenzflächen unter Bildung von Schichten führt. Werden die Schichten von stäbchenförmigen Molekülen gebildet, können diese verschiedene Orientierungen bezüglich dieser Grenzflächen einnehmen und unterschiedliche smektische Phasen ausbilden. Bei der smektisch-A Phase (SmA) liegen im Mittel die Moleküle parallel zur Flächennormalen, während bei der smektisch-C Phase (SmC) die Moleküle gegenüber der Flächennormalen um den Direktor  $\hat{n}$  ver-

kippt sind.

Während also kalamitische Mesogene häufig nematische und smektische Phasen ausbilden, können sich scheibenförmige (diskotische) Moleküle in Säulen organisieren. In diesen *kolumnaren* Phasen<sup>[28]</sup> sind die Grenzflächen zwischen den Säulen und den Bereichen der Alkylketten gekrümmt. Durch unterschiedlichen Querschnitt der Säulen kann zwischen schiefwinkligen ( $Col_{obl}$ ), rechtwinkligen ( $Col_{rec}$ ), quadratischen ( $Col_{squ}$ ) oder hexagonalen ( $Col_{hex}$ ) kolumnaren Phasen unterschieden werden. Anhand des zwei-dimensionalen Gitters, welches sich in der Ebene senkrecht zu den Säulenachsen ausbildet, kann die kolumnare Phase eindeutig charakterisiert werden<sup>[29]</sup>.

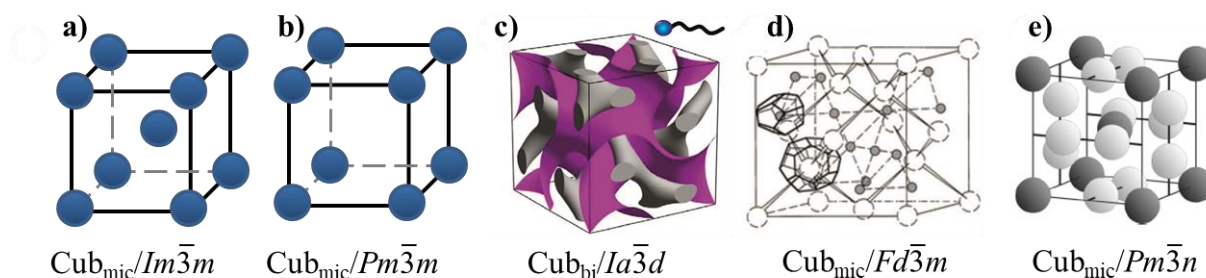
Während bei der nematischen Phase allein eine Orientierungsfernordnung vorliegt, tritt bei smektischen und kolumnaren Phasen eine zusätzliche Positionsfernordnung durch die separativen unverträglichen Molekülsegmente auf. Diese Orientierungsfernordnung muss bei smektischen und kolumnaren Phasen nicht notwendigerweise vorhanden sein, d.h. auch flexible amphiphile Moleküle können smektische und kolumnare Phasen ausbilden.

Durch kontinuierliche Vergrößerung der Grenzflächenkrümmung (Abb. 4) am Übergang von lamellaren zu kolumnaren Phasen können intermediär kubische Phasen (Cub) ausgebildet werden<sup>[30],[31]</sup>. Dabei erfolgt die Bildung von Löchern in den Schichten, die zu Netzwerkstrukturen führen. Diese Netzwerke sind von einem Kontinuum umschlossen. Das Kontinuum wird hierbei von den volumenreicheren Molekülsegmenten und demzufolge die Netzwerke von den volumenärmeren Molekülsegmenten gebildet. Diese Phasen nennt man bikontinuierliche kubische Phasen ( $Cub_{bi}$ ). Eine weitere Erhöhung der Grenzflächenkrümmung führt zu kolumnaren Phasen<sup>[32]</sup>. In dieser kolumnaren Phase sind die Grenzflächen stärker als bei bikontinuierlichen kubischen Phasen gekrümmt. Durch weitere Grenzflächenkrümmung können sich mizellare kubische Phasen ausbilden. In diesen ordnen sich die sphärischen Aggregate auf den Gitterplätzen einer kubischen Elementarzelle ( $Cub_{mic}$ ) an<sup>[33]</sup>.



**Abbildung 4:** Phasensequenz mit zunehmender Grenzflächenkrümmung: Sm (a) →  $Cub_{bi}$  (b) → Col (c) →  $Cub_{mic}$  (d).

In den lyotropen diskontinuierlichen kubischen Phasen<sup>[34],[35]</sup> werden am häufigsten innen- und flächenzentrierte kubische Gitter ( $Cub_{mic}/Im\bar{3}m$ <sup>[36]</sup>,  $Fd\bar{3}m$ <sup>[37]</sup>,  $Pm\bar{3}n$ <sup>[38]</sup> Abb.5a,d,e) beobachtet. Wobei es sich bei der  $Fd\bar{3}m$ -Phase um eine komplexe inverse Mizellenstruktur handelt, in der sich große Mizellen auf einem Diamantgitter ordnen, sodass sich kleinere Mizellen in Clustern auf den tetraedrischen Lücken organisieren. Ganz ähnlich findet man in der  $Pm\bar{3}n$ -Phase (A15) ein raumzentriertes Gitter mit zusätzlichen Paaren von Mizellen auf den Flächen.

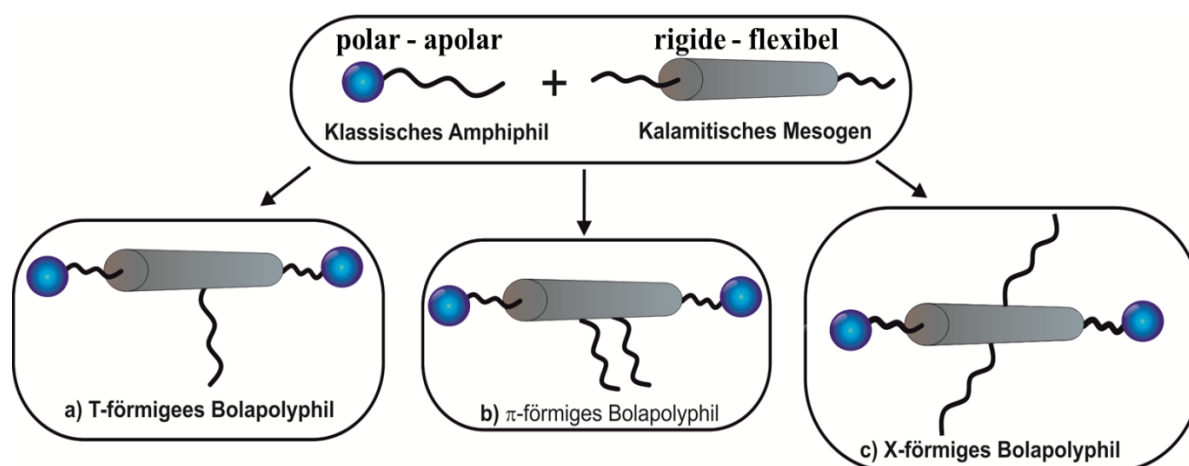


**Abbildung 5:** Lyotrope kubische Phasen: a,b,d<sup>[39]</sup>,e<sup>[40]</sup>) diskontinuierliche  $Cub_{mic}$ -Phasen und c) kontinuierliche  $Cub_{bi}$ -Phase<sup>[41]</sup>, d) übernommen aus der Referenz [39], Verwendung mit freundlicher Genehmigung der PCCP Owner Societies (Lizenznummer: 1201437-1).

Ein weiterer Strukturtyp kubischer Phasen in lyotropen Systemen sind die bikontinuierlichen kubischen Phasen. Ein wichtiger Vertreter ist die Doppelgyroidstruktur (DG,  $Cub_{bi}/Ia\bar{3}d$ <sup>[42]</sup>, Abb. 5c). Die DG-Struktur ist aus zwei interpenetrierenden Netzwerken aufgebaut, welche Verzweigungen dreifacher Valenz besitzen, und durch eine Gyroid-Minimalfläche voneinander separiert sind. In den inversen Phasen orientieren sich die Amphiphile mit ihrer hydrophilen Gruppe in den Netzwerken. Das Kontinuum wird hierbei durch die Alkylketten gebildet. Neben der DG-Phase konnten in einigen Fällen, aber auch die Doppeldiamant- (DD,  $Pn\bar{3}m$ <sup>[38]</sup>) und die doppelte primitive Phase (Plumbers Nightmare, DP,  $Im\bar{3}m$ <sup>[36]</sup>) als bikontinuierliche kubische Phasen lyotroper Systeme nachgewiesen werden (Abb. 5a,b), wobei allerdings bisher ausschließlich Doppelnetzwerkstrukturen bekannt sind. Dabei haben besonders die lyotropen kubischen Phasen Anwendungen in der Biotechnologie gefunden<sup>[43]</sup>.

## 1.2 Bolopolyphiles Moleküldesign

Durch gezielte Kombination der klassischen Konzepte der Anisotropie und Amphiphilie konnten komplexere Molekülstrukturen entworfen werden, welche mehr als nur zwei intramolekulare unverträgliche Segmente besitzen – die *Polyphile*.



**Abbildung 6:** Kombination von Anisotropie und Amphiphilie zu verschiedenen Mesengestalten: a) T-förmiges Bolopolyphil, b)  $\pi$ -förmiges Bolopolyphil, c) X-förmiges Bolopolyphil.

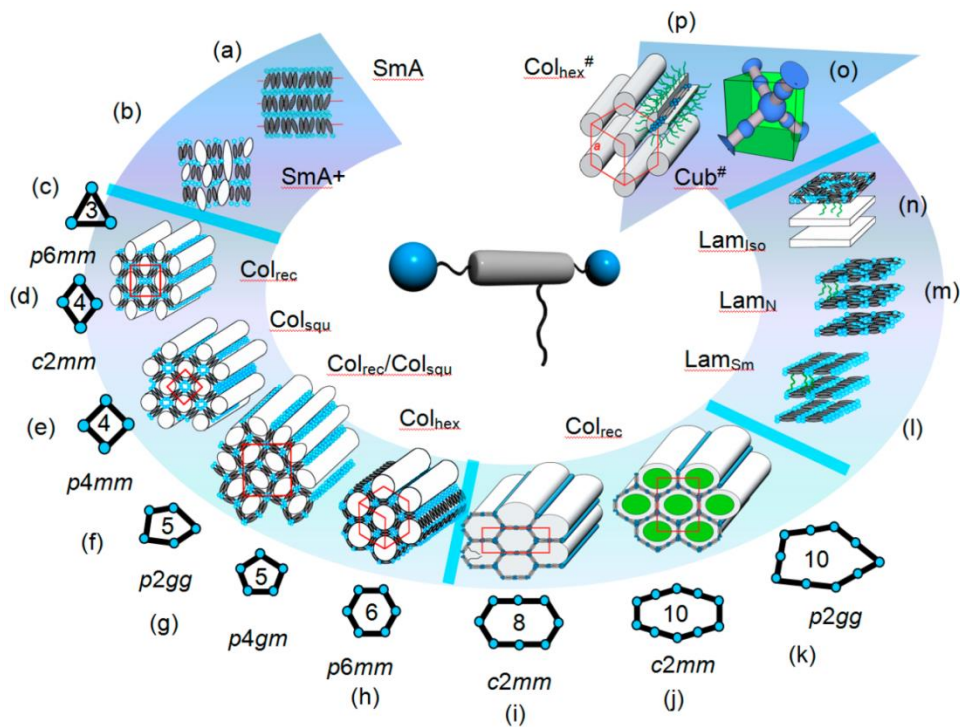
Bei kalamitischen Mesogenen, welche einen linearen polyaromatischen Kern enthalten, konnte durch Kombination mit polaren und flexiblen lipophilen Gruppen polyphile Moleküle erhalten werden, welche ähnlich den Blockcopolymeren ein komplexes Phasenverhalten zeigten<sup>[44],[45],[46]</sup>. Aus dieser Kombination unterschiedlicher Konzepte der LC-Selbst-

assemblierung resultierten sowohl faciale Polyphile<sup>[47],[48],[49]</sup> als auch vielseitige Varianten lateral substituierter Bolapolyphile, welche nach Anzahl und Position der Ketten in T-, X-, und  $\pi$ -förmige Bolapolyphile untergliedert werden können (Abb. 6).<sup>[50],[51]</sup> Etablierte rigide Kernstrukturen sind Biphenyl, *p*-Terphenyl, Bistolane und Oligo(phenylenethinyl) (OPE) Grundgerüste. Die polaren Einheiten, zumeist Glycerolgruppen, sind terminal am Stäbchen verlinkt und können somit durch kooperative intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen supramolekulare Systeme ausbilden. Hingegen sind die flexiblen und lipophilen Segmente, wie Semiperfluor-, Carbosilan-, Siloxan oder Alkylketten, lateral am aromatischen Kern verknüpft. Die Bolapolyphile sind somit ein Pendant mit vertauschten lipophilen und polaren Einheiten im Vergleich zu den facialen Polyphilen. Folglich haben die facialen Polyphile terminal am Kern gebundene flexible lipophile Ketten und lateral gebundene polare Einheiten.

Die Auswirkung von Volumen- und Längenvariationen der lateral verlinkten *n*-Alkylketten auf das thermotrope Phasenverhalten wurde bei T-förmigen Bolapolyphilen mit einem rigiden Biphenyl Kern im Arbeitskreis TSCHIERKE hinreichend untersucht. Die wichtigsten Mesophasen sind in Abbildung 7 dargestellt.

Bolapolyphile mit keinen oder sehr kurzen lateral gebundenen Alkylketten orientieren sich parallel zur Schichtnormalen wie in den smektischen-A Phasen<sup>[52],[53]</sup>. Dabei kann eine alternierende Schichtstruktur beobachtet werden, in der sich die stäbchenförmigen Mesogene, die sich senkrecht zur Flächennormalen befinden, mit den terminalen Glycerolgruppen in getrennten Schichten separieren. Schon durch geringe Steigerung der lateralen Alkylkettenlänge erfährt das System eine zunehmende Segregation dieser Ketten durch Unverträglichkeit des aromatischen Kerns und den aliphatischen Alkylketten. Durch die Störung der Orientierung geht die im Mittel nahezu parallele Anordnung der Biphenyle verloren, wobei innerhalb des vorhandenen Schichtsystems Domänen der Alkylketten segregieren und eine Nahordnung annehmen ( $\text{SmA}^+$ )<sup>[54]</sup>. Wird das Kettenvolumen weiter erhöht, wird die korrelierende Schichtstruktur vollständig aufgebrochen und die segregierten Nanodomänen aggregieren sich zu unpolaren Säulenstrukturen (kolumnare Phasen). Die Moleküle sind zu 2D-Netzen, die in der dritten Dimension zu Waben verschmelzen, organisiert. Dabei befinden sich die rigiden Segmente parallel zum 2D-Gitter. Die Innenräume der polygonalen Zylinder sind durch die Wände der Biphenyl-Kerne begrenzt. Die flexiblen Alkylketten füllen die prismatischen Zellen aus. Die Ecken der Säulen werden hingegen von Säulen der Glycerolgruppen gebildet. Solche kolumnaren Phasen stellen somit polygonale Wabenstrukturen dar. Werden die unpolaren Volumenanteile vergrößert, werden Zylinderstrukturen mit größeren Säulenquerschnitten gebildet. Die Querschnitte variieren dabei von trigonal ( $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$ ), über quadratisch ( $\text{Col}_{\text{squ}}$ ) und pentagonal ( $\text{Col}_{\text{rec}}/\text{Col}_{\text{squ}}$ ) zu regulär und verzerrten hexagonalen Polygonen.<sup>[55],[56],[57],[58]</sup>





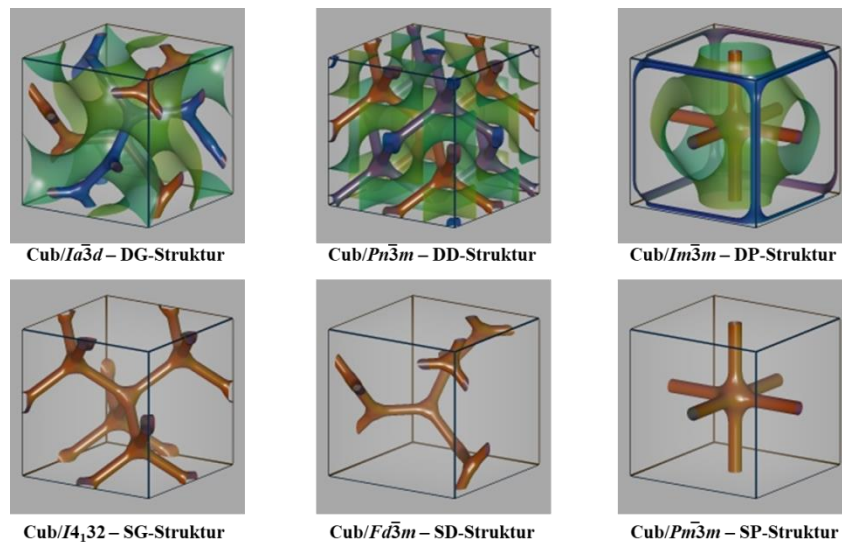
**Abbildung 7:** Mesophasenverhalten T-förmiger biphenylbasierender Bolapolyphile in Abhängigkeit vom lateralen Kettenvolumen.

Wird der unpolare Anteil weiter erhöht, brechen die kolumnaren Aggregate auf und lamellare Schichtstrukturen werden beobachtet. In den lamellaren Phasen (Lam) ordnen sich die rigiden Biphenyl-Einheiten im Durchschnitt nahezu senkrecht zur Schichtnormalen an<sup>[59],[60]</sup>. Es sind also  $90^\circ$  geneigte smektische Phasen. Bisher hatte die Grenzflächenkrümmung ein positives Vorzeichen, d.h. die Krümmung der Grenzfläche erfolgt zu den Bereichen mit geringerer kohäsiver Energiedichte hin, weshalb die bis eben besprochenen thermotropen flüssigkristallinen Phasen als normale Phasen bezeichnet werden. Durch weitere Alkylkettenverlängerung kehrt sich dann das Vorzeichen der Grenzflächenkrümmung um, wodurch inverse Mesophasen resultieren. Bei sehr langen Alkylketten können bikontinuierliche kubische und invers kolumnare Phasen beobachtet werden<sup>[61]</sup>. In den bikontinuierlichen kubischen Phasen ( $\text{Cub}_{\text{bi}}$ ) liegt eine Periodizität in alle drei Raumrichtungen vor, welche, wie bei den lyotropen Systemen durch unterschiedliche Raumgitter (bspw.  $Ia\bar{3}d$ ,  $Fd\bar{3}m$  und  $Pn\bar{3}m$ ) charakterisiert werden können. Die kolumnare Phase wird wie die Wabenstrukturen durch Säulen gestaffelte Moleküle gebildet, welche jedoch nicht mehr senkrecht, sondern parallel zur Säulenachsen liegen. Dabei wird das Kontinuum der Säulen, anders als bei den Wabenstrukturen, durch das rigide Grundgerüst der Biphenyle und nicht durch das Volumen der Alkylketten gefüllt. Außerdem liegen die rigiden Segmente parallel zur Säulenlängsachse und nicht quer dazu, wie in den Wabenstrukturen. Diese flüssigkristallinen Mesophasen sind in der Literatur als „rod bundle“-Phasen bezeichnet<sup>[62],[32]</sup>.

### **1.3 Flüssigkristalline Netzwerkstrukturen**

Aufgrund des grundlegenden Verständnisses der Wabenstrukturen, hat sich der Fokus in den letzten Jahren auf die Netzwerkstrukturen verlagert. Bikontinuierliche kubische Phasen konnten auch bei thermotropen Flüssigkristallen der Bolapolyphile gefunden werden (Abb. 8).

Die meisten Netzwerkstrukturen stellen rod-bundle Phasen dar, in denen die Bündel der Moleküle über Knoten unterschiedlicher Valenz verknüpft sind. Die rigiden Segmente können aber auch auf der Minimalfläche liegen, entweder senkrecht oder parallel zu dieser gelegen, dann bilden die lateralen Ketten die Netzwerke. In diesen Fall können die beiden Netzwerke auch unterschiedlicher Natur sein, wie die alternierende-Doppelgyroid-Phase (DG<sup>A</sup>,  $I4_132$ <sup>[63]</sup>) zeigt. Andererseits können die Bündel aus Bolapolyphilen auch Einzelnetzwerke ausbilden, wie sie zuvor in keinem anderen fluiden selbstorganisierenden System gefunden wurde. Einnetzwerk-Strukturen, wie die Diamant (single-diamond-SD,  $Fd\bar{3}m$ <sup>[37]</sup>) und „plumbers nightmare“-Einnetzwerk-Strukturen (SP,  $Pm\bar{3}m$ <sup>[64]</sup>) wurden bei Vergrößerung der flexiblen unpolaren Alkylketten gegenüber der rigiden und polaren Fragmente gefunden.

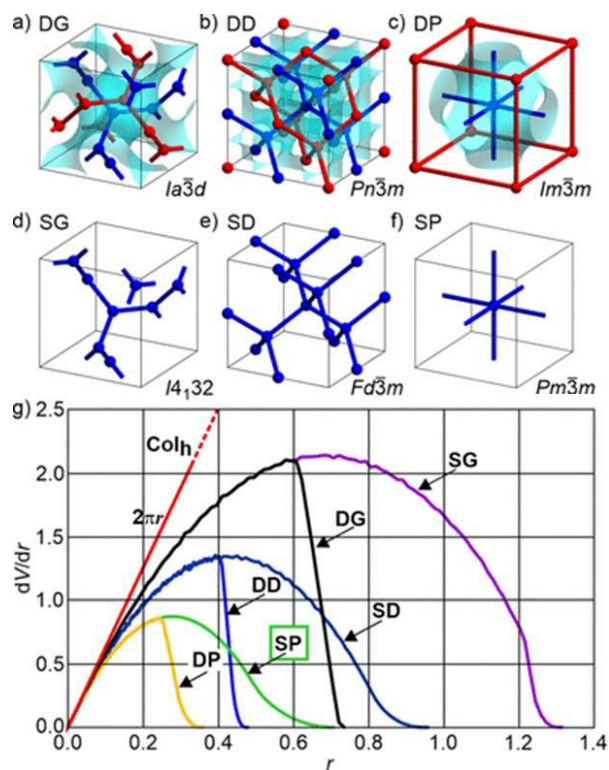


**Abbildung 8:** Übersicht über relevante bikontinuierliche kubische ( $Cub_{bi}$ ) Phasen mit Doppelnetzwerkstrukturen (oben) und Einzelnetzwerkstrukturen (unten).

Diese bikontinuierlichen kubischen Phasen konnten in Computersimulationen reproduziert und auch neue Netzwerkstrukturen vorgeschlagen werden<sup>[65],[66],[67]</sup>. Von ZENG<sup>[64]</sup> wurden die Zusammenhänge zwischen kubischen Phasentyp und Entwicklung der lateralen Kettenvolumens simuliert. Diese basieren auf experimentellen Strukturdaten bereits gefundener dreidimensionaler periodischer Phasen von Bolapolyphilen *p*-Terphenylstrukturen (Abb. 9a-f). Aus diesen Berechnungen wurde eine radiale Kettenvolumenverteilung ( $dV/dr$ ) in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $r$  für verschiedene kubische Phasen erstellt (Abb. 9g). Die Fläche unterhalb der Verteilungskurve entspricht dabei dem Kettenvolumen und der Verlauf der Kurven beschreibt die Volumenverteilung mit zunehmendem Abstand zur bolaamphiphilen Kernstruktur. Um die verschiedenen kubischen Phasen miteinander vergleichen zu können, wurde die Länge der Netzwerksegmente auf 1 normiert. Für die double-gyroid-Phase<sup>[61][42]</sup> (DG), double-diamond-Phase<sup>[38]</sup> (DD) und für die „plumber’s nightmare“ Phase<sup>[51]</sup> (DP), welche die Doppelnetzwerkphasen repräsentieren, nimmt die Volumenverteilung mit steigender Kettenlänge zu. Werden die Kettenlängen so groß, dass die Seitenketten der beiden sich durchdringenden Netzwerke aufeinander treffen, fällt der  $dV/dr$ -Wert auf 0. Die  $dV/dr$ -Kurve der kubischen Einzelnetzwerkstrukturen, single-gyroid (SG), single-diamond<sup>[23]</sup> (SD) und „single plumber’s“ nightmare<sup>[64]</sup> (SP) verhalten sich zunächst ähnlich der Doppelnetzwerkstrukturen. Bei der Abnahme der Kurven zeigt sich dann ein signifikanter Unterschied.



Die entsprechenden Kurven der kubischen Phasen mit nur einem Netzwerk erstrecken sich über einen weitaus größeren Kettenlängenbereich, d.h. es werden längere Ketten benötigt. Allgemein kann mit diesem Diagramm eine theoretische Phasenabfolge mit zunehmender Kettenlänge von DP nach DD, SP, DG, SD und SG vorausgesagt werden. Von ESCOBEDO wurde für Bolopolyphile mit verzweigten lateralen Ketten die Phasenfolge Col – SP – SD – DG mittels Moleküldynamik Simulationen vorausgesagt<sup>[66]</sup>, was jedoch nicht der experimentell gefundenen Phasenfolge Col – DG – SP (M. POPPE<sup>[51]</sup>) übereinstimmt.

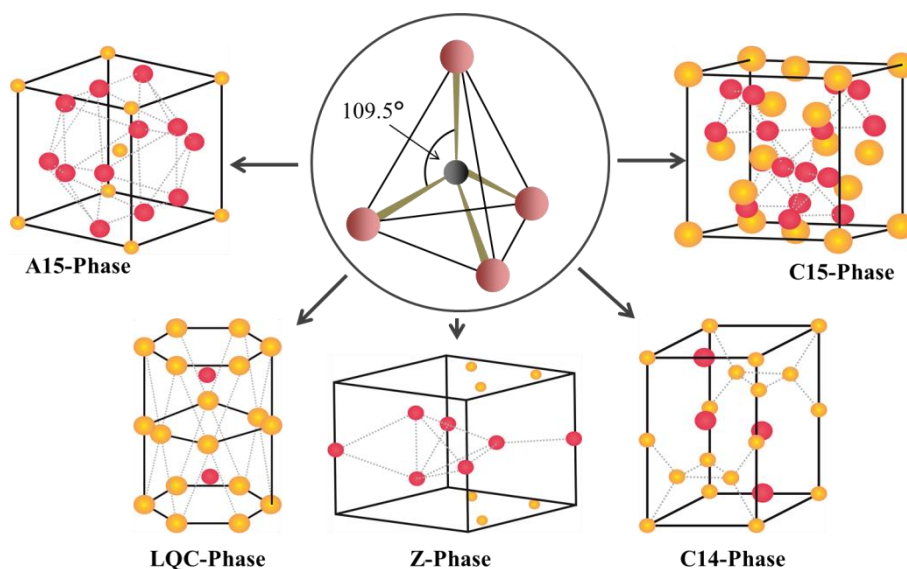


**Abbildung 9:** (a-c) kubische Doppelnetzwerkstrukturen mit eingezeichneter Minimalfläche (hellblau) und (d-f) kubische Einzelnetzwerkstrukturen; g) radiale Volumenverteilungskurven  $dV/dr$ , wobei  $V(r)$  der Veränderung des Kettenvolumens und  $dr$  der Veränderung der Kettenlänge entspricht (die Länge der Netzwerksegmente ist auf 1 normiert).<sup>[64]</sup>

Die single-gyroid-Phase (SG,  $I4_132$ <sup>[68],[69]</sup>) konnte aber bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Darüber hinaus kennt man in lyotropen Systemen und in Blockcopolymeren auch verzerrte Netzwerke mit nicht kubischen Strukturen. Ein Beispiel dafür ist die von MAHANTPAPPA et al. <sup>[70],[71]</sup> bei einem wässrigen Dicarboxylat-System beschriebene tetrakontinuierliche, drei-dimensional-hexagonale Netzwerkstruktur. Die Einheitszelle dieser 3D-Phase wird von drei identischen interpenetrierenden und nicht überschneidenden Netzwerken gebildet und kann mit einer  $P6_3/mcm$ -Symmetrie beschrieben werden<sup>[72],[73],[74]</sup>. Es stellt sich also auch die Frage, ob solche nicht-kubischen Netzwerkstrukturen von Bolopolyphilen ausgebildet werden können.

Bei genauerer Betrachtung kann man die  $Cub_{bi}$  Phasen (Bündelphasen) der Bolopolyphile auch als mizellare kubische Phasen ansehen, da die polaren Gruppen in sphärischen Aggregaten konzentriert sind. Solche Kugelpackungen führen oft zu den Frank-Kasper-Phasen<sup>[75]</sup> (FK-Phasen), deren Strukturen unter anderem von Metalllegierungen und anorganischen Kolloiden gebildet werden. In den FK-Phasen bilden die Grenzflächen Schäume aus Polyedern. In Abhängigkeit der Koordinationszahlen (CN), können sich verschiedenste Strukturen aufbauen. Wichtige Strukturen der FK-Phasen sind die A15-, C14-, C15-, Z- und Quasikristallinen-

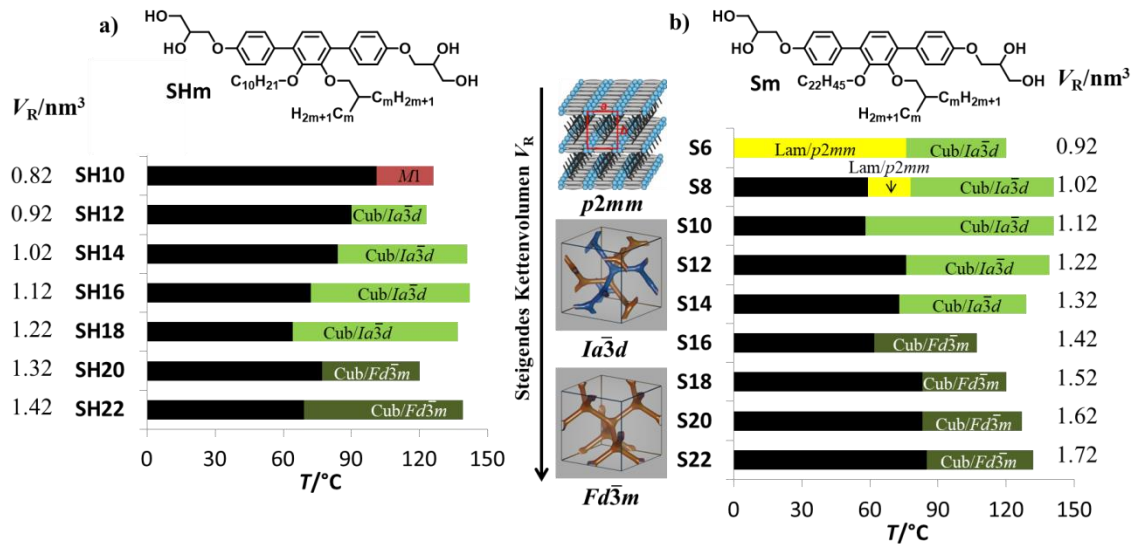
Phasen. Diese sind in Abbildung 10 dargestellt. Die ersten Frank-Kasper Phasen, welche auch bei flüssigkristallinen Systemen gefunden wurden, sind die kubische A15-Phase mit  $Pm\bar{3}n$ -Gitter<sup>[76],[77]</sup> und die dodecagonale quasikristalline Struktur. Diese wurden in der Literatur auch bei Dentrimeren und Blockcopolymeren beschrieben<sup>[78],[79],[80]</sup>. Die hexagonale C14-Phase ( $P6_3/mmc$ -Symmetrie) und die kubische C15-Phase ( $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie) wurden inzwischen auch bei lyotropen Systemen beobachtet<sup>[81]</sup>. Desweiterem wurde die Z-Phase ( $P6/mmm$ ) bei amphiphilen Molekülsystemen beschrieben<sup>[82]</sup>. Dies lässt erkennen, dass bereits eine breite Variation der FK-Phasen in weicher Materie gefunden wurde. Die Kombination von Kugelpackungen mit Netzwerken in den Cub<sub>bi</sub> Bündelphasen könnte zu weiteren möglichen Netzwerkstrukturen führen. Daraus ergab sich die Zielstellung neue LC Netzwerkphasen zu erzeugen.



**Abbildung 10:** Übersicht von diversen Frank-Kasper-Phasen (A15, LQC, Z, C14, C15), welche aus Tetraedern (Tetraederwinkel =  $109.5^\circ$ ) aufgebaut sind.

#### 1.4 Vorarbeiten und Zielstellung

Diese Arbeit wird in zwei Kapitel untergliedert, welche auf unterschiedlichen Erkenntnissen früherer Arbeiten aufbauen. Das erste Kapitel hat zum Ziel die „echte“ SG Phase mit nur einem Netzwerk je Elementarzelle zu erzeugen. Dazu werden neue Bolapolyphile mit mindestens zwei linearen oder verzweigten lateralen Ketten synthetisiert und untersucht. Diese Verbindungen werden hier als „polycatenare Bolapolyphile“ bezeichnet, wobei bei verzweigten Ketten die Anzahl der Zweige gezählt wird. Die in Abbildung 11 dargestellten Moleküle stellen also tricatenaire Bolapolyphile dar. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die polycatenaren Bolapolyphile von den klassischen polycatenaren Mesogenen dadurch unterscheiden, dass die Ketten lateral und nicht terminal angebracht sind. Zunächst wird die Reihe der tricatenaeren Bolapolyphile erweitert. Von S. POPPE<sup>[50]</sup> wurden tricatenaire *p*-Terphenyle mit konstanter linearer Docosyl-Alkylkette (**Sm**, Abb. 11b) und in meiner Masterarbeit tricatenaire Bolapolyphile mit konstanter Decyl-Alkylkette (**SHm**, Abb. 11a) unter Variation der verzweigten Kette synthetisiert und untersucht. Wie bereits für T- und  $\pi$ -förmige Bolapolyphile beschrieben, sind auch diese tricatenaeren Bolapolyphile in der Lage kubische Netzwerkstrukturen zu bilden.<sup>[40],[38],[83],[84]</sup>



**Abbildung 11:** Allgemeine Strukturformel, Phasensequenz und LC-Strukturen<sup>[85]</sup> a) der von HAUCHE synthetisierten tricatären Bolapolyphile **SHm** unter Konstanzhaltung der linearen Decyl-Kette und b) der von S. POPPE synthetisierten Bolapolyphile **Sm** unter Konstanzhaltung der linearen Docosyl-Kette - unter Variation der verzweigten Alkylkette.

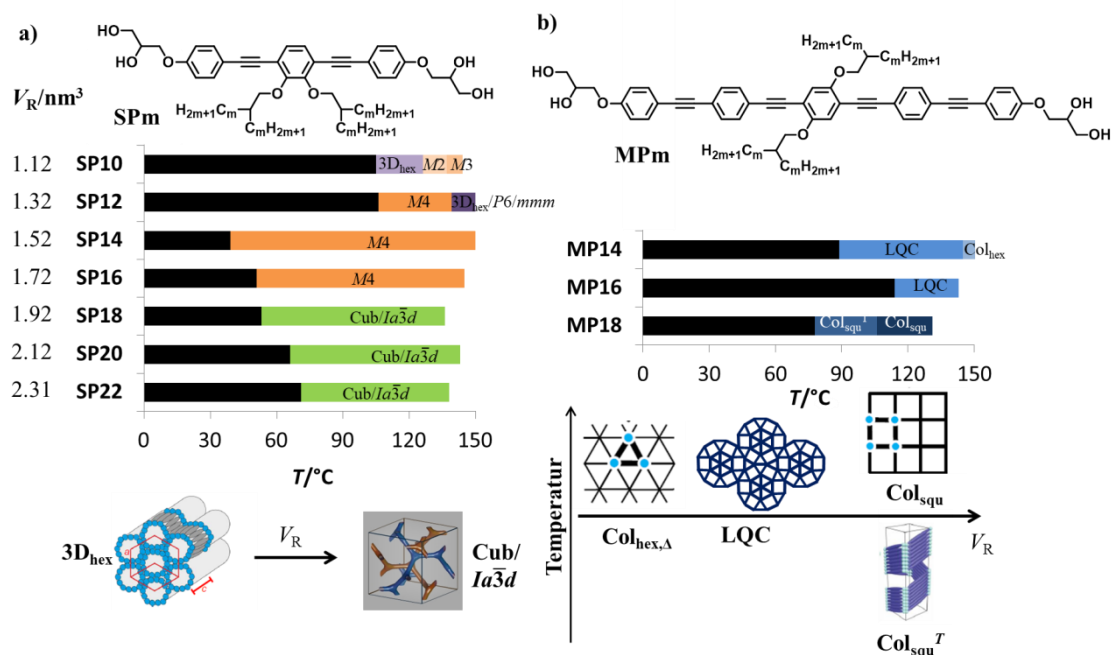
Dabei haben die Länge der linearen und der verzweigten lateralen Alkylketten ( $m$ ) einen signifikanten Einfluss auf die LC-Phasenbildung der Terphenyle. Mit einer  $n$ -Decylkette (**SHm**,  $V_R < 0.91 \text{ nm}^3$ ) konnten komplexe Mesophasen noch unbekannter Struktur beobachtet werden ( $Mn$ ). Hier ergab sich die Frage, ob strukturell verschiedene Verbindungen zur Aufklärung dieser unbekannt Phasen beitragen können.

Ab einem Kettenvolumen von  $V_R = 0.91 \text{ nm}^3$  konnte eine Doppelnetzwerkstruktur mit  $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe<sup>[42]</sup> ausgebildet werden, welche sich bei hohen Volumina von  $V_R = 1.30 \text{ nm}^3$  in eine diamantanaloge Einzelnetzwerkstruktur mit  $Fd\bar{3}m$ -Gitter<sup>[37]</sup> umorganisiert. Dieses Verhalten ist vergleichbar zu den tricatären Polyphile (**Sm**) von S. POPPE (Abb. 11b), wobei die unbekannt Strukturen durch eine korrelierte Schichtstruktur, welche in Konkurrenz mit der Doppelgyroid-Struktur steht, ersetzt werden.

Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war es die single-gyroid-Phase, welche für ein Kettenvolumen von  $V_R > 1.7 \text{ nm}^3$  erwartet wird, in einem selbstassemblierenden molekularen System zu erzeugen. Dazu werden neue tricatäre Bolapolyphile synthetisiert, wobei das Kettenvolumen durch die lineare, aber auch durch die verzweigte, Alkylkette variiert werden sollte. Zudem wurde ein tetracatenares Bolapolyphil mit unsymmetrischen Ketten synthetisiert um den Einfluss der Symmetrie zu prüfen.

Im zweiten Kapitel wird weiter auf den von S. POPPE<sup>[50]</sup> beschriebenen tetracatenären Terphenyl- und Bistolanderivaten aufgebaut. Die  $\pi$ -förmigen Terphenylstrukturen mit verzweigten Alkylketten zeigen eine bevorzugte Ausbildung dreidimensionaler Strukturen mit  $P6/mmm$ - und  $R\bar{3}m$ -Symmetrie. Die Bistol-an-basierenden Bolapolyphile zeigen im Vergleich zu den Terphenyl-Strukturen ein noch komplexeres Mesophasenverhalten (Abb. 12a).

Die Verbindung **SP10**  $\rightarrow$  **SP16** zeigen eine Sequenz von noch nicht aufgeklärten Strukturen. Ab einer Alkylkettenlänge von  $-C_{18}H_{37}$  (Verbindung **SP18**) wird die kubische Doppelgyroid-Struktur ausgebildet.



**Abbildung 12:** Allgemeine Strukturformel, Phasensequenz und LC-Strukturen a) der von S POPPE synthetisierten tetracatenaren Bolapolyphile **SPm** und b) der von M Poppe synthetisierten X-förmigen Bolapolyphile **MPm** - mit kontinuierlich verlängerten lateralen verzweigten Alkylketten.

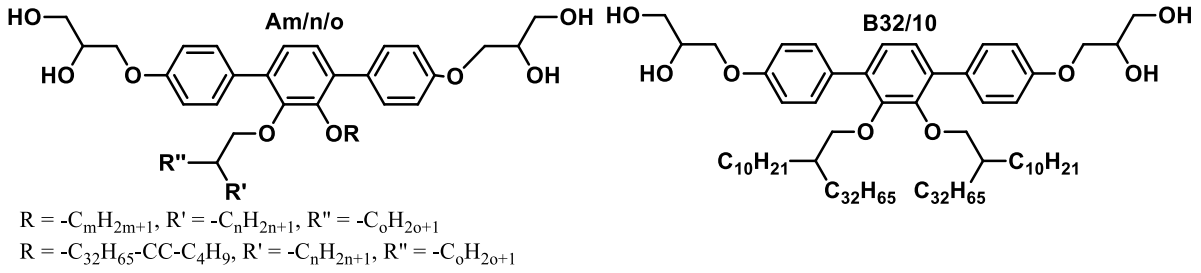
Eine weitere Verlängerung des  $\pi$ -konjugierten Aromatengerüsts wurde bei X-förmigen Oligo(phenylethynyl)-Derivaten **MPm** (Abb. 12b), welche durch zwei gegenüberliegende lateral gebundene Ketten charakterisiert sind, von M. POPPE<sup>[51],[86],[41],[87],[88]</sup> untersucht<sup>[89],[90],[91]</sup>. Dabei wurden in Abhängigkeit von der chemischen Natur der Ketten (alkylierte, semiperfluorierte, silylierte) und der Kettenlänge verschiedenste Wabenstrukturen gefunden, welche periodische Dreieck<sup>[44]</sup> und Viereck<sup>[92]</sup> Parkettierungen oder Mischparkettierungen ausbilden. Des Weiteren wird eine quasiperiodische dodecagonale LQC-Phase als Übergangsstruktur zwischen den Drei- und Viereckparkettierungen vermutet<sup>[93]</sup>.

Im zweiten Teil meiner Arbeit soll der Einfluss der weiteren Volumenvergrößerung der flexiblen lateralen Ketten durch Einbau zusätzlicher lateraler Ketten in peripheren Positionen untersucht werden. Ziele sind dabei (I) weiter nach der SG-Phase zu suchen, (II) die Möglichkeit der Ausbildungen von neuen LC-Frank-Kasper Phasen und Netzwerkstrukturen zu prüfen und eventuell neue komplexe Parkettierungsmuster zu finden. Die Ergebnisse sollen auch zum Verständnis der unbekannt Phasen bereits existierender Verbindungen beitragen.

Um die Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernstrukturen zu modifizieren, sollen zudem am Zentrum anliegende Benzole perfluoriert werden. Letztlich sollen auch X-förmige OPE's synthetisiert werden, um einen umfangreichen Eindruck über den Einfluss der zusätzlich angebrachten peripheren Alkylketten zu erlangen. Dafür soll das thermotrope LC-Phasenverhalten der synthetisierten Moleküle untersucht werden. Dieses Konzept soll einen Beitrag leisten, die Ausbildung von komplexen Netzwerkstrukturen bolapolyphiler Systeme zu verstehen und den Einfluss von peripheren Alkylketten auf das Mesophasenverhalten zu klären. Die Dafür synthetisierten Verbindungsklassen sind im Schema 1 dargestellt.

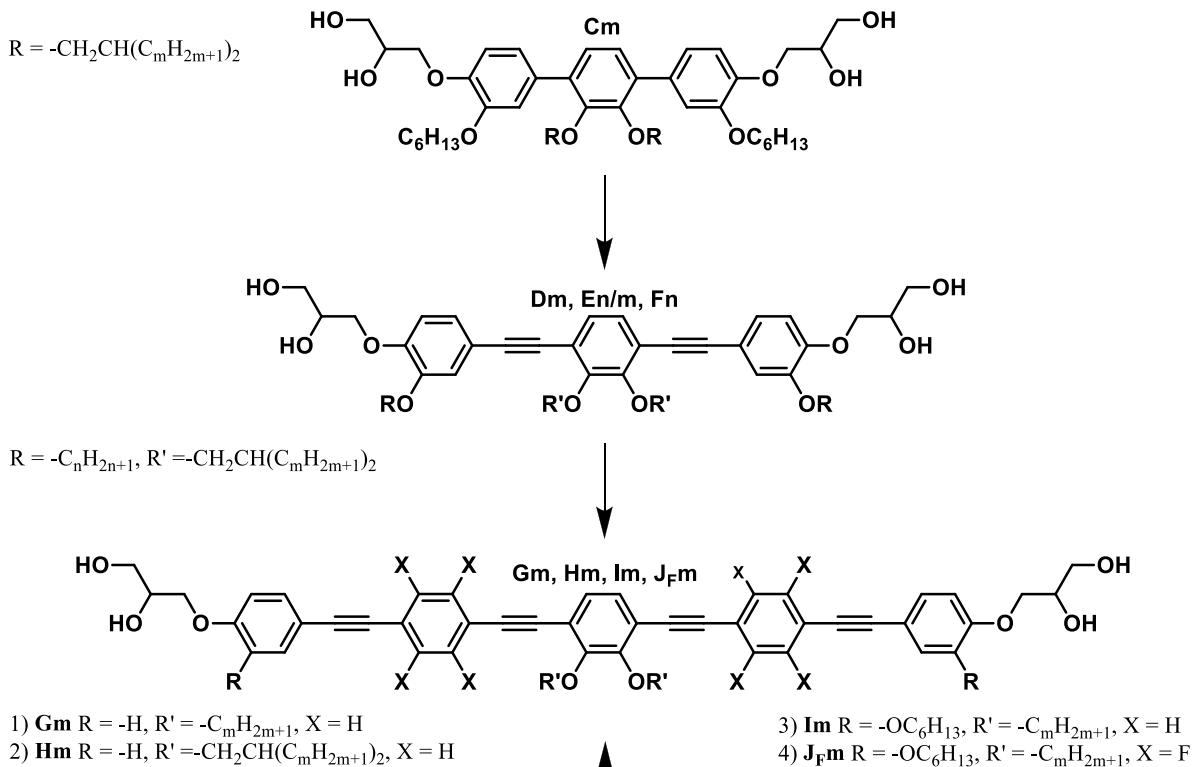
**Kapitel I - Single Gyroid?**

Effekte des Kettenvolumens und dessen Verteilung.



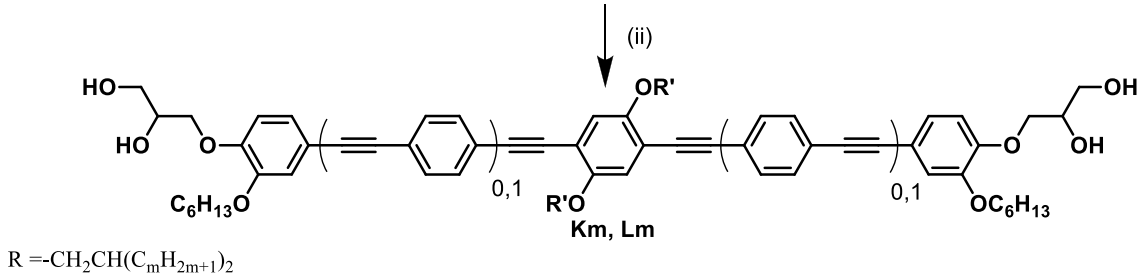
**Kapitel II - neue 2D, 3D Netzwerke und Kugelpackungen ?**

Effekte peripherer lateraler Ketten und der Länge der Kernstruktur.



**Kapitel III - neue 2D, 3D Netzwerke und Kugelpackungen?**

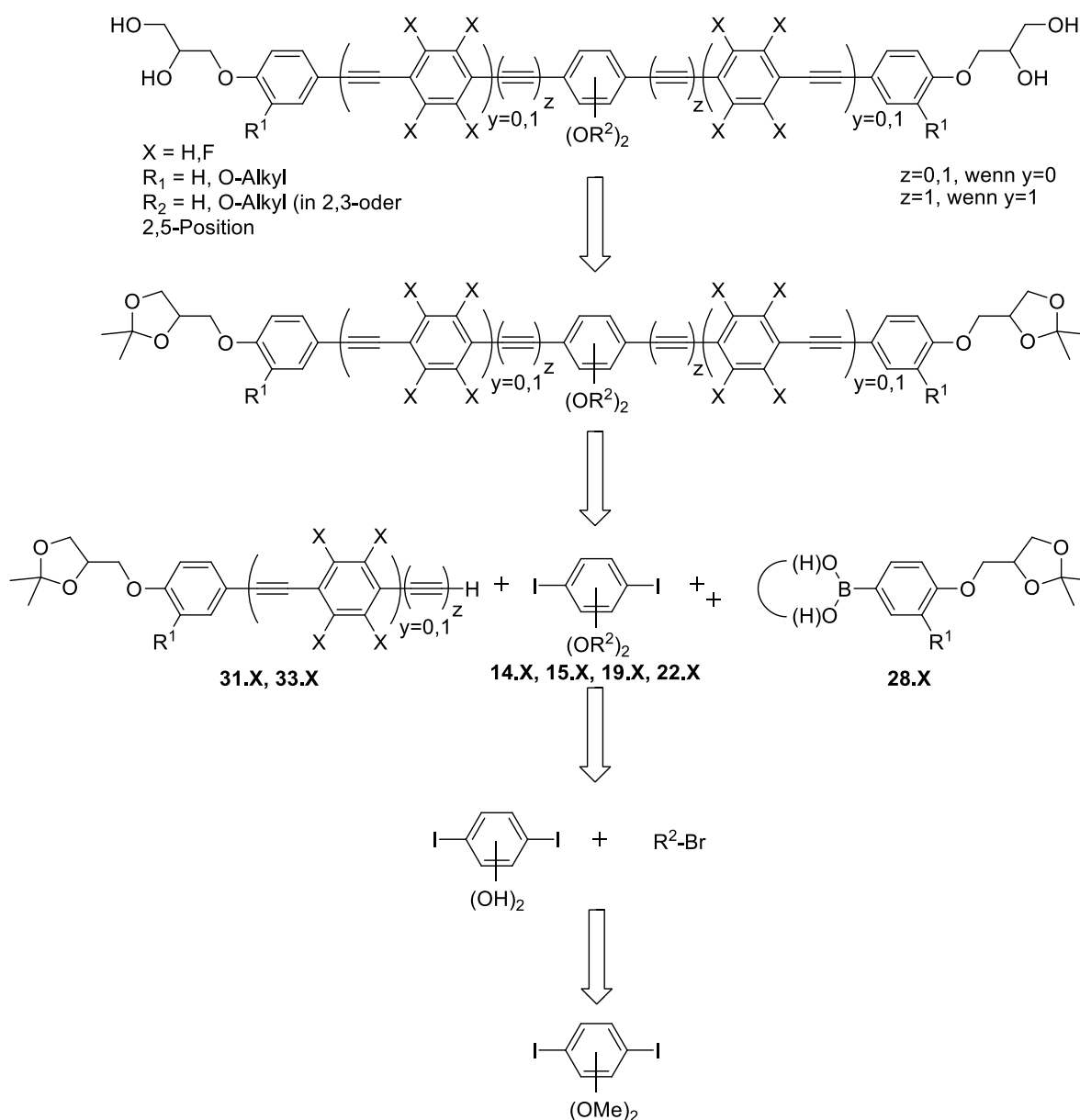
Effekte der Perfluorierung am Kern anliegender Benzole (i) und Kettenverteilung (ii).



**Schema 1:** Übersicht der in Rahmen dieser Arbeit synthetisierten bolapolyphilen Strukturvielfalt.

## 2 SYNTHESE

Voraussetzung für die Selbstassemblierung und supramolekulare Strukturbildung sind effiziente und selektive Synthesestrategien zu den molekularen Bausteinen (Tektone). Dazu soll eine Bibliothek definiert strukturell variiertes Bolapolyphile synthetisiert werden. Die Zielverbindungen besitzen verschiedene lineare konjugierte polyaromatische Strukturen, wie (*p*-Terphenyl, 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol („Bistolane“) und 1,4-Bis(4-(phenylethynyl)phenylethynyl)benzol („Oligo(phenylethynylen“) = OPE) mit einer zentralen Catechol- oder Hydrochinon-Einheit. An diesen sind lineare oder verzweigte Alkylketten unterschiedlicher Länge angeknüpft. An den Enden der polyaromatischen Kernstrukturen sind polare Glycerolgruppen angeknüpft (Schema 1). Zur Darstellung dieser verschiedenen Molekülstrukturen wurde eine Synthesestrategie entwickelt, welche auf universell einsetzbaren Bausteinen beruht, welche es erlaubte zahlreiche Modifikationen der Struktur in kurzer Zeit zu realisieren (Schema 2).



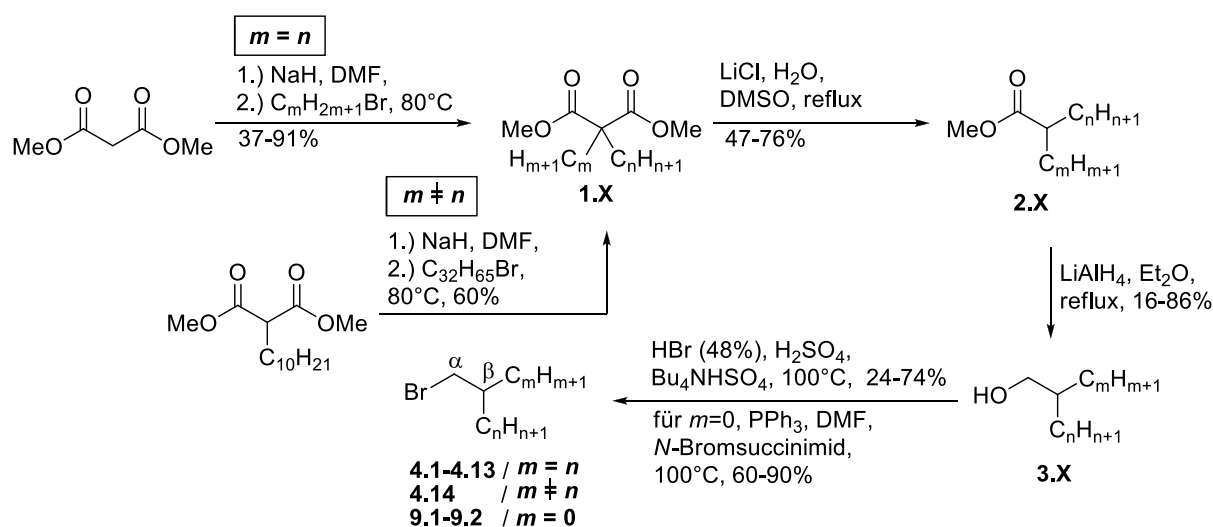
**Schema 2:** Allgemeines Schema (Retrosyntheseschema) zur Darstellung der polycatenaren Bolapolyphile.

Diese Grundbausteine sind zum einen die disubstituierten 1,4-Diiodbenzole (14,15,19,22) und die peripheren Einheiten, bestehend aus geschützten Glycerolelement und einer zu Kreuzkupplung befähigten funktionellen Gruppe, namentlich Ethinyl (31,33) und Boronsäuren, bzw. deren cyclische Ester (28), deren Synthesen im Folgenden beschrieben werden.

## 2.1 Synthese der disubstituierten 1,4-Diiodbenzole

### 2.1.1 Synthese der Alkylbromide 4.X und 9.1-9.3.

Die Darstellung der verzweigten Alkylbromide<sup>[94]</sup> (Schema 3) mit identischer Länge der beiden Zweige erfolgte ausgehend vom Malonsäuredimethylester, welcher in einer Malonester-synthese zum dialkylierten Malonester **1.2-1.15** umgesetzt wird<sup>[95]</sup>. Durch eine folgende KRAPCHO-Dealkoxycarbonylierung<sup>[96]</sup> mit Lithiumchlorid in Dimethylsulfoxid wurde der Malonester unter Fragmentierung und unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu den  $\alpha$ -verzweigten Carbonsäuremethylestern **2.X** umgesetzt. Die Ester wurden anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden primären Alkoholen **3.X** reduziert<sup>[87]</sup>. Die  $\beta$ -verzweigten Alkylbromide **4.X** konnten durch Umsetzung der Alkohole mit wässriger Bromwasserstoffsäure<sup>[97]</sup> erhalten werden. Dabei wurde Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator eingesetzt um die Ausbeuten zu verbessern.



**Schema 3:** Synthese von verzweigten und linearen Alkylbromiden.

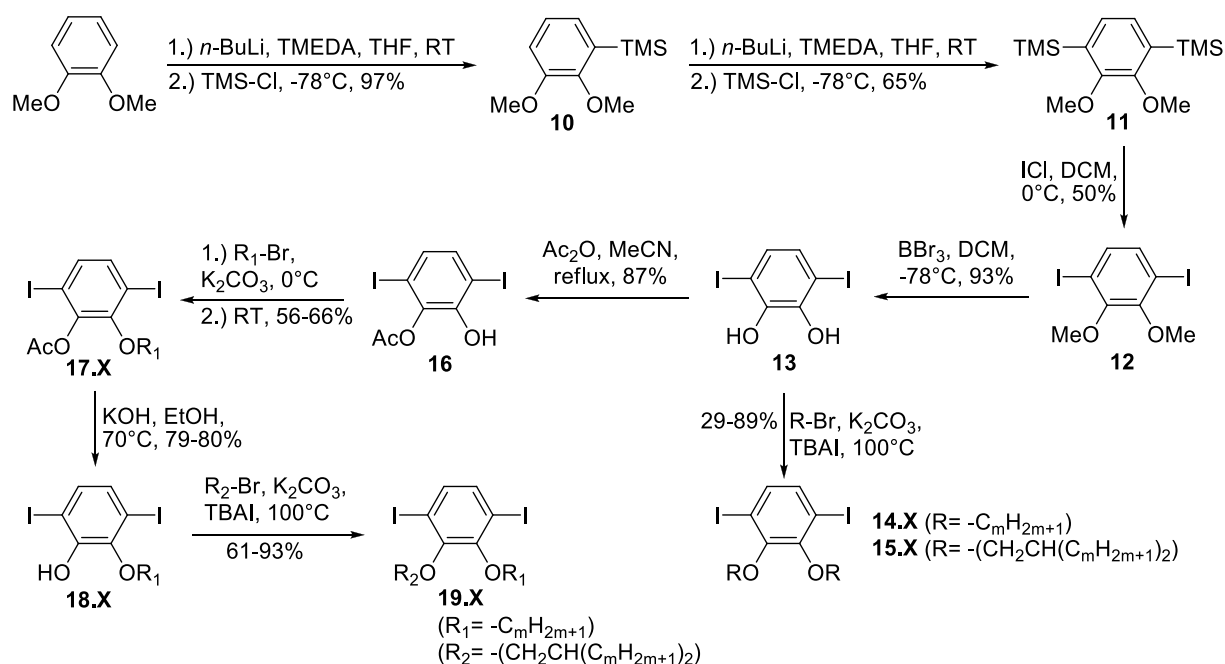
Analog wurde das „unsymmetrisch“  $\beta$ -verzweigte Alkylbromid **4.14** ausgehend vom kommerziell erhältlichen *n*-Decylmalonsäuredimethylester durch Deprotonierung und Alkylierung mit *n*-Dotriacontanyl bromid synthetisiert. Der Syntheseweg ist dabei analog zu den symmetrisch verzweigten Alkylbromiden.

Der kommerziell erworbenen lineare Alkohol *n*-Triacontan-1-ol und das synthetisierte 5-*n*-Octatriacontyn-1-ol<sup>[74],[90],[98]</sup> (s. Anhang 9.1.5 Verb. **5-8**) wurden einer APPEL-Reaktion mit Triphenylphosphan und *N*-Bromsuccinimid unterzogen, um die linearen Alkylbromide **9.1-9.2** zu erhalten<sup>[84]</sup>.

### 2.1.2 Synthese der 3,6-Diiodcatecholdiether 14.X, 15.X und 19.X

Die Darstellung der 3,6-Diiodcatecholdiether **14.X** und **15.X** (Schema 4) erfolgte ausgehend von Veratrol, welches zunächst mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und Tetramethylethylendiamin

(TMEDA) bei Raumtemperatur einfach lithiiert wurde<sup>[99]</sup>. Anschließend wurde der lithiierten Spezies bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Trimethylsilylchlorid versetzt, wodurch (2,3-Dimethoxyphenyl)-trimethylsilan **10** erhalten wurde. Durch Wiederholung dieser Reaktionssequenz konnte 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol **11** synthetisiert werden. Anschließend wurde ein Silyl-Iod-Austausch mit Iodmonochlorid durchgeführt, wodurch das Diiodid **12** erhalten werden konnte<sup>[99]</sup>. Durch Spaltung der Methoxy-Gruppen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Bortribromid konnte 3,6-Diiodcatechol **13** isoliert werden<sup>[100]</sup>. Letztlich erfolgt eine WILLIAMSON-Veretherung<sup>[101]</sup> der Verbindung **13** mit den entsprechenden linearen oder verzweigten Alkylbromiden zu den 1,2-dialkylierten 3,6-Diiodcatecholen **14.X** und **15.X**. Damit Verbindungen mit zwei verschiedenen lateralen Alkylketten erhalten werden konnten, musste zunächst eine der Hydroxylgruppen der Verbindung **13** mit einer Acetylschutzgruppe geschützt werden<sup>[102]</sup>. Dazu wurde die Verbindung **13** mit Essigsäureanhydrid (1 eq) in Acetonitril verestert um das einfach acetylierte Catechol **16** zu erhalten. Um die Acetylschutzgruppe bei der Veretherung nicht zu spalten, muss die Reaktion unter milden Bedingungen, d.h. ohne Phasentransferkatalysator und bei Raumtemperatur, durchgeführt werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten die monoalkylierten und noch Acetyl-geschützten Catechole **17.X** erhalten werden<sup>[102]</sup>. Nach vollständiger Entfernung des eingesetzten Alkylbromides konnte die Acetylschutzgruppe unter basischen Bedingungen mit Kaliumhydroxid in Ethanol gespalten und die monoalkylierten Catechole **18.X** in einer anschließenden Veretherung zu den unsymmetrisch alkylierten Catecholdiethern **19.X** umgesetzt werden<sup>[103]</sup>.

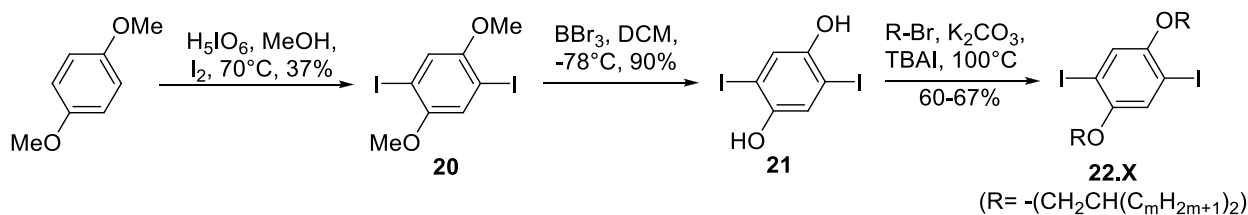


**Schema 4:** Darstellung der 3,6-Diiod-Catecholdiether **14.X**, **15.X** und **19.X**.

### 2.1.3 Synthese der 2,5-Diiodhydrochinondiether **22.X**.

Zur Synthese der Hydrochinon-basierten Zentraleinheiten **22.X** wurde 1,4-Dimethoxybenzol durch Umsetzung mit Periodsäure und elementarem Iod direkt an den Positionen 2 und 5 zum 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzol **20** iodiert<sup>[104]</sup>. Die weitere Syntheseabfolge wurde analog der Catechol-Derivate durchgeführt (Schema 5).





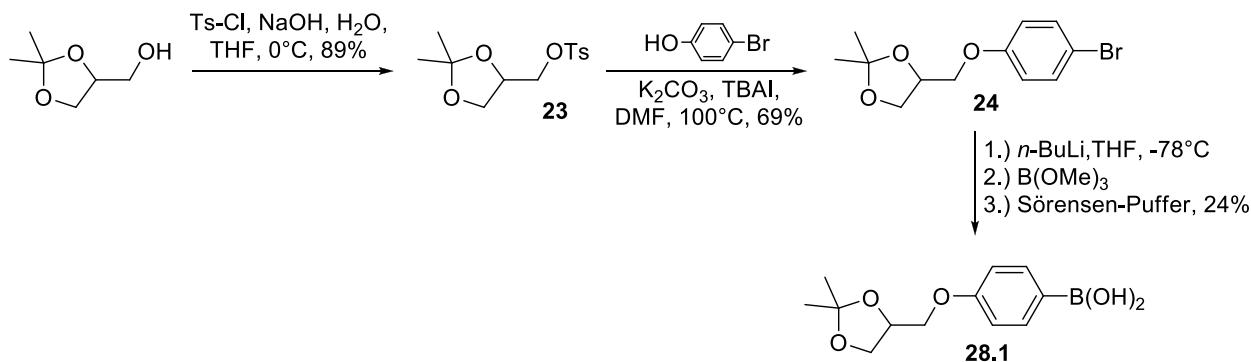
**Schema 5:** Synthese der 2,5-Diiod-Hydrochinondiether **22.X**.

Die so erhaltenen alkylierten 1,4-Diiodbenzole wurden anschließend in SUZUKI-Kupplungen mit den Arylboronsäuren **28.1** oder den Arylboronat **28.2** oder in SONOGASHIRA-Kupplungen mit den Arylacetylenen **31.X** und **33.X** umgesetzt.

## 2.2 Synthese der peripheren Einheiten

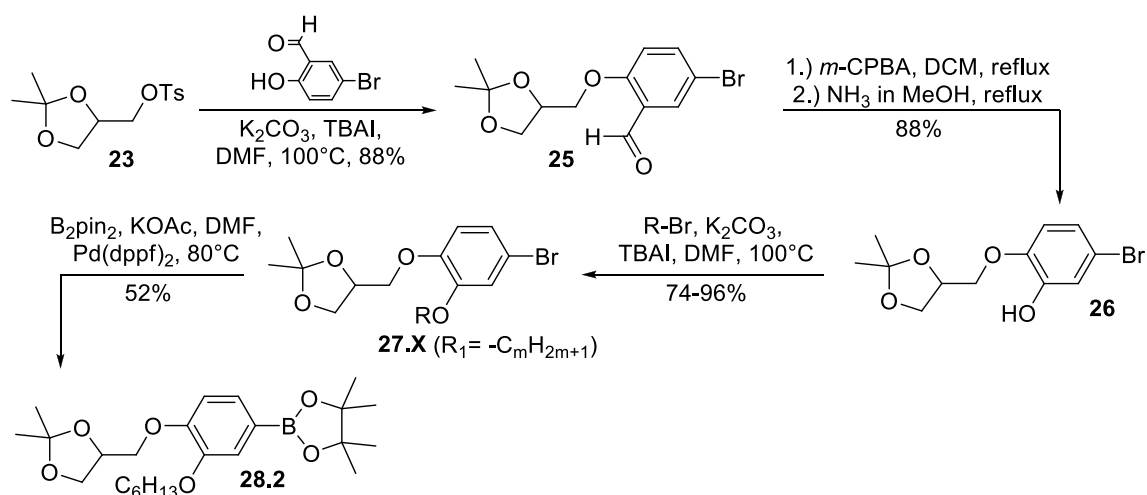
### 2.2.1 1,2-O-Isopropylidenglycerol substituierten Bromaromaten und Phenylboronsäuren **28.X**

Den Ausgangspunkt zur Synthese der Arylboronsäure bzw. deren Ester (Schema 6) ist (*rac*)-1,2-Isopropylidenglycerol (Solketal). Dieses wurde mit Natriumhydroxid in einem THF/Wasser-Gemisch deprotoniert und anschließend mit Tosylchlorid umgesetzt<sup>[105]</sup>. Das erhaltene Tosylat **23** wird anschließend mit *p*-Bromphenol verethert, wodurch das Arylbromid **24** erhalten wurde. In einem nachfolgend stattfindenden Halogen-Metall-Austausch mit *n*-BuLi wird die entsprechende lithiierte Spezies gebildet. Nach der folgenden Addition von Trimethylborat und anschließender Hydrolyse mit einer Sorenson-Pufferlösung (pH=5.5) konnte, unter Beibehaltung der Isopropylidenschutzgruppe, die Boronsäure **28.1** isoliert werden<sup>[106]</sup>.



**Schema 6:** Darstellung der Phenylboronsäure **28.1**.

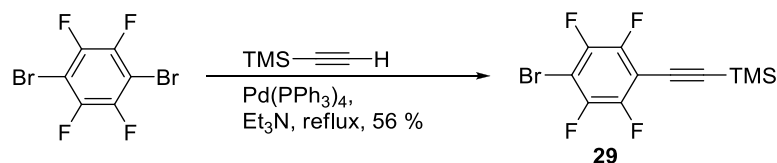
Zur Einführung einer Alkylkette in der Peripherie (Verb. **28.2**, **30.2-30.5**) musste das Tosylat **23** zunächst mit 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd verethert und anschließend einer Baeyer-Villiger Oxidation<sup>[107]</sup> unterzogen werden (Schema 7). Als Oxidationsmittel wurde dabei *m*-Chlorperbenzoesäure verwendet. Bei der Baeyer-Villiger Oxidation wird der Aldehyd **25** zunächst unter Sauerstoffinsertion und Umlagerung zum Formiat des Phenols **26** oxidiert. Nach anschließender Verseifung der Formylgruppe mit einer methanolischen Ammoniaklösung wurde das Phenol **26** erhalten. Des Weiteren konnte das Phenol in einer Ethersynthese mit dem entsprechenden *n*-Alkylbromiden zu den alkylierten Arylbromiden **27.X** umgesetzt werden. Der Boronsäureester **28.2** konnte nach einer MIYAJIMA Borylierung der Arylbromide **27.X** isoliert werden<sup>[108]</sup>.



**Schema 7:** Darstellung von den alkoxylierten Arylbromiden **27.X** und dem Boronsäureester **28.2**.

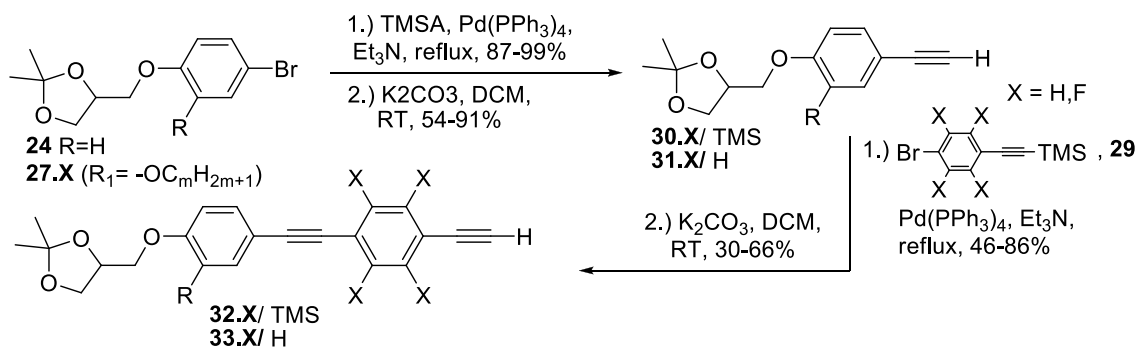
### 2.2.2 Synthese der Arylacetylene für SONOGASHIRA-Kupplungen **31.X** und **33.X**

Zur Darstellung der Tolane **33.X** mit einem perfluorierten Aromaten, musste zunächst das Arylbromid **29** synthetisiert werden (Schema 8). Dazu wurde 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (1 eq) mit Trimethylsilylacetylen (0.9 eq) in einer SONOGASHIRA C-C-Bindungsknüpfungsreaktion<sup>[109]</sup> miteinander umgesetzt. Als Base wurde Triethylamin verwendet, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungierte. Als Katalysator wurden Tetraakis(triphenylphosphan)-palladium(0) und Kupfer(I)-iodid verwendet.



**Schema 8:** Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-bromphenylethynyl)trimethylsilan **29**.

Die Verbindungen **24** und **27.X** wurden ebenfalls einer SONOGASHIRA-Kreuzkupplung<sup>[109]</sup> mit Trimethylsilylacetylen in Triethylamin unterworfen, wobei das gleiche Katalysatorsystem verwendet wurden. Die Desilylierung erfolgte mit Kaliumcarbonat in einem Ethanol/Wassergemisch, wodurch die entsprechenden Acetylene **31.X** erhalten wurden<sup>[110]</sup>. Im nächsten Schritt wurde erneut eine SONOGASHIRA-Kupplung mit dem Arylbromid **29** oder mit dem kommerziell erworbenen (4-Bromphenylethynyl)trimethylsilan durchgeführt und nach Silylgruppenabspaltung, die Acetylene **33.X** erhalten (Schema 9).



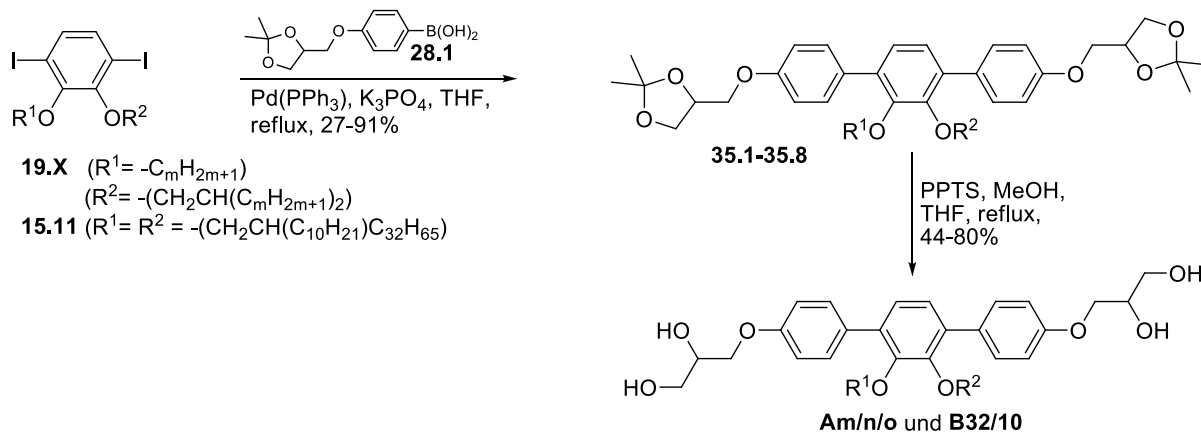
**Schema 9:** Syntheseweg zur Darstellung der Arylacetylene **31.X** und **33.X**.

### 2.3 Synthese der polycatenaren Bolapolyphil

Zur Darstellung der polycatenaren Bolapolyphile wurden die Diiodbenzole **14.X**, **15.X** und **19.X** mit der Boronsäure **28.1** oder dem Boronat **28.2** bzw. mit den Arylacetylenen **31.X** und **33.X** in Pd<sup>0</sup>-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen nach SUZUKI<sup>[111]</sup> bzw. SONOGASHIRA verknüpft. Im letzten Schritt wurden die Acetonide entschützt um die terminalen Glycerol-Gruppen zu erhalten (Schemata 10-16). Im Folgenden wird die Synthese der einzelnen Substanzklassen beschrieben.

#### 2.3.1 2',3'-Dialkylierte catecholbasierte *p*-Terphenyle *Am/n/o* und *B32/10*

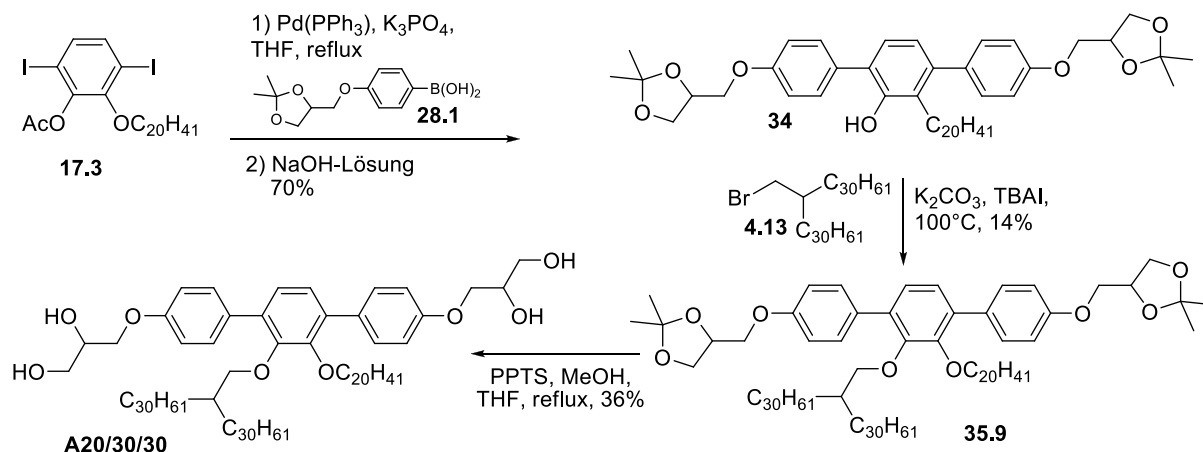
Die Synthese der tricatenaeren Bolapolyphile *Am/n/o* erfolgte durch eine SUZUKI-Kreuzkupplung zwischen den Diiodarenen **19.X** oder **15.11** mit der Boronsäure **28.1** in einer Tetrahydrofuran/Kaliumphosphat-Lösung, unter Zusatz von Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) als Katalysator (Schema 10). Die gebildeten Acetonide **35.1-35.8** wurden mit Pyridin-*p*-toluolsulfonat (PPTS) in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch entschützt um die Zielverbindungen *Am/n/o* und *B32/10* zu isolieren<sup>[112]</sup>.



**Schema 10:** Darstellung der *p*-terphenylbasierten tricatenaeren Bolapolyphile *Am/n/o* und des *p*-terphenylbasierten tetracatenaren Bolapolyphils **B32/10**.

Aufgrund der geringen Verfügbarkeit des 1-Brom-2-*n*-triacontyl-*n*-dotriacontan **4.13** musste für die Verbindung **A20/30/30** der Syntheseweg so modifiziert werden (Schema 11), dass das Alkylbromid **4.13** in einem möglichst späten Reaktionsschritt mit dem zuvor aufgebauten Terphenyl-2'-ol **34** verethert werden konnte. Dazu wurde das Diiodaren **17.3** in einer Suzuki-Kupplung mit der Boronsäure **28.1** umgesetzt und anschließend durch Zugabe einer wässrigen NaOH-Lösung deacetyliert. Nach der WILLIAMSON-Veretherung des Phenols **34** mit dem

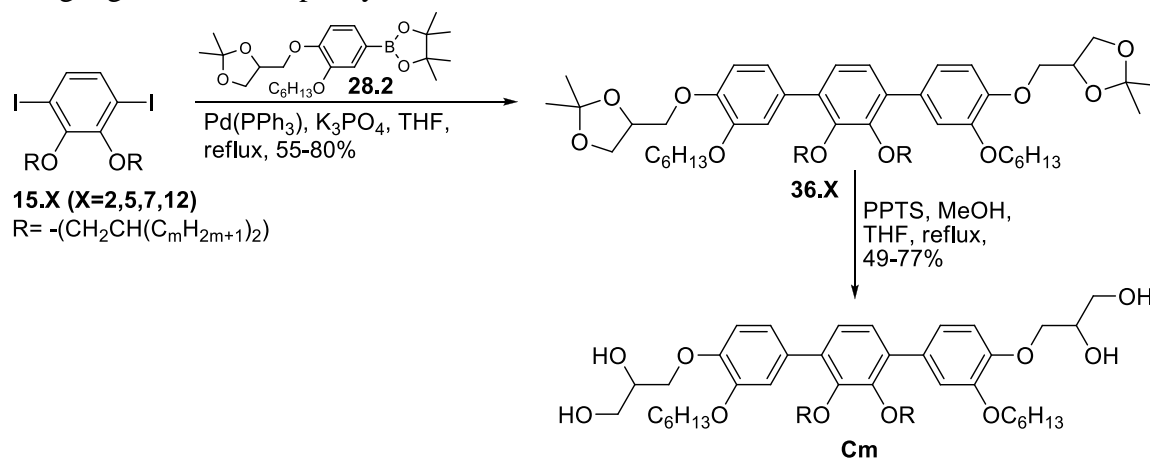
verzweigten Alkylbromid **4.13**, sowie der Entfernung der Acetonid-Gruppen mit PPTS, konnte das tricatenaire Bolapolyphil **B32/10** isoliert werden.



Schema 11: Darstellung des tricatenaeren Bolapolyphils **A20/30/30**.

### 2.3.2 *p*-Terphenylderivate **Cm**

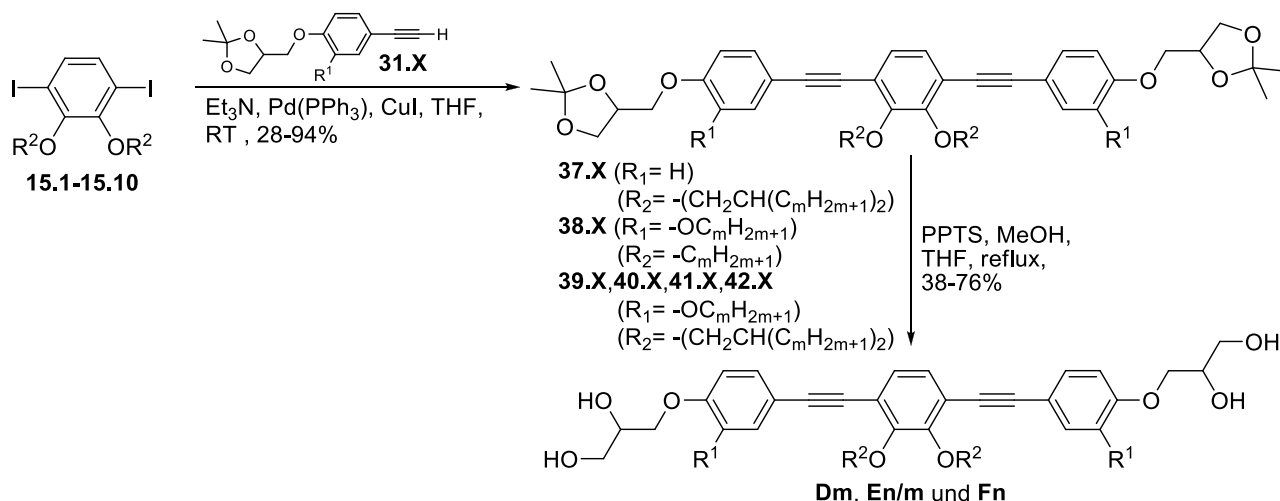
Für die Synthese der *p*-Terphenyle **Cm** mit zentralen sowie peripheren Alkylketten wurden die Catecholderivate **15.X** (X=2,5,7,12) mit dem Boronsäureester **28.2** in einer Pd<sup>0</sup>-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktion nach SUZUKI umgesetzt um die Acetonide **36.X** zu erhalten (Schema 12). Diese wurden mit PPTS in einer MeOH/THF-Mischung unter milden Bedingungen zu den Terphenylen **Cm** entschützt.



Schema 12: Darstellung der *p*-terphenylbasierten hexacatenaren Bolapolyphile **Cm**.

### 2.3.3 Catecholbasierte Bistolanderivate **Dm**, **En/m** und **Fn**

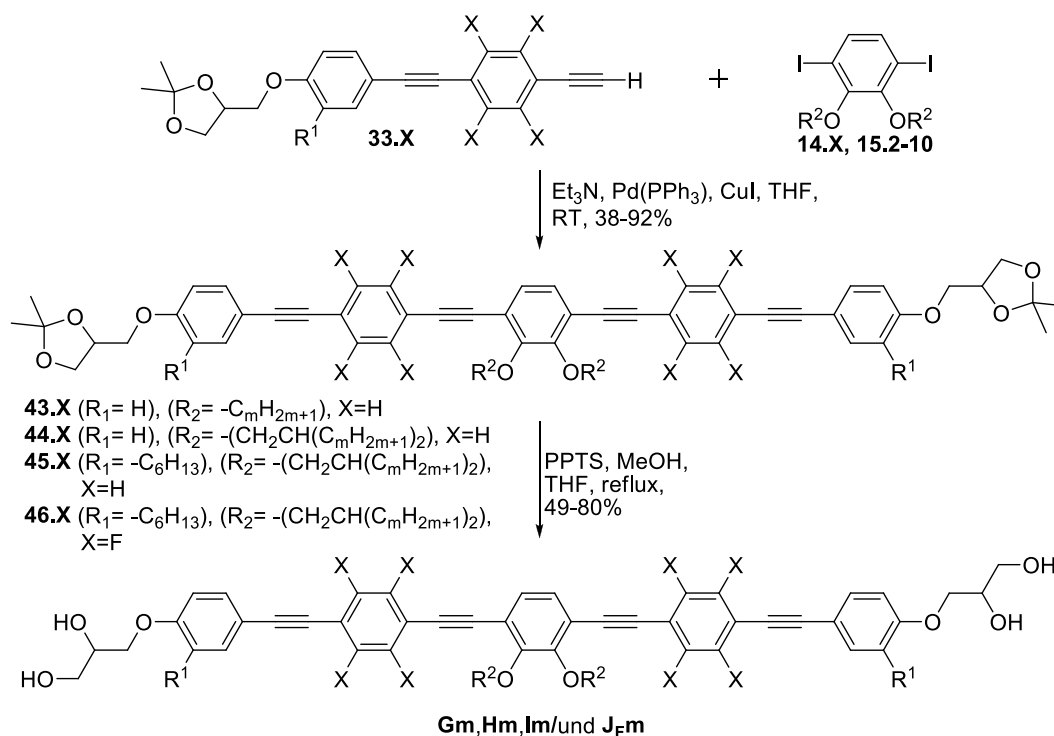
Die Darstellung der tetra- und hexacatenaren Bolapolyphile **Dm**, **En/m** und **Fn** mit einer Bistolane-Grundstruktur ist in Schema 13 gezeigt. In einer Kreuzkupplungsreaktion nach SONO-GASHIRA werden die Catecholderivate **15.1-15.10** und **14.5** mit den entsprechenden Ethinylarenen **31.X** verknüpft. Die synthetisierten Acetonide **37.X-42.X** wurden anschließend mit PPTS in einem MeOH/THF-Gemisch entschützt und die Bistolane **Dm**, **En/m** und **Fn** isoliert.



**Schema 13:** Darstellung der tetra- und hexacatenaren Bistolane **Dm**, **En/m** und **Fn**.

### 2.3.4 Catecholbasierte Oligophenylethylene **Gm**, **Hm**, **Im** und **J<sub>Fm</sub>**

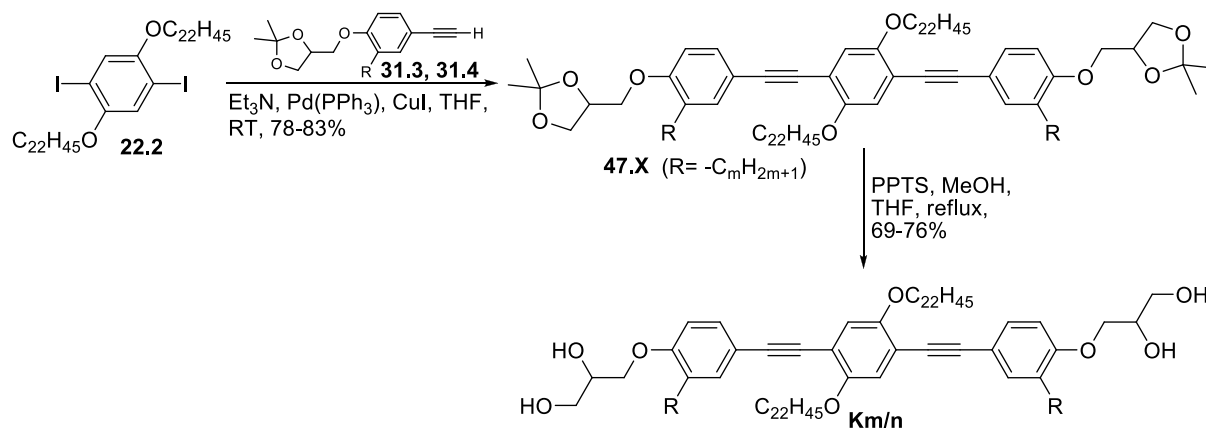
Die Synthese der Oligophenylethynylene (OPE's) ist im Schema 14 dargestellt. Ausgehend von den 3,6-Diodcatecholen **14.X** und **15.2-10** wurde eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktion mit den Ethynyltolanen **33.X** durchgeführt. Die Acetonidschutzgruppen wurden wieder mit PPTS in MeOH/THF abgespalten.



**Schema 14:** Darstellung der polycatenaren Bolopolyphile **Gm**, **Hm**, **Im** und der kernfluorierten hexacatenaren Bolopolyphile **J<sub>Fm</sub>**.

### 2.3.5 Hydrochinonbasierte Bistolanderivate **Km/n**

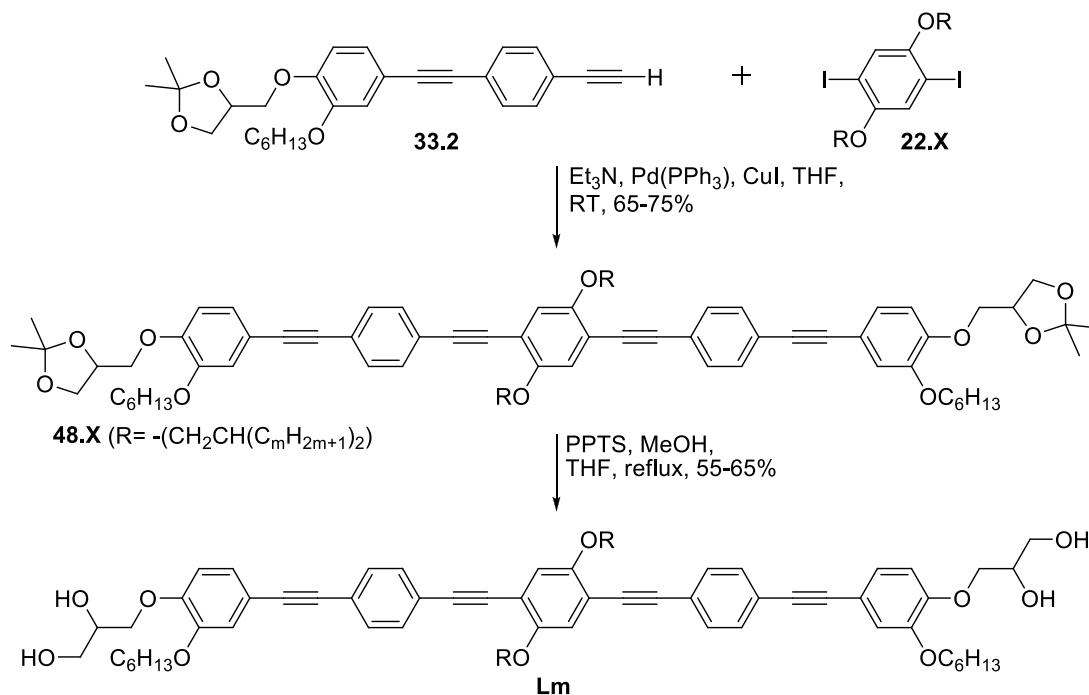
Zur Darstellung der Verbindungen **Km/n** wurden in einer C-C-Knüpfungsreaktion nach SONOGASHIRA das Hydrochinonderivat **22.2** mit den Acetylenarenen **31.3** oder **31.4** gekuppelt und anschließend entschützt (Schema 15).



**Schema 15:** Darstellung der X-förmigen Bolapolyphile **Km/n**.

### 2.3.6 Hydrochinonbasierte Oligophenylethylene **Lm**

Die Darstellung der hexacatenaren X-förmigen Bolapolyphile **Lm** erfolgte wie im Schema 16 auf analogen Weg durch eine Pd<sup>0</sup>-katalysierte Kupplungsreaktion nach SONOGASHIRA der 2,5-Diiodhydrochinondiether **22.X** und dem Ethynyltolan **33.2** mit anschließender Entschützung der Acetonide **48.X** zu den OPE's **Lm**.



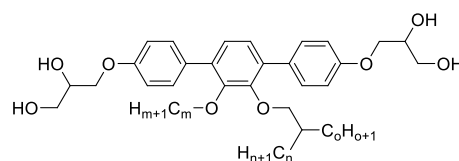
**Schema 16:** Darstellung der X-förmigen Bolapolyphile **Lm**

### 3 SELBSTORGANISATION DER TRICATENAREN BOLAPOLYPHILEN P-TERPHENYLLDERIVATE

Im ersten Teil dieser Arbeit werden neue tri- und tetracatenare Bolapolyphile mit *p*-Terphenylgrundstruktur vorgestellt, welche mit den physikalischen Methoden der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC), der Polarisationsmikroskopie (POM) und der Röntgenbeugung (XRD) untersucht wurden. Dabei stand besonders die Volumen- und Längenvariation der lateral gebundenen Alkylketten der *p*-terphenylbasierten Bolapolyphile im Vordergrund.

#### 3.1 Übersicht über die Phasensequenzen

Es wurden Verbindungen sowohl mit unterschiedlich langen linearen Ketten, als auch unterschiedlich langen verzweigten Alkylketten synthetisiert. Dabei lag der Schwerpunkt das Alkylkettenvolumen  $V_R$  so zu wählen, dass sich eine kubische Netzwerkstruktur ausbilden kann. Im Fokus stand dabei einen möglichen Zugang zur ersten „echten“ SG-Phase zu finden. Die Gitterparameter der Mesophasen, die Umwandlungstemperaturen- und enthalpien der synthetisierten Verbindungen **Am/n/o** sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Indizes *m*, *n* und *o* beziehen sich dabei auf die Länge der Alkylketten. Der Parameter *x* gibt hingegen die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der lateral gebundenen Ketten an.



**Tabelle 1:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Am/n/o**.

Verb.	m	n	o	x	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>A10/4/10</b>	10	4	10	26	H:Cr < 20 Col <sub>rec.z</sub> / <i>c2mm</i> 100 [3.8] Iso K: Iso 92 [-3.7] Col <sub>rec.z</sub> / <i>c2mm</i> < 20 Cr	6.15, 15.90 (90)
<b>A16/4/4</b>	16	4	4	26	H:Cr 69 [3.8] Cr <sub>2</sub> 83 [2.2] Cub/ <i>Pm3m</i> 108 [1.0] Iso K: Iso 99 [-0.7] Cub/ <i>Pm3m</i> 80* [-] Col <sub>sq</sub> / <i>p4gm</i> 71 [-2.1] Cr	6.36 (75) 3.03 (95)
<b>A16/5/5</b>	16	5	5	28	H: Cr 73 [1.1] Cub/ <i>Pm3m</i> 101 [0.8] Iso K: Iso 93 [-0.6] Cub/ <i>Pm3m</i> 64 [-1.1] Cr	3.06 (80)
<b>A16/6/6</b>	16	6	6	30	H: Cr 60 [0.9] Col <sub>hex</sub> / <i>p6mm</i> 87 [1.0] Cub/ <i>Ia3d</i> 101 [1.0] Iso K: Iso 93 [-0.6] Cub/ <i>Ia3d</i> 64 [-1.1] Col <sub>hex</sub> / <i>p6mm</i> < 20 Cr	3.46 (65) 7.95 (95)
<b>A16/7/7</b>	16	7	7	32	H: Cr 87 [24.6] Cub/ <i>Ia3d</i> 113 [1.1] Iso K: Iso 111* [-] Cub/ <i>Ia3d</i> 70 [0.8] <i>M5</i> 55 [-] Cr	7.47 (100)
<b>A20/30/30</b>	20	30	30	82	H: Cr 69 [122.2] Iso K: Iso 55 [-129.7] Cr	-
<b>A30/22/22</b>	30	22	22	76	H: Cr 70 [112.5] Cub/ <i>Fd3m</i> 113* [-] Iso K: Iso 111* [-] Cub/ <i>Fd3m</i> 78 [-118.8] Cr	6.27 (90)
<b>A38/22/22**</b>	38	22	22	84	H: Cr 57 [95.8] Cub/ <i>Pn3m</i> (Doppelbündelstruktur) 121* [-] Iso K: Iso 117* [-] Cub/ <i>Pn3m</i> (Doppelbündelstruktur) 43 [-103.4] Cr	5.65 (65)

DSC-Peaktemperaturen des 2. Heizzykluses (Heizrate 10 K  $\cdot$  min<sup>-1</sup>).

\*Umwandlungstemperaturen mittels Polarisationsmikroskop bestimmt.

[-]Durch eine langsame Phasenumwandlung konnte keine Enthalpie ermittelt werden.

\*\*laterale lineare Kette enthält an Position 5 eine Dreifachbindung

$x = \sum m, n, o = \text{C-Zahl der lateralen Ketten}$ .

Die für die Verbindungsreihe **Am/n/o** synthetisierten Verbindungen zeigen bei kleinen Kettenvolumen ( $x < 32$ ) eine Konkurrenz in der Ausbildung von kolumnaren Wabenstrukturen und kubischen Netzwerkstrukturen. Ausschließlich die Verbindung **A10/4/10** mit der kürzesten linearen Alkylkette ( $m = 10$ ) zeigt eine über den gesamten Mesophasenbereich stabile kolumnare Phase, deren Klärtemperatur bei  $T = 100^\circ\text{C}$  liegt. Zudem werden bevorzugt enantiotrope Mesophasen gebildet, ausgenommen der Verbindung **A16/7/7**, die im Kühlzyklus bei  $T = 70^\circ\text{C}$  nur eine monotrope metastabile Mesophase zeigt. Die kubischen Netzwerkstrukturen sind gegenüber den kolumnaren Phasen zu höheren Temperaturen verschoben und zeigen eine kleinere Umwandlungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{LC-iso}} \sim 0\text{-}1.1$  kJ/mol). Im Folgenden wird das Mesophasenverhalten der Verbindungen **Am/n/o** detailliert beschrieben.

### **3.2 Zeolithähnliche kolumnare Phase mit $c2mm$ -Raumgruppe**

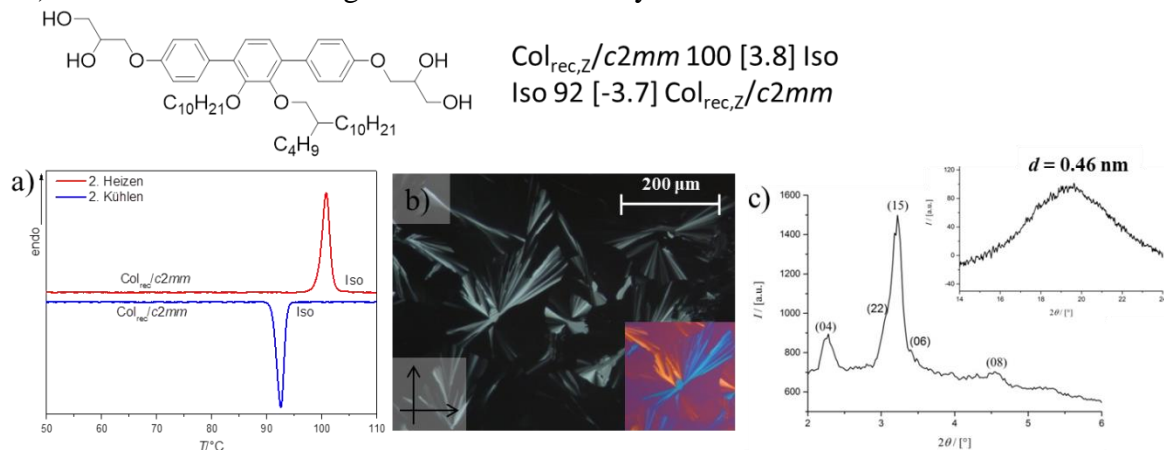
Die Verbindung **A10/4/10** weist eine enantiotrope (thermodynamisch stabile) Mesophase auf und besitzt einen Klärpunkt bei  $T = 100^\circ\text{C}$  (Abb. 13a). Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit ist bei  $T = 92^\circ\text{C}$  eine sphärolithische Textur mit geringer Doppelbrechung erkennbar, welche sich in großen fächerförmigen Domänen ausbreitet (Abbildung 13b). Eine solche doppelbrechende Textur ist für kolumnare Phasen typisch.

Um die Orientierung der Moleküle im statistischen Mittel zu bestimmen, wird ein  $\lambda$ -Plättchen verwendet. Dieses Plättchen besteht aus anisotropen Material (z.B. Quarz), in dem zwei zueinander senkrechte Achsen existieren deren Brechungsindices voneinander verschieden sind. Entscheidend sind die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten  $c$  der durch das  $\lambda$ -Plättchen gebrochenen Lichtstrahlen. Die Achse, die durch Einstrahlung von Licht eine schnellere elektromagnetische Welle zur Folge hat, wird als schnelle Achse bezeichnet. Die zu dieser orthogonal befindlichen Achse wird demnach als langsame Achse bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlich schnellen Wellenausbreitung kommt es zu einer vom  $\lambda$ -Plättchen induzierten Phasenverschiebung der zwei interferierenden Teilstrahlen. ( $\lambda$ -Plättchen = Phasenverschiebung um  $2\pi$ ). Die daraus resultierende Verschiebung der Interferenzfarben zu gelb oder blau gibt Aufschluss über die Orientierung der Säulen und Moleküle in dem Sphärolith. In den sphärolithischen Texturen kolumnarer Phasen liegen die Säulen parallel zu der Oberfläche und kreisförmig organisiert mit dem Defekt in der Mitte vor. Dadurch ist die Ausrichtung der Kolumnen bekannt. Die Verschiebung der Interferenzfarben (Gelb-Blauverschiebung) gibt Auskunft über die mittlere Orientierung des konjugierten aromatischen  $\pi$ -Systems in Bezug zur Kolumnenlängsachse. Ein positives Vorzeichen der Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) liegt vor, wenn eine Blauverschiebung von südöstlicher nach nordwestlicher Richtung auftritt und bedeutet, dass das aromatische System parallel zur Achse der Kolumnen liegt. Eine senkrechte Orientierung des  $\pi$ -konjugierten aromatischen Gerüsts zu der Kolumnenlängsachse kann beobachtet werden, wenn eine Blauverschiebung von südwestlicher nach nordöstlicher Richtung vorliegt, so ist das Vorzeichen der Doppelbrechung negativ.

Die Textur der Verbindung **A10/4/10** in Abbildung 13b weist unter Verwendung des  $\lambda$ -Plättchens eine Blauverschiebung von südwestlich nach nordöstlich ausgerichteten Fächern auf ( $-\Delta n$ , optisch negativ), so sind im Mittel die Moleküle in den Kolumnen senkrecht zur Kolumnenlängsachse ( $c$ -Achse) organisiert, was auf eine Wabenstruktur hindeutet. Die röntgenographische Weitwinkelaufnahme in Abbildung 13c zeigt eine diffuse Streuung mit einem Maximum bei  $d = 0.46$  nm. Das beweist, dass keine festen Gitterplätze einzelner Moleküle vorhanden sind, es sich also um eine LC Mesophase handelt. Anhand der scharfen Reflexe im



Kleinwinkelbereich mit den Auslöschungsbedingungen (Bedingung:  $hk=2n$ ,  $h0=2n$  und  $k0=2n$ ) konnte ein rechtwinkliges Gitter mit  $c2mm$ -Symmetrie indiziert werden.



**Abbildung 13:** Col<sub>rec,Z</sub>/c2mm-Phase der Verbindung **A10/4/10** ( $T/^\circ\text{C}$ ,  $[\Delta H/\text{kJ/mol}]$ ): a) DSC (zweite Heiz- und Kühlkurve), b) Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren und Ausschnitt mit einer  $\lambda$ -Platte, c) XRD-Aufnahme im Klein- und Weitwinkelbereich.

Die Gitterparameter der  $c2mm$ -Phase betragen  $a_{\text{rec}} = 15.90$  nm und  $b_{\text{rec}} = 6.15$  nm bei  $T = 90^\circ\text{C}$ . Diese sind wesentlich größer als die Länge eines Einzelmoleküls der Verbindung **A10/4/10** ( $L_{\text{mol}} = 2.1\text{-}2.6$  nm zwischen den Enden der polaren Glycerolgruppen in Abhängigkeit der Konformation der Glycerolgruppen). Die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle mit einer angenommenen Höhe von  $h = 0.46$  nm (intermolekularer lateraler Abstand) beträgt 45 Moleküle, berechnet nach Gleichung 3.1-3.6.

$$V_{\text{Zelle}} = a_{\text{rec}} \cdot b_{\text{rec}} \cdot h \quad [\text{nm}^3] \quad \text{Gleichung (3.1)}$$

$$n_{\text{kristallin}} = \frac{V_{\text{Zelle}}}{V_{\text{Molekül}}} \quad \text{Gleichung (3.2)}$$

$$n_{\text{flüssig}} = \frac{0.55}{0.7} \cdot n_{\text{kristallin}} \quad \text{Gleichung (3.3)}$$

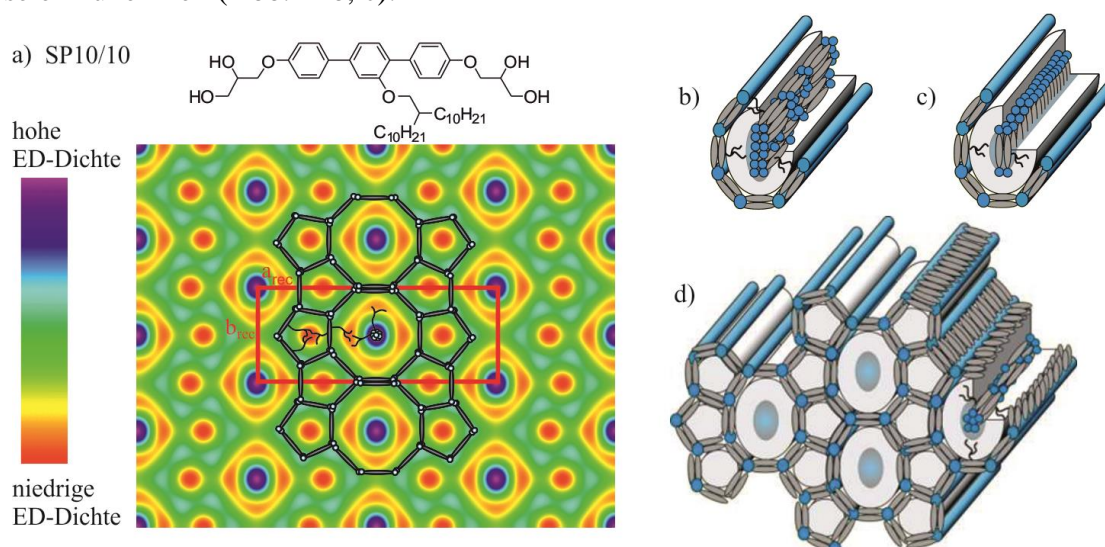
$$n_{\text{Zelle}} = \frac{1}{2} \cdot (n_{\text{kristallin}} + n_{\text{flüssig}}) \quad \text{Gleichung (3.4)}$$

$$n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot \frac{V_{\text{Zelle}}}{V_{\text{Molekül}}} \quad \text{Gleichung (3.5)}$$

$$n_{\text{Wand}} = \frac{n_{\text{Zelle}}}{18} \quad \text{Gleichung (3.6)}$$

Aus der Ebenengruppe  $c2mm$  und den Gitterparametern kann auf eine komplexe Wabenstruktur geschlossen werden, wie sie bereits für die Verbindung **SP10/10** gefunden wurde<sup>[113]</sup>. Da aber für die Verbindung **A10/4/10** durch zu geringe Auflösung der Reflexe keine Elektronendichte-Karte erstellt werden kann, wird zur Veranschaulichung der Phasenstruktur der Col<sub>rec,Z</sub>/c2mm-Phase eine ED-Karte verwendet, welche von dem T-förmigen *p*-Terphenyl **SP10/10** mit einer verzweigten Decyl-Kette erstellt und publiziert wurde<sup>[113]</sup> (Abb. 14a). Die Segmente der *p*-terphenylbasierenden Bolapolyphile besitzen eine unterschiedlich hohe Elektronendichte, demnach lassen sich die roten kreisförmigen Bereiche den elektronenarmen Alkylketten zuordnen. Die blauen kreis- und rechteckigen Domänen werden durch die elektronenreichen Glycerol-Gruppen gebildet. Eine mittlere Elektronendichte weisen die umschließenden grü-

nen Gebiete auf, welche durch das aromatische Grundgerüst repräsentiert wird. Anhand dieser Zuordnung der Molekülsegmente, kann die Lage der Mesogene für die 2D-Phase definiert werden. Demnach ergibt sich eine Wabenstruktur, welche aus einer alternierenden Abfolge von Bändern aus fünf- und achteckigen Zellen aufgebaut ist. Die Größe und Form des Querschnitts ist dabei das Resultat aus dem Verhältnis des Kettenvolumens zur Moleküllänge. Die Pentagone benachbarter Fünfeckbänder sind dabei punktsymmetrisch zum Zentrum der achteckigen Waben angeordnet. Ein 3D-Modell der  $c2mm$ -Phase ist in Abbildung 14d dargestellt. Die Zentren der Oktagonen weisen zudem eine hohe Elektronendichte auf, was darauf hindeutet, dass sich Bündel weiterer Mesogene in den oktaedrischen Zellen befinden müssen. Diese haben dabei die Möglichkeit eine senkrechte oder parallele Orientierung zur Spaltenachse einzunehmen (Abb. 14b, c).

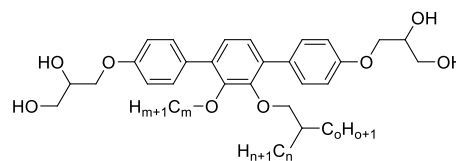


**Abbildung 14:**  $Col_{rec}/c2mm$ -Phase a) Elektronendichte-Karte der Verbindung **SP10/10**<sup>[50]</sup> mit eingezeichneten rechtwinkligen Gitter der Elementarzelle (rot) und Lage der Moleküle in der Fünf- und Achteck Wabenstruktur, b) koaxiale Lage der bündelförmig zusammengelagerten Moleküle im Zentrum des oktaedrischen Prismas, c) senkrechte Lage der Moleküle zur Spaltenachse, d) schematische Darstellung der  $Col_{rec}/c2mm$ -Phasenstruktur<sup>[113]</sup>.

Ein Indiz für die koaxiale Anordnung der Moleküle in den Bündeln in Bezug auf die Orientierung der Waben (c-Direktor) liefert die Textur, welche im Vergleich zu Texturen anderer Wabenstrukturen nur schwach doppelbrechend ist. Die Moleküle in den Bündeln besitzen eine positive Doppelbrechung, welche die negative Doppelbrechung der Waben reduziert. Da sich die Gesamtzahl der Moleküle pro Elementarzelle auf die Waben und die Bündel verteilen kann, kann keine Aussage über die Anzahl der in einem Bündel vorliegenden Moleküle getroffen werden. Demzufolge kann auch keine genaue Anzahl von Molekülen in einer Spaltenwand bestimmt werden. Um die Anzahl abschätzen zu können, wird angenommen, dass die Wabenwandstärke ähnlich dick einer Viereckwabenstruktur eines tricatenaren Bolapolyphils mit einer linearen Decyl- und einer verzweigten Hexyl-Kette ist<sup>[83]</sup>. Diese Verbindung besitzt eine Zylinderwandstärke von 1.2 Molekülen. Wird dieser Wert für die  $Col_{rec}/c2mm$ -Phase angenommen, ergeben sich ca. 22 Moleküle welche sich auf die 18 Spaltenwände der Elementarzelle der Fünf- und Achteckstruktur aufteilen. Letztlich bleiben 6 Moleküle übrig, welche die Bündel in den oktaedrischen prismatischen Zellen bilden. Im Vergleich dazu wurde für **SP10/10** eine Anzahl von 10 Molekülen in einem Bündel berechnet. Die geringe Anzahl kann durch den sterischen Effekt der zusätzlichen Alkylkette erklärt werden. Diese verhindert zum einen die Raumauffüllung und behindert zum anderen die Bildung von Bündeln.

deln mit einem größeren Durchmesser. Durch die Analogie der LC-Phasenstruktur zu anorganischen porösen Festkörpermateriale, insbesondere für Zeolithe des Typs *BIK* (bei Betrachtung entlang der 001-Richtung), wird die  $Col_{rec,z}/c2mm$ -Phase als „LC-Zeolithphase“ bezeichnet<sup>[114]</sup>. Ähnlich den Zeolithen sind auch die großen Zellen mit zusätzlichen Molekülen gefüllt.

**Tabelle 2:** Strukturdaten der Mesophasen der Verbindung **A10/4/10**, **A16/4/4**, **A16/5/5** und **A16/6/6** (TT-Phase).



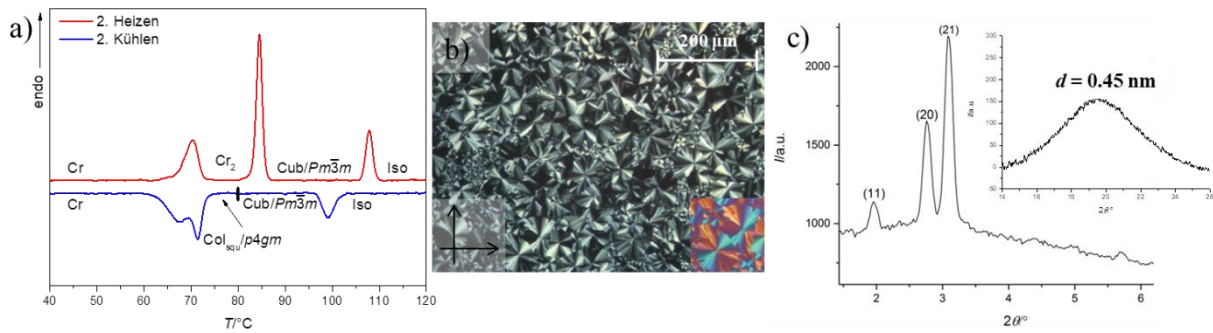
Verb.	Phase	$a, b/nm$	$V_{mol}/nm^3$	$V_R/nm^3$	$V_{Zelle}/nm^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Wand}$	$n_{Bündel}$
<b>A10/4/10</b>	$Col_{rec,z}/c2mm$	15.90, 6.15	1.15	0.66	45.0	34.8	1.2	6
<b>A16/4/4</b>	$Col_{squ}/p4gm$	6.36	1.19	0.66	18.2	13.6	1.4	-
	$Cub/Pm\bar{3}m$	3.03	1.19	0.66	27.8	20.8	-	6.9
<b>A16/5/5</b>	$Cub/Pm\bar{3}m$	3.06	1.24	0.71	28.7	20.6	-	7.1
<b>A16/6/6</b>	$Col_{hex}/p6mm$ (TT-Phase)	3.46	1.29	0.76	4.7	3.2	1.1	-

$V_{mol}$  wurde mit dem Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI<sup>[115]</sup> bestimmt,  $V_{Zelle} = a_{rec} \cdot b_{rec} \cdot h$  (für rechtwinklige kolumnare Phasen),  $V_{Zelle} = a_{cub}^3$  (für kubische Phasen),  $V_{Zelle} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \cdot a_{hex}^2 \cdot h$  (für hexagonale kolumnare Phasen), Höhe  $h = 0.45-0.46$  nm (bestimmt durch Weitwinkelstreuung und beschreibt den mittleren Abstand des aromatischen Systems und der Alkylketten)  $n_{Zelle} = 0.89 \cdot (V_{Zelle}/V_{mol})$ ,  $n_{Wand}$  (Anzahl der Moleküle pro Kolumnenwand,  $n_{Bündel}$  (Anzahl der Moleküle pro Bündel) ergibt sich aus dem anteiligen Beitrag der Bündel auf die 5 benachbarten Elementarzellen (20%) unter Beachtung, dass jede Zelle zwei koaxiale Bündel besitzt<sup>[94]</sup> (für die zeolithähnliche LC-Phase).

### 3.3 Die kolumnare Fünfeckwabenstruktur $Col_{squ}/p4gm$

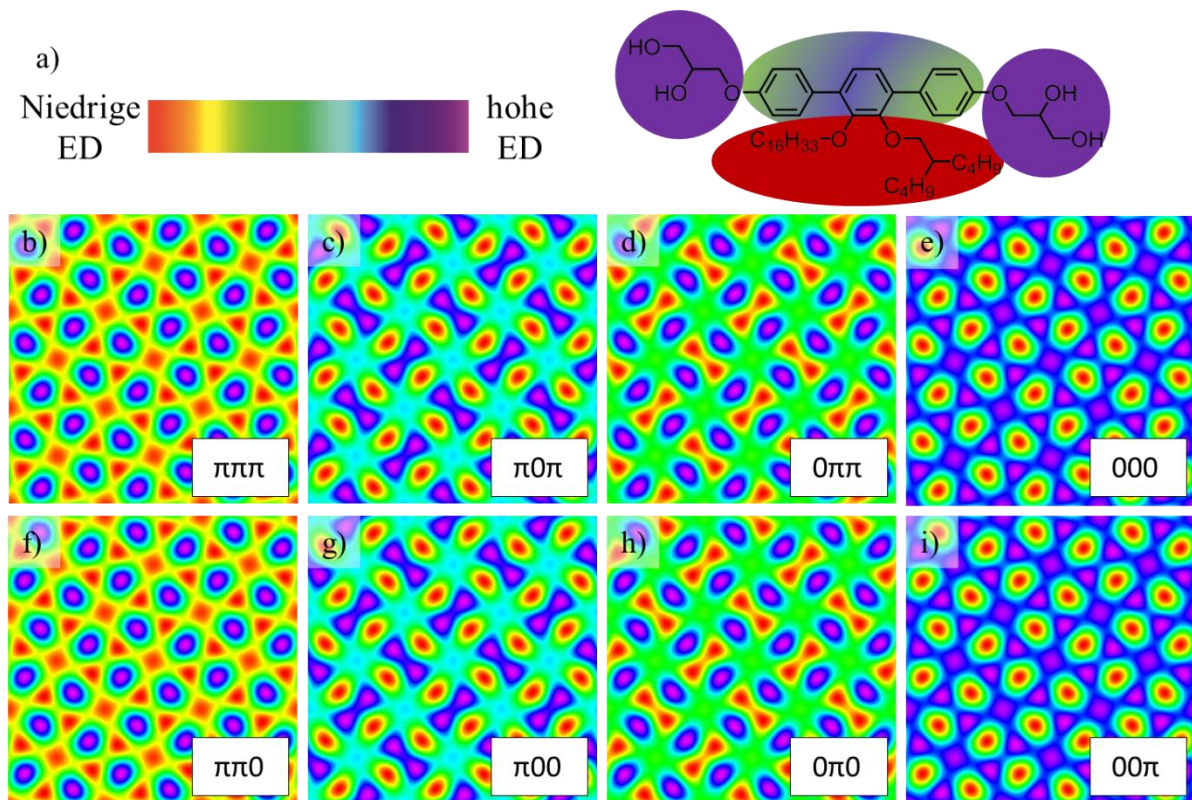
Durch Variation der Kettenlänge unter Beibehaltung des Kettenvolumens ( $V_R = 0.66 \text{ nm}^3$ ) wurde die isomere Verbindung **A16/4/4** synthetisiert. Dabei wurde die lineare Kette um sechs  $CH_2$ -Gruppen verlängert und die verzweigte Kette auf zwei Butyl-Äste reduziert, wodurch trotz gleichen Kettenvolumens im Vergleich zur Verbindung **A10/4/10**, eine andere Kettenverteilung und damit ein anderes Phasenverhalten resultierte. Im DSC-Thermogramm sind während des Heizzyklus drei Phasenübergänge erkennbar, hingegen ist in der Kühlkurve nur ein Übergang vor der Kristallisation bei  $T = 71^\circ\text{C}$  präsent (Abb. 15a). Die Veränderung der Textur im Kühlen von einer isotropen zu einer doppelbrechenden bei  $T \sim 80^\circ\text{C}$ , deutet hier auf einen weiteren Mesophasenübergang ohne nachweisbare Umwandlungsenthalpie hin. Röntgenographische Untersuchungen bestätigten die Vermutung zweier Mesophasen, einer monotropen und einer enantiotropen. Zunächst soll auf die Tieftemperaturphase eingegangen werden. Diese äußert sich beim Kühlen aus der Hochtemperaturphase durch eine doppelbrechende sphärolithische Textur mit optisch isotropen homeotropen Bereichen (Abb. 15b). Mittels eines  $\lambda$ -Plättchens konnte für die Moleküle eine mittlere Orientierung senkrecht zur Kolumnenlängsachse beobachtet werden (negatives  $\Delta n$ , Abb. 15b). Das Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich der Tieftemperaturphase (Abb. 15c) konnte mit einem quadratischen Gitter mit  $p4gm$ -Symmetrie (systematischen Auslöschung  $h0 = 2n$ ) indiziert werden.





**Abbildung 15:** a) DSC Heiz- und Kühlkurve (10 K/min) der Verbindung **A16/4/4** mit  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$  als TT-Phase und  $\text{Cub}/Pm\bar{3}m$  als HT-Phase, b) Textur der  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren, sowie ein Ausschnitt der Textur unter Verwendung einer  $\lambda$ -Platte, c) Röntgenbeugungsaufnahme im Klein- und Weitwinkelbereich.

Unter Verwendung der Gittersymmetrie, des Gitterparameters, der Indizierung der relativen Reflexe im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A16/4/4** können Elektronendichte-Karten generiert werden, welche in Abbildung 16 dargestellt sind. In einem zentrosymmetrischen Gitter gibt es für jeden BRAGG-Reflex zwei Möglichkeiten der Phasenzuordnung  $-0$  und  $\pi$ , wodurch  $2^n$ -ED-Karten generiert werden können. Dabei ist  $n$  die Anzahl der Reflexe, welche für die Berechnung verwendet wird. Das Diffraktogramm der Verbindung **A16/4/4** zeigt im Kleinwinkelbereich drei Reflexe, demnach wurden acht ED-Karten rekonstruiert.

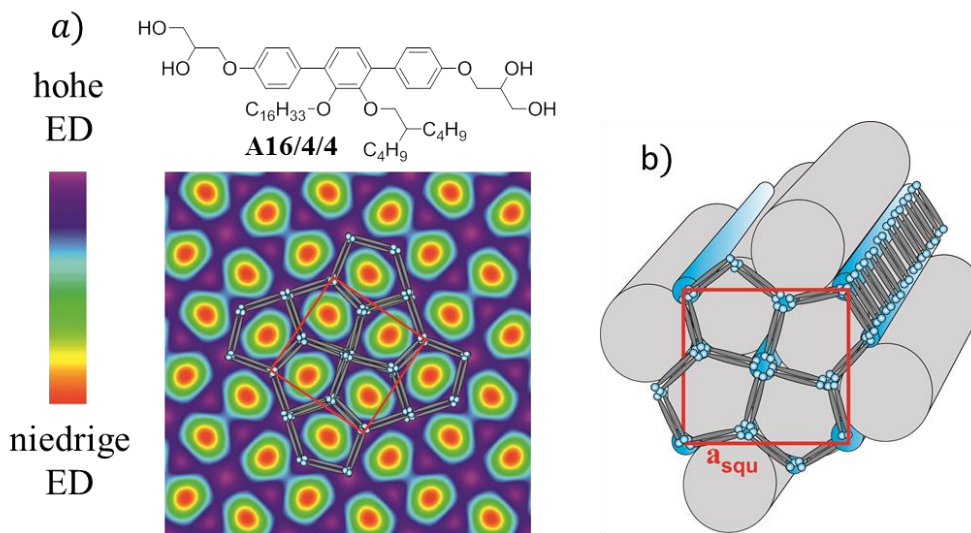


**Abbildung 16:** a) Elektronendichte-Skala und Zuordnung der ED zu den jeweiligen molekularen Segmenten der Verbindung **A16/4/4**, b-i) aus den Reflexen (11)-, (20)- und (21) generierte ED-Karten aller Phasenkombinationen.

Die Elektronendichte-Karten in Abbildung 16b-i weisen unterschiedlich große Bereiche der Elektronendichten auf. Durch Zuordnung der ED zu den einzelnen molekularen Einheiten (Abb. 16a) muss auf die am besten zutreffende ED-Karte geschlossen werden. Die ED-Karten der oberen Reihe sind dabei spiegelsymmetrisch zu den ED-Karten der unteren Reihe (um  $a/2$  verschoben), dadurch kann die mögliche Anzahl der ED-Karten auf vier reduziert werden.

Die diskutierten Bolapolyphile bilden bei den Alkylkettenvolumen von  $V_R = 0.66 \text{ nm}^3$  bevorzugt Wabenstrukturen, wodurch eine direkte Verknüpfung zweier Bereiche hoher Elektronendichten über eine mittlere Elektronendichte vorhanden sein muss. Diese Bedingung ist weder für die Phasenkombination  $\pi\pi\pi$  noch für  $\pi 0\pi$  und  $0\pi\pi$  erfüllt. Allein die Phasenkombination 000 (Abbildung 16i) ist mit der molekularen Struktur kompatibel.

In dieser ist eine periodische Parkettierung von hoher und niedriger Elektronendichte erkennbar, wobei sich nach Zuordnung der Molekülsegmente auf eine Fünfeckwabenstruktur schließen lässt. Paare von Fünfecken sind dabei um  $90^\circ$  verdreht angeordnet, wodurch differenzierbare Knotenpunkte unterschiedlicher Valenz entstehen. So kommt es an drei Ecken des Pentagons zu einer dreifachen Valenz und an zwei Ecken zu einer vierfachen Valenz. Zudem besitzen alle Waben eine identische Ausdehnung, dass zu gleichgroßen gegenüberliegenden Innenwinkeln führt und das quadratische Gitter gebildet werden kann (Abb.17a). Anhand des Gitterparameters  $a_{\text{squ}} = 6.36 \text{ nm}$  und  $h = 0.45 \text{ nm}$  (Maximum der diffusen Weitwinkelstreuung) konnte für eine Elementarzelle 14 Moleküle der Verbindung **A16/4/4** berechnet werden. Diese werden auf 10 Wabenwände aufgeteilt, wonach 1.4 Moleküle eine Zellwand bilden (Tab. 2). Die Anordnung der Moleküle in der  $p4gm$ -Phase ist in dem Strukturmodell in der Abbildung 17b dargestellt. Diese Fünfeckparkettierungen sind am Übergang von Quadratischen- zu Sechseckparkettierungen zu finden<sup>[91]</sup> und zeigt, dass diese ungleiche Art der Kettenverteilung mit einer sehr langen und zwei kurzen Ketten, die Ausbildung komplexer Wabenstrukturen vermeidet.

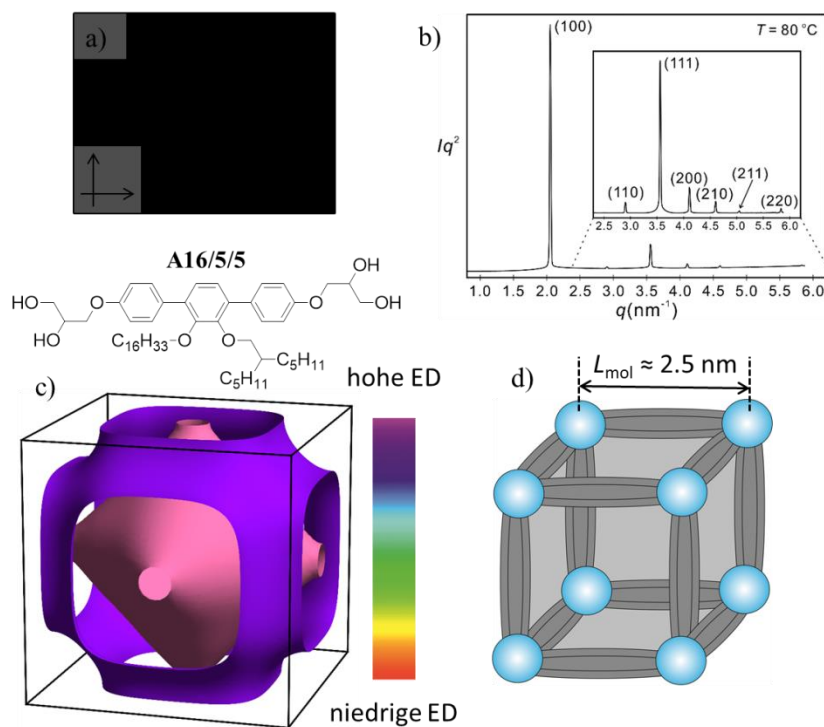


**Abbildung 17:**  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$ -Phase der Verbindung **A16/4/4**: a) Elektronendichte-Skala, sowie Strukturformel und ED-Karte mit eingezeichnetem quadratischem Gitter (rot) und schematischer Zuordnung der Mesogene zur Fünfeckwabenstruktur, dabei stellen die Stäbchen (grau) das aromatische Grundgerüst und die Kugeln (blau) die Glycerolgruppen dar, die fünfeckigen Zellen sind mit den Alkylketten (rot) ausgefüllt. b) 3D-Modell der kolumnaren  $p4gm$ -Phase.

### 3.4 Die kubische Single Plumber's Nightmare Phase

Die Hochtemperaturphase der Verbindung **A10/4/4** sowie die Verbindung **A16/5/5** zeigen unter gekreuzten Polarisatoren eine hochviskose optisch isotrope Mesophase (Abb. 18a). Im DSC findet man bei  $T = 108^\circ\text{C}$  einen Peak mit  $\Delta H = 1.0 \text{ kJ/mol}$ , der im Kühlen bei 9K niedrigerer Temperatur auftritt. Beides sind typische Merkmale einer kubischen Mesophase. Der Weitwinkelbereich weist wieder eine diffuse Streuung bei  $d = 0.45 \text{ nm}$  auf, was eine LC-Cub Phase belegt. Das Synchrotron-Diffraktogramm im SAXS-Bereich ist in Abbildung 18b dar-

gestellt. Bei der Verbindung **16/5/5** konnten reziproke Reflexverhältnisse von  $1: \sqrt{2}: \sqrt{3}: \sqrt{4}: \sqrt{5}: \sqrt{6}$  ermittelt werden, dass auf ein primitives oder innenzentriertes Gitter deutet. Durch das Fehlen des  $\sqrt{7}$  Verhältnisses und das Auftreten vom  $\sqrt{8}$  Verhältnis konnte eine Zentrierung ausgeschlossen und die Mesophase als kubische Phase mit  $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie indiziert werden.



**Abbildung 18:** Cub/  $Pm\bar{3}m$ -Phase: a) optisch isotrope Textur unter gekreuzten Polarisatoren, b) SAXS-Synchrotron-Diffraktogramm mit Reflexindizierung<sup>[116]</sup>, c) ED-Modell der Verbindung **A16/5/5** und ED-Skala, d) Modell der  $Pm\bar{3}m$ -Elementarzelle mit dargestellten Molekülbündeln (grau) und den polaren Glycerol-Knotenpunkten sechsfacher Valenz (blau).

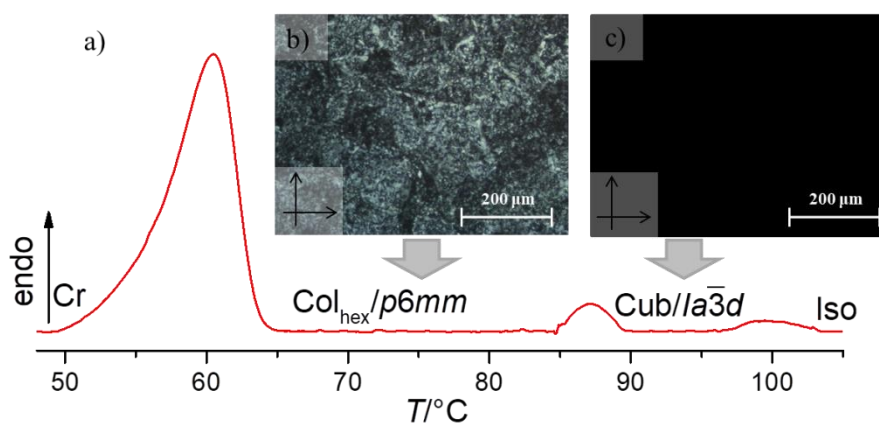
Der Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 3.0 - 3.1$  nm entspricht in etwa der Moleküllänge  $L_{\text{mol}} \approx 2.5$  nm, so ist eine koaxiale Anordnung der  $\pi$ -konjugierten aromatischen Grundstruktur entlang der Kanten der Einheitszelle vorstellbar. Die Glycerolgruppen aggregieren an den Knotenpunkten der kubischen Zelle und die lateral gebundenen Alkylketten füllen das Kontinuum aus. Mit Hilfe der Strukturparameter (Tab. 2) konnte die Anzahl der Moleküle, welche benötigt werden um die kubische Phase zu bilden, ermittelt werden. Für die Verbindung **A16/4/4** wurden 21 Mesogene und für die Verbindung **A16/5/5** 22 Mesogene pro Elementarzelle gefunden. Unter Annahme, dass die Moleküle ausschließlich auf den Kanten der Elementarzelle liegen, müssen diese auf 12 Netzwerksegmente aufgeteilt werden. Jedes Bündel liegt dabei zu 25% auf angrenzenden Einheitszellen. Damit wird ein Molekülbündel durch etwa 7 parallel orientierte Mesogene gebildet. An den Knotenstellen besitzt das Netzwerk Verzweigungen mit einer Valenz von 6. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung von einer großen Anzahl an Glycerolgruppen ( $6n_{\text{Bündel}} = 42$  Glyceroleinheiten). Dieser Volumeneffekt hat eine Ausdehnung der effektiven Moleküllänge zur Folge, wodurch die Differenz von 0.6 nm zwischen gemessener Moleküllänge ( $L_{\text{mol}} \approx 2.5$  nm) und Gitterparameter ( $a_{\text{cub}} \approx 3.1$  nm) erklärt werden kann. Diese kubische Phase kann also als „Single Plumber’s Nightmare“ Phase (SP) beschrieben werden. Die Elektronendichte-Karte aus Abbildung 18c der Verbindung **A16/5/5** zeigt eine deutliche Aggregation der aromatischen Einheiten über die Knotenpunkte verbrü-



ckender Glyceroleinheiten zu einem elektronenreichen Gitter (violetter Bereich). Der oktaedrische elektronenarme Bereich im Zentrum (rosarot) wird durch die lateralen Alkylketten gebildet. Dabei besitzt die Verbindung **A16/5/5** ein Gesamtkettenvolumen von  $V_R = 0.71 \text{ nm}^3$  und eine Maximalkettenlänge von  $L_{R/\text{max}} = 2.1 \text{ nm}$ . Ein Strukturmodell der  $Pm\bar{3}m$ -Phase ist in Abbildung 18d dargestellt. Es handelt sich also um eine nicht-penetrierende periodische (kubische) Würfelpackung. Bemerkenswert ist, dass sich eine bikontinuierliche Netzwerkstruktur ausbildet, obwohl die maximal mögliche Größe der Waben (Sechsecke) in einer kolumnaren Zylinderstruktur noch nicht erreicht ist. Wird das Kettenvolumen weiter erhöht, dann kann laut Abbildung 9g ein Übergang zu einer SD, DG oder SG Struktur erwartet werden.

### 3.5 Die Sechseckwabenstruktur $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$

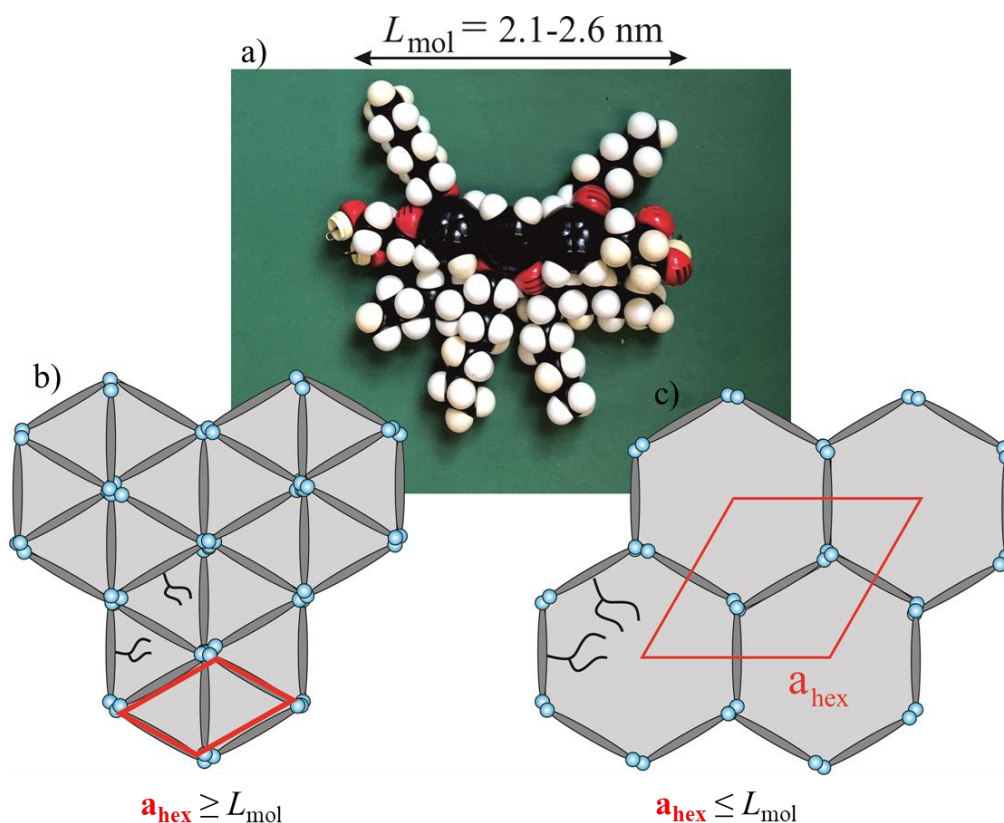
Eine weitere Vergrößerung des Kettenvolumens bei gleichbleibender Länge der Einzelkette konnte durch Verlängerung der verzweigten Alkylkette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe je Ast, mit der Verbindung **A16/6/6** erreicht werden. In der ersten DSC-Heizkurve (Abbildung 19a) sind drei Phasenübergänge zu erkennen. Zunächst erfolgt eine Umwandlung der kristallinen Probe bei  $T = 60^\circ\text{C}$  zur ersten Mesophase, welche sich durch Scherbarkeit und eine doppelbrechende unspezifischen Textur äußert (Abbildung 19b). Durch weiteres Heizen geht die Doppelbrechung bei  $T = 86^\circ\text{C}$  verloren, wobei sich eine optisch isotrope Mesophase (Abb. 19c) hoher Viskosität ausbildet. Die Viskosität nimmt bei  $T = 101^\circ\text{C}$  plötzlich ab, was den Übergang zur isotropen Flüssigkeit anzeigt. Im Kühlen wurden die gleichen Phasen beobachtet, wobei die Probe jedoch nicht auskristallisiert.



**Abbildung 19:** a) Erste DSC-Heizkurve der Verbindung **A16/6/6**, b) doppelbrechende Textur der  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren, c) optisch isotrope Textur der  $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren.

Röntgenographische Untersuchungen der Tieftemperaturmesophase im Kleinwinkelbereich zeigen zwei scharfe Reflexe, welche ein reziprokes Verhältnis von  $1:\sqrt{3}$  aufweisen und als (10)- und (11)-Reflex eines hexagonalen Gitter mit  $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden können. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei  $d = 0.45 \text{ nm}$  bestätigt das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase (Abb. 21a,b). In  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phasen mit einer Wabenstruktur können die Mesogene (Abb. 20a) zwei Hauptanordnungen annehmen. Entweder die Organisation in regulär hexagonalen oder in dreieckigen prismatischen Zellen (Abb. 20b,c). Dabei ist die Bildung von Zellen mit dreieckigem Querschnitt für die Verbindung **A16/6/6** unwahrscheinlich. Ein erstes Indiz liefert die Größe des Gitterparameters. Für X-förmige Oligophenylethynyl-Verbindungen wurde gefunden, dass der Gitterparameter in einer hexagonalen

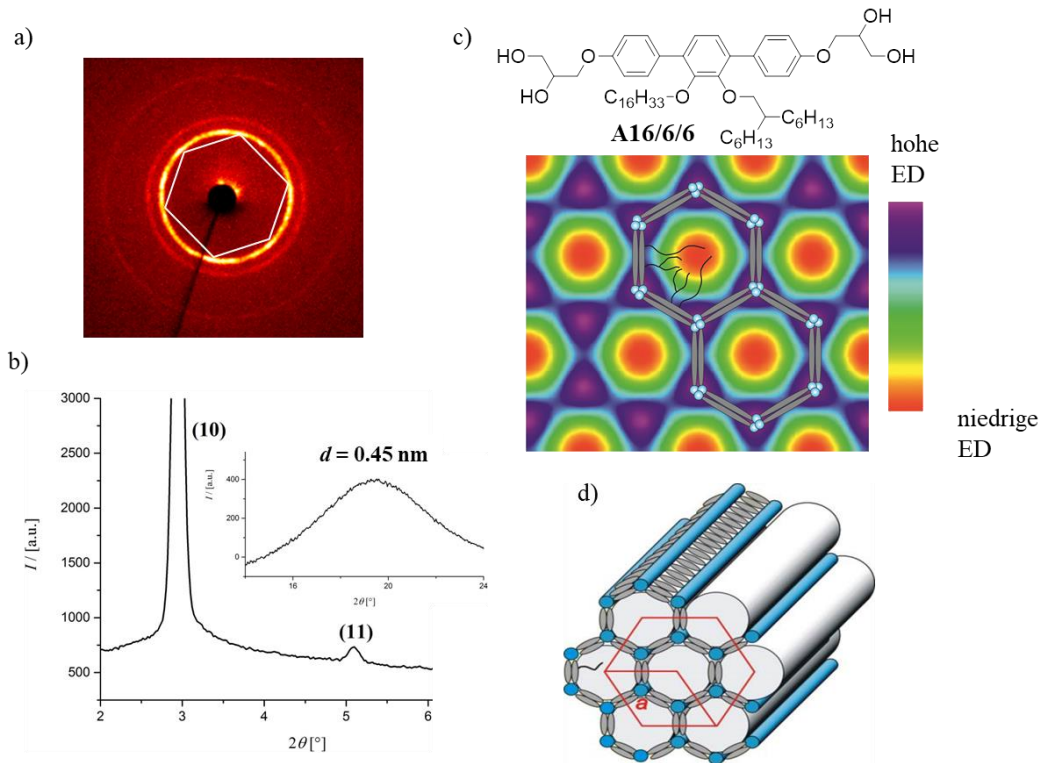
Phase mit Dreieckstruktur der Größe der Moleküllänge entspricht<sup>[89]</sup>. Der Gitterparameter von **A16/6/6** ( $a_{\text{hex}} = 3.46 \text{ nm}$ ) ist aber wesentlich größer als die für die Terphenylstruktur gefundene Moleküllänge ( $L_{\text{min}} = 2.1 \text{ nm}$ ;  $L_{\text{max}} = 2.6 \text{ nm}$ ). Um die Vermutung zu stützen, dass die Phase durch eine einfache hexagonale Wabenstruktur gebildet wird, wurde die Länge einer Sechseckseite mit  $L_{\text{hex}} = a_{\text{hex}}/\sqrt{3}$  berechnet. Daraus ergibt sich eine Länge von 2.0 nm, welche in etwa der minimalen Moleküllänge von 2.1 nm entspricht. Die Verringerung der effektiven Moleküllänge im Vergleich zur Fünfeckwabenstruktur ist mit der geringeren Valenz der Knoten zu erklären ( $\nu = 3$  in hexagonalen und  $\nu = 3+4$  in pentagonalen Parkettierungen), welche zu einem geringeren Durchmesser der Glycerolkolumnen führt.



**Abbildung 20:**  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindung **A16/6/6**: a) CPK-Modell eines *p*-terphenylbasierten Bolapolyphils mit einer Moleküllänge von  $L_{\text{mol}} = 2.1-2.6 \text{ nm}$ . b) Organisation der Mesogene in einer hexagonalen Struktur bestehend aus Dreiecken und eingezeichneten Gitter, wobei der Gitterparameter  $\geq$  der Moleküllänge ist (rot), c) Anordnung der Moleküle zu einem regulären Hexagon, wenn der Gitterparameter  $\leq$  der Moleküllänge ist.

Die aus den zwei Reflexen rekonstruierte Elektronendichte-Karte veranschaulicht die hexagonale Wabenstruktur (Abb. 21c). Die Berechnungen der Strukturdaten in Tabelle 2 ergeben, dass sich in einer hexagonalen Elementarzelle etwa 3.2 Mesogene befinden. Dabei bilden etwa 1.1 Moleküle je eine Wabenwand. Ein 3D-Modell der Sechseckwabenstruktur ist in Abbildung 21d dargestellt. Durch Vergleich mit Verbindung **A16/4/4** kann gezeigt werden, dass schon bei einer Volumenvergrößerung der Alkylketten um insgesamt 4  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Platzbedarf in der Fünfeckwabenstruktur nicht mehr ausreicht und sich durch Expansion der Waben größere Sechseckstrukturen ausbilden.

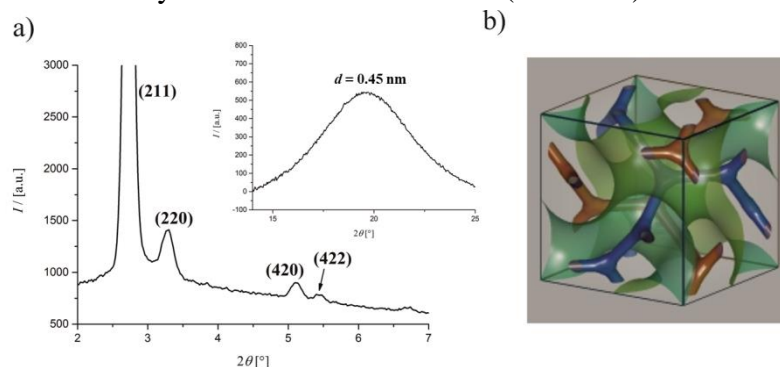




**Abbildung 21:** Hexagonale Wabenstruktur der Verbindung **A16/6/6**: a) Röntgenbeugungsaufnahme im Kleinwinkelbereich mit eingezeichnetem Hexagon an den Beugungsmaxima (weiß), b) Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich mit Zuordnung der Reflexindizes und Ausschnitt aus der Weitwinkelaufnahme mit  $d = 0.45$  nm, c) Elektronendichte-Karte der hexagonalen Wabenstruktur mit Einzeichnung der Moleküldomänen – aromatisches Grundgerüst (grau) und polare Glycerolgruppen (blau), sowie einer ED-Skala, d) 3D-Modell der kolumnaren Sechseck-Wabenstruktur.

### 3.6 Die kubische Doppelgyroid-Netzwerkphase

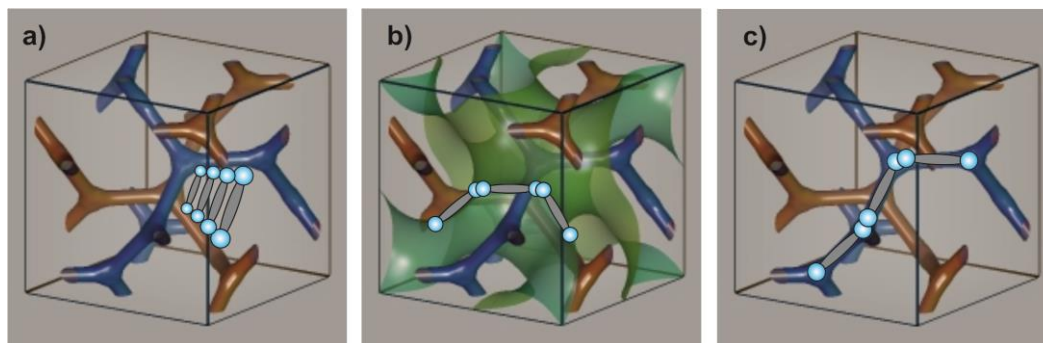
Durch Röntgenbeugungsexperimente der optisch isotropen Hochtemperaturphase der Verbindung **A16/6/6** konnte eine Phasenzuordnung erfolgen. Das Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich zeigt vier deutliche Reflexe, welche die  $1/d$ -Werte-Verhältnisse von  $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{20}:\sqrt{24}$  aufweisen. Jene konnten als (211)-, (220)-, (420)- und (422)-Reflexe eines kubischen Gitters mit  $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie indiziert werden (Abb. 22a).



**Abbildung 22:** Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Phase: a) Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich der Verbindung **A16/6/6** und Ausschnitt der Aufnahme im Weitwinkelbereich, b) 3D-Modell der Doppelnetzwerkstruktur mit dargestellter Gyroid-Minimalfläche.

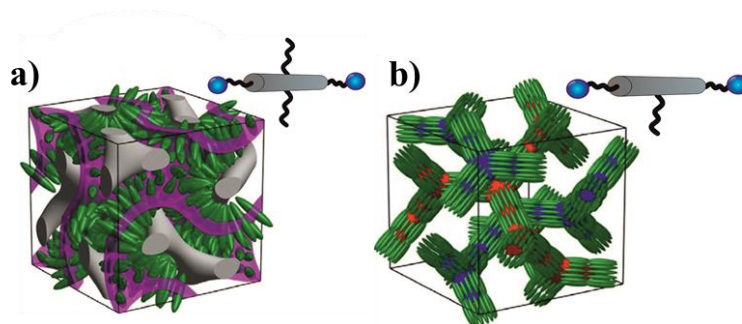
Die kubische  $Ia\bar{3}d$ -Phase ist eine bikontinuierliche 3D-Struktur, die durch zwei kontinuierliche interpenetrierende Netzwerke gebildet wird (Abb. 22b). Diese sind durch eine Gyroid-Minimalfläche voneinander separiert und bilden an den Knotenpunkten Verzweigungen dreifacher Valenz. In dieser Doppelnetzwerkstruktur haben die stäbchenförmigen Mesogene ver-

schiedene Möglichkeiten sich zu Organisieren. Dabei sind drei mögliche Szenarien denkbar, welche in Abbildung 23 gezeigt sind.



**Abbildung 23:** Mögliche Organisation der bolaamphiphilen *p*-Terphenyleinheit der Verbindungen **A16/6/6** und **A16/7/7** in der kubischen  $Ia\bar{3}d$ -Doppelnetzwerkstruktur: a) Anordnung der Mesogene zwischen den zwei interpenetrierenden Netzwerken, b) Anordnung der Moleküle auf der Gyroid-Minimalfläche, c) Anordnung der stäbchenförmigen Grundstrukturen in Bündeln, welche die kontinuierlichen Netzwerke bilden.

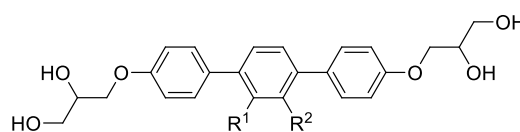
Eine Möglichkeit der Molekülanordnung liegt in der Organisation der Terphenyle zwischen den Doppelnetzwerkssystemen der Glycerolgruppen (Abb. 23a)<sup>[86]</sup>. Um diese Struktur zu prüfen, wurde der Abstand zwischen den zwei Netzwerken mit  $d_{\text{Netzwerke}} = a_{\text{cub}} (\sqrt{3}/4)$  berechnet. Damit wurde ein Netzwerkeabstand von 3.2-3.5 nm gefunden. Die terphenylbasierenden Bolapolyphile haben jedoch nur eine Moleküllänge von 2.1-2.6 nm und sind somit kürzer als der Abstand der Netzwerke. So kann diese Molekülanordnung in der Doppelgyroid-Phase ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Organisation der Mesogene auf der Gyroid-Minimalfläche (Abbildung 23b). Dazu müssten die flexiblen Alkylketten mindestens eine Länge aufweisen, die der Dicke der Gyroid-Minimalfläche entspricht. Diese kann mit  $S = \frac{d_{\text{Netzwerk}}}{2}$  berechnet werden. Dem entsprechend müssten die Alkylketten eine Länge von mindestens 1.6 nm besitzen. Die Verbindungen **A16/6/6** und **A16/7/7** besitzen eine maximale Kettenlänge von  $L_{\text{max}} = 2.10$  nm und erfüllen diese Bedingung. Die Minimalfläche  $S$  kann mit  $S = 2.4533 \cdot a_{\text{cub}}^2$  berechnet werden<sup>[117]</sup>. Dabei ergibt sich eine Fläche  $S$  von 154.7 (**A16/6/6**) bzw. 136.9 nm<sup>2</sup> (**A16/7/7**). Das Volumen des *p*-Terphenylgerüsts mit den zwei terminal verknüpften Glycerolgruppen kann mit Inkrementsystem nach IMMIRZI<sup>[115]</sup> zu (**A16/6/6**)  $V_{\text{core}} = 0.5$  nm<sup>3</sup> bestimmt werden. Wird das Volumen auf die Anzahl der Zellen bezogen, ergibt sich für **A16/6/6** ein Volumen von 250 nm<sup>3</sup> und für **A16/7/7** ein Volumen von 209 nm<sup>3</sup> ( $V_{\text{core,Zelle}}$ ). Die Dicke der Minimalfläche kann dann mit  $V_{\text{core,Zelle}}/S$  ermittelt werden. Unter Einbezug des intermolekularen lateralen Abstands ( $h = 0.45$  nm) ergibt sich ein Verhältnis zur Dicke der Minimalfläche von 3.59 (**A16/6/6**) und von 3.39 (**A16/7/7**). Das sind realistische Werte für eine Organisation der Mesogene auf der Gyroid-Minimalfläche (Abb. 24a). Gegen diese Anordnung spricht jedoch die Molekülstruktur. So müssten die relativ starren, stäbchenförmigen *p*-Terphenyle flexibel sein, um sich an der gebogenen Gyroid-Minimalfläche anpassen zu können. Allerdings gibt es dafür ein Beispiel<sup>[118]</sup>, weshalb diese Anordnung mit diesem Argument nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 24:** Doppelgyroid-Struktur (Cub/ $Ia\bar{3}d$ ) von a) Organisation von X-förmigen Bolapolyphilen senkrecht zu der Minimalfläche, b) T-förmigen Bolapolyphilen, welche sich zu einer koaxialen „rod-bundle“-Phase organisieren<sup>[41]</sup>.

Die dritte mögliche Organisation ist die Aggregation der stäbchenförmigen Moleküle in Bündeln, welche parallel zu den Netzwerksegmenten liegen (Abbildung 23c, 24b) – wie es sie häufig für Bolapolyphile gefunden wurde<sup>[61]</sup>. Die multivalenten Knotenpunkte der Netzwerke, welche von den Glycerolgruppen gebildet werden, haben nach der Formel:  $d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}} \cdot 2\sqrt{2}$  einen Abstand von ca. 2.5-2.8 nm, dieser Wert entspricht in etwa der maximalen Moleküllänge eines Terphenyl-Bolapolyphils. Die Elementarzelle der kubischen  $Ia\bar{3}d$ -Phase wird aus ca. 276-346 Molekülen gebildet, bei 24 Netzwerksegmenten resultiert eine Molekülanzahl von 12-14 pro Bündel (Tab. 4). Die Anzahl der Moleküle pro Bündel und die Abweichung von 0.2 nm der Netzwerkabstände liegen dabei im Bereich bekannter T-förmiger Bolapolyphile (s. Tab. 3).

**Tabelle 3:** Vergleich von Strukturdaten der  $Ia\bar{3}d$ -Phase verschiedener *p*-terphenylbasierter Bolapolyphile mit konstantem Kettenvolumen  $x=32$  ( $V_R = 0.81 \text{ nm}^3$ ) und unterschiedlicher Kettenvolumenverteilung.



Verb.	Laterale Ketten $R^1$ und $R^2$	$a_{\text{cub}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}} \cdot L_{\text{max}}/\text{nm}$
SP16 <sup>[50]</sup>	$R^1 = R^2 = \text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	7.58	289.26	2.68	12.05	0.08
A16/7/7	$R^1 = \text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ , $R^2 = \text{OCHCH}_2(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{C}_7\text{H}_{15}$	7.47	276.85	2.64	11.5	0.04
S10/20	$R^1 = \text{H}$ , $R^2 = -\text{OCHCH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	7.55	291.11	2.67	10.86	0.07

x = Anzahl der Kohlenstoffatome

Alle drei in Tabelle 3 gegenübergestellten Terphenyle zeigen mit  $d_{\text{Knoten}} = 2.64\text{-}2.68 \text{ nm}$  etwa die gleiche Segmentlänge zwischen den Knoten der Netzwerke. Auch die Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel sind vergleichbar.

**Tabelle 4:** Strukturdaten der kubischen Phasen der Verbindungen A16/6/6, A16/7/7, A30/22/22 und A38/22/22.

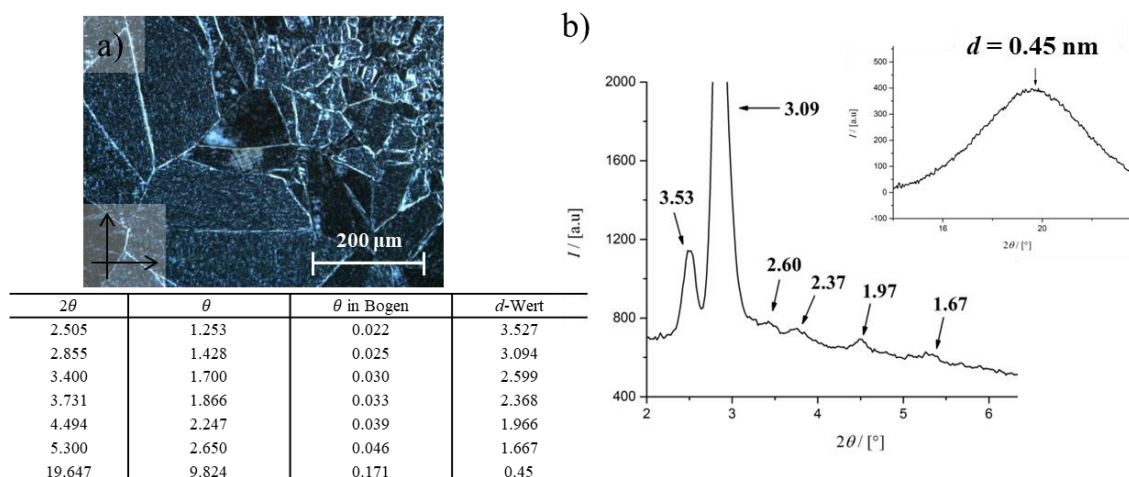
Verb.	Phase	$a_{\text{cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_R/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
A16/6/6	Cub/ $Ia\bar{3}d$ (HT)	7.94	1.29	0.76	500.57	345.36	2.81	14.4
A16/7/7	Cub/ $Ia\bar{3}d$ (HT)	7.47	1.34	0.81	416.83	276.85	2.64	11.5
A30/22/22	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.27	1.62	1.90	246.49	135.41	2.72	8.5
A38/22/22*	Cub/ $Pn\bar{3}m$	5.65	2.58	2.08	180.36	62.22	4.89	3.9

\*laterale lineare Kette enthält an Position fünf eine Dreifachbindung.

$d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}}/(2\sqrt{2})$  (für  $Ia\bar{3}d$ -Gitter),  $d_{\text{Knoten}} = (a_{\text{cub}}\sqrt{3})/4$  (für  $Fd\bar{3}m$ -Gitter),  $d_{\text{Knoten}} = (a_{\text{cub}}\sqrt{3})/2$  (für  $Pn\bar{3}m$ -Gitter),  $n_{\text{Bündel}}$  (Anzahl der Moleküle pro Bündel eines Netzwerksegments);  $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/24$  (für  $Ia\bar{3}d$ -Gitter),  $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/16$  (für  $Fd\bar{3}m$ -Gitter),  $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/16$  (für  $Pn\bar{3}m$ -Gitter),

Demnach konnte auch die vermutete Ausbildung der kubischen  $Ia\bar{3}d$ -Phase (Abbildung 9g) nachfolgend der  $Pm\bar{3}m$ -Phase bei Vergrößerung des Kettenvolumens bei gleichbleibender maximalen Kettenlänge (Verbindung **A16/5/5**,  $V_R = 0.71 \text{ nm}^3$ ) experimentell bestätigt werden. Eine Netzwerkstruktur, wie bereits früher beschrieben<sup>[36]</sup> (Abb. 23c) oder eine Anordnung der polyaromatischen Mesogenen auf der Minimalfläche (Abb. 23b) sind mögliche alternative Strukturen. Frühere Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung und die damit rekonstruierten ED-Karten<sup>[42]</sup> begünstigen allerdings das Modell der Bündel in den Netzwerken. Dieses wird daher auch für die hier beschriebenen  $Ia\bar{3}d$ -Phasen angenommen.

Bei weiterer Kettenvergrößerung (**A16/6/6** → **A16/7/7**) erfolgt erwartungsgemäß eine Verringerung der dicke der Bündel. Während die  $Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindungen **A16/6/6** und **A16/7/7** eine enantiotrope flüssigkristalline Phase darstellt, tritt im Kühlen der Verbindung **A16/7/7** bei  $T = 73^\circ\text{C}$  eine doppelbrechende monotrope Mesophase auf (Abb. 25a), deren Reflexe aus dem Kleinwinkeldiffraktogramm (Abb. 25b) sich mit keinen bekannten Gitter eindeutig indizieren lassen. Dazu müssen weitere röntgenographische Untersuchungen vorgenommen werden.



**Abbildung 25:** M5-Phase der Verbindung **A16/7/7**: a) doppelbrechende Textur bei  $T = 65^\circ\text{C}$  unter gekreuzten Polarisatoren; b) Röntgendiffraktogramme im Klein- und Weitwinkelbereich mit den dazugehörigen  $d$ -Werten (nm).

### 3.7 Die flüssigkristalline Diamantstruktur

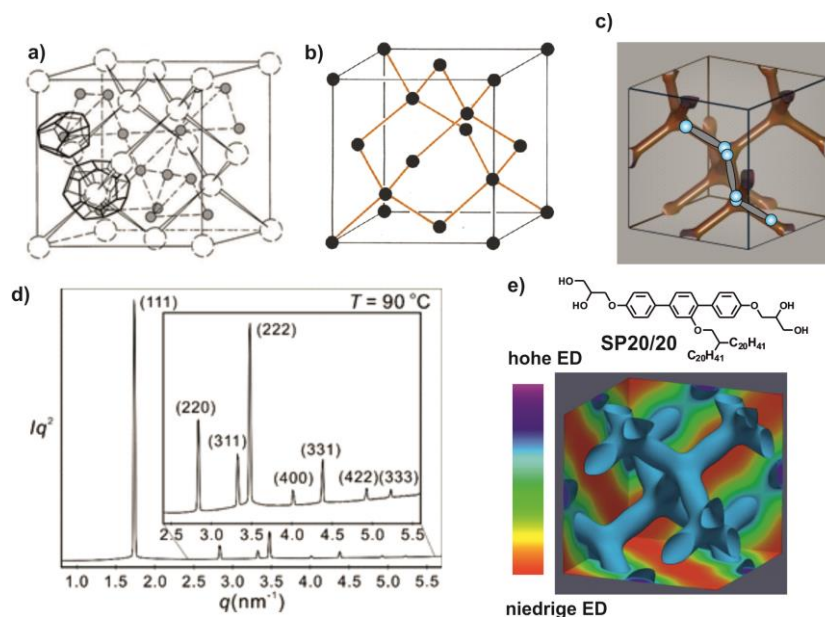
Auf der Suche nach der SG-Phase, die bei längeren Ketten und größerem Kettenvolumen zu erwarten ist (Abb. 9g), wurde die Verbindung **A30/22/22** dargestellt. Dabei wurde die lineare Alkylkette auf  $n = 30$  verlängert und eine verzweigte Kette mit Docosyl-Ästen verknüpft. Diese Verbindung zeigte im Heizen zwischen  $70$  und  $113^\circ\text{C}$  eine optisch isotrope Mesophase. Ein Indiz für deren Vorhandensein liefert dabei die hohe Viskosität der Substanz im Mesophasenbereich. Mit der Aufnahme einer DSC Heiz- und Kühlkurve konnten jedoch lediglich der Schmelz- und Kristallisationsübergang detektiert werden. Erst durch röntgenographische Untersuchungen konnte eine LC-Phase durch eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei  $d = 0.45 \text{ nm}$  und durch deutliche Reflexe im Kleinwinkelbereich bestätigt werden (Abb. 26d). Die Reflexe konnten dabei als (111)-, (220)-, (311)-, (222)-, (400)-, (331)-, (422)-, und (333)-Reflexe eines kubischen Gitters mit  $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie indiziert werden. Der dazu berechnete Gitterparameter  $a_{\text{cub}}$  beträgt  $6.27 \text{ nm}$  und ist somit im Vergleich zur kubischen Doppelgyroid-Struktur signifikant kleiner. Für die  $Fd\bar{3}m$ -Phase entspricht er den für  $p$ -Terphenylstrukturen bereits gefundenen Werten. Die Struktur der thermotropen  $Fd\bar{3}m$ -Phase, welche auch als einfache Diamantstruktur (single-diamond = SD) bekannt ist<sup>[37]</sup>, muss jedoch



deutlich von der lyotropen  $Fd\bar{3}m$ -Phase abgegrenzt werden.

Die lyotrope Phase, welche in Abbildung 26a dargestellt ist, ist in der Literatur bereits für binäre Lipidsysteme ausführlich beschrieben wurden<sup>[119]</sup>. Durch Aggregation von 8 großen und 16 kleinen Mizellen kann die lyotrope  $Fd\bar{3}m$ -Einheitszelle gebildet werden. Die polaren Einheiten der Lipide agglomerieren sich in den Mizellen und das Kontinuum zwischen den Mizellen wird von den unpolaren Alkylketten der Lipide ausgefüllt. Es handelt sich also um eine mizellare und um keine bikontinuierliche kubische Phase.

Die Struktur der thermotropen  $Fd\bar{3}m$ -Phase in Abbildung 26c wird hingegen durch eine Einzelnetzwerkstruktur repräsentiert. Die kubische  $Fd\bar{3}m$ -Elementarzelle besitzt ein Netzwerk hoher Elektronendichte, was darauf schließen lässt, dass dort die aromatischen  $\pi$ -Systeme und die terminalen polaren Kopfgruppen lokalisiert sind. Die lateralen Alkylketten bilden das elektronenarme Kontinuum (Abb. 26e). Der Unterschied zur Doppelgyroid-Struktur ist die Netzwerkanzahl und die höhere Valenz der Verzweigung an den Knotenpunkten. So besitzen die Knotenpunkte der  $Fd\bar{3}m$ -Phase vierfache Verzweigungen, welche eine tetraedrische Gestalt aufweisen. Aufgrund der strukturellen Analogie zur Diamantstruktur (Abb. 26b), wird diese Phase auch als „single-diamond“ Phase (SD) bezeichnet. In der thermotropen  $Fd\bar{3}m$ -Phase werden die polaren Gruppen an den tetraedrischen Knotenpunkten über Molekülbündel („rod-bundle`s“) der Aromaten miteinander verbunden.



**Abbildung 26:** Modelle der  $Fd\bar{3}m$ -Phase für verschiedene Systeme: a) lyotrope Phase eines binären Lipids<sup>[39]</sup>, b) Gitter eines Kohlenstoff-Diamantgitters<sup>[120]</sup>, c) thermotrope LC-Phase mit eingezeichneten Molekülbündeln – stäbchenförmiges Grundgerüst (grau) und Glycerolgruppen (blau) – in den tetraedrischen Netzwerk (braun), d) Synchrotron-Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich (SAXS) der Verbindung **A30/22/22**<sup>[116]</sup>, e) ED-Karte mit dazugehöriger Skala, der Verbindung **SP20/20**<sup>[50]</sup>. Das elektroneneiche Netzwerk wird aus den aromatischen System und den polaren Kopfgruppen gebildet und das Kontinuum von den elektronenarmen lateralen Alkylketten ausgefüllt.

Mit Hilfe des Gitterparameters können analog zur kubischen  $Ia\bar{3}d$ -Phase die Zellparameter berechnet werden, welche für die die Verbindung **A30/22/22** in der Tabelle 4 zusammengefasst sind.

Für die Verbindung **A30/22/22** ergeben sich anhand der Strukturparameter 136 Moleküle für eine  $Fd\bar{3}m$ -Einheitszelle, welche auf 16 Netzwerksegmente aufgeteilt sind. Demzufolge befinden sich im Querschnitt der Bündel 8.5 Moleküle. Dieser Wert ist im Vergleich zur  $Ia\bar{3}d$ -

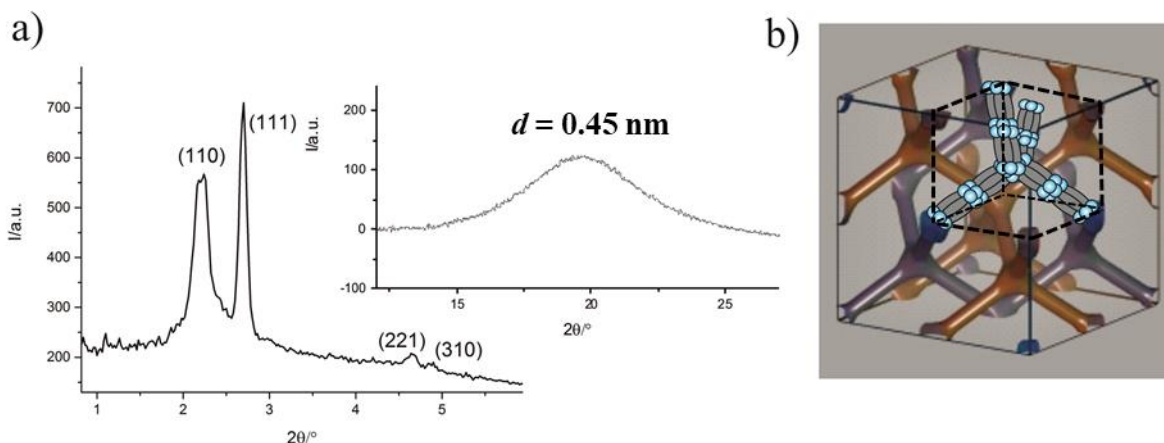
Phase kleiner und liegt sowohl an der signifikanten Vergrößerung des Kettenvolumens als auch an der Erhöhung der Valenz der Knoten von 3 (DG) auf 4 (SD). Der Knotenabstand zwischen den Verzweigungsstellen beträgt 2.7 nm und ist somit im Bereich der Länge der gestreckten Konformation ( $L_{\text{mol, max}} = 2.6$  nm) der *p*-terphenylbasierten Bolapolyphile. Durch die Synthese der Verbindung **A30/22/22** konnte ausgehend von der Verbindung **A16/6/6** ( $Ia\bar{3}d$ -Phase,  $V_R = 0.76$  nm<sup>3</sup>,  $L_{\text{max}} = 2.10$  nm) eine Volumenvergrößerung auf  $V_R = 1.80$  nm<sup>3</sup> und einer Verlängerung der maximalen Kettenlänge auf  $L_{\text{max}} = 3.85$  nm erreicht werden und dadurch die experimentelle Abfolge der kubischen Netzwerkphasen in Analogie zur Theorie (Abb. 9g) um die  $Fd\bar{3}m$ -Phase erweitert werden. Diese Phasensequenz ist zuvor nur bei den  $\pi$ -förmigen Bolapolyphilen von S. POPPE beschrieben wurden<sup>[50]</sup>.

Um letztlich die single-Gyroid-Phase zu realisieren, ist es daher notwendig noch längere Alkylketten an die Terphenyle zu knüpfen (Abb. 9g). Dazu wurden zunächst zwei mögliche Ansätze gewählt. Im ersten Versuch wurde mit der Verbindung **A20/30/30** auf eine lineare Eicosyl-Kette verkürzt und auf eine verzweigte Alkylkette mit Triacetyl-Ästen verlängert ( $V_R = 1.95$  nm<sup>3</sup>). Durch die drastische Verlängerung der verzweigten Alkylkette von ( $L_R = 3.10$  nm [**A30/22/22**] auf 4.10 nm,  $L_R =$  Länge der verzweigten Alkylkette) zeigte die Verbindung **A20/30/30** keinerlei Mesophasen, sondern nur einen Schmelz- und Kristallisationsübergang. Offensichtlich ist die Dichte der attraktiven Wechselwirkungen (H-Brücken) zu gering um eine Organisation in LC-Phasen aufrecht zu erhalten.

Im zweiten Ansatz wurde die Verbindung **A38/22/22** synthetisiert. Um den Effekt der verzweigten Alkylkette zu verringern, wurde diese wieder auf Docosyl-Äste verkürzt. Die lineare Kette wurde hingegen wieder drastisch von ( $L_R = 3.85$  nm [**A30/22/22**] auf 4.85 nm) verlängert. Für diese Verbindung konnte eine optisch isotrope Mesophase nachgewiesen werden, welche im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

### **3.8 Die Doppeldiamantstruktur aus Bündelpaaren**

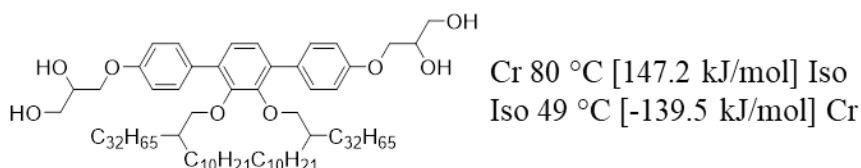
Oberhalb des Schmelzpunktes bei  $T = 57^\circ\text{C}$  hat die Verbindung **A38/22/22** einen thermodynamisch stabilen LC-Bereich über mehr als  $60^\circ\text{C}$ . In diesem optisch isotropen Bereich findet man im SAXS-Bereich vier Reflexe mit  $1/d$ -Werten im Verhältnis von  $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{9} : \sqrt{10}$ , welche sich als (110)-, (111)- (221)-, (310)-Reflexe eines kubisch primitiven  $Pn\bar{3}m$ -Gitters ( $a_{\text{cub}} = 5.65$  nm) indizieren lassen. Die diffuse Streuung im WAXS-Bereich mit einem Maximum bei  $d = 0.45$  nm (Abb.27a) bestätigt das Vorhandensein einer LC Mesophase. Ein Modell der möglichen Doppeldiamantnetzwerkstruktur (DD) ist in Abbildung 27b dargestellt. Analog der SD-Phase wird angenommen, dass sich die stabförmigen Moleküle in Bündeln aggregieren und zusammen mit den Glycerolgruppen die tetraedrische Netzwerkstruktur bilden. Die Knotenpunkte der Netzwerke werden durch die Lokalisierung der Glycerolgruppen gebildet und weisen eine vierfache Valenz auf, jedoch sind zwei Diamantnetzwerke interpenetriert (miteinander verwoben). Das Kontinuum wird analog der thermotropen kubischen Phasen durch die unpolaren Alkylketten ausgefüllt und eine Diamant-Minimalfläche separiert die beiden Netzwerke.



**Abbildung 27:**  $Pn\bar{3}m$ -Phase der Verbindung **A38/22/22**: a) Röntgendiffraktogramme im SAXS- und WAXS-Bereich, b) Phasenmodell mit eingezeichneter Elementarzelle und Darstellung der paarweisen Orientierung der stäbchenförmigen Mesogene in den Diamant-Netzwerken (grau) und der polaren Glycerolgruppen an den tetraedrischen Vierwegeverzweigungen (blau).

Für die Verbindung **A38/22/22** sind die Strukturdaten in der Tabelle 4 zusammengetragen. Der Abstand der Vierwegeverzweigungen beträgt 4.89 nm, somit ist der Abstand deutlich länger als die maximale Länge der Terphenylstruktur, demzufolge kann diese Anordnung nur existieren wenn die Netzwerksegmente durch longitudinale Paaren von Bündeln der Moleküle gebildet werden. Anhand des Gitterparameters von ( $a_{\text{cub}} = 5.65$  nm) ergibt sich eine Molekülanzahl von ca. 62-63 Molekülen, welche sich in der  $Pn\bar{3}m$ -Elementarzelle befinden. Dabei verteilen sich die Moleküle bündelartig auf je vier Netzwerksegmente beider Netzwerke. Demnach organisieren sich insgesamt 8 Moleküle in den Bündelpaaren, die das Segment bilden. Die 4-verzweigten Knotenpunkte werden somit aus 16 Glycerol-Einheiten gebildet. Eine solche Doppelmolekülstruktur für die Doppeldiamantstruktur der  $Pn\bar{3}m$ -Phase wurde bereits bei Biphenylderivaten mit semiperfluorierten Ketten von ZENG et. al gefunden.<sup>[38]</sup>

Die extreme Verlängerung der linearen Alkylkette zeigte, dass das Volumen oder die maximale Länge der lateralen Ketten zu groß waren um Netzwerke aus einfachen Molekülbündeln zwischen den Knoten aufrecht zu erhalten. Das System weicht unter Ausbildung von Bündelpaaren zwischen den Knoten aus, wodurch die Ausbildung der single-Gyroid-Phase nicht erreicht werden konnte. Dennoch konnte somit ein für Terphenylstrukturen neues und zu Biphenylsystemen analoges Verhalten beobachtet werden, indem sich die Moleküle zu einer Doppeldiamantstruktur bestehend aus Doppelmolekülbündeln organisieren. Der Übergang von Einzel- zu Doppelbündel führt zu zusätzlichem Volumen im Kontinuum, welches durch die Interpenetration zweier Netzwerke, ausgefüllt wird. Dies ist offensichtlich günstiger als der Übergang zu einer SG-Struktur. Der letzte Versuch zur Erzeugung der SG-Phase basiert auf der Einführung zweier verzweigter lateraler Ketten mit unterschiedlich langen Zweigen, wozu die tetracatenare Verbindung **B32/10** dargestellt wurde.



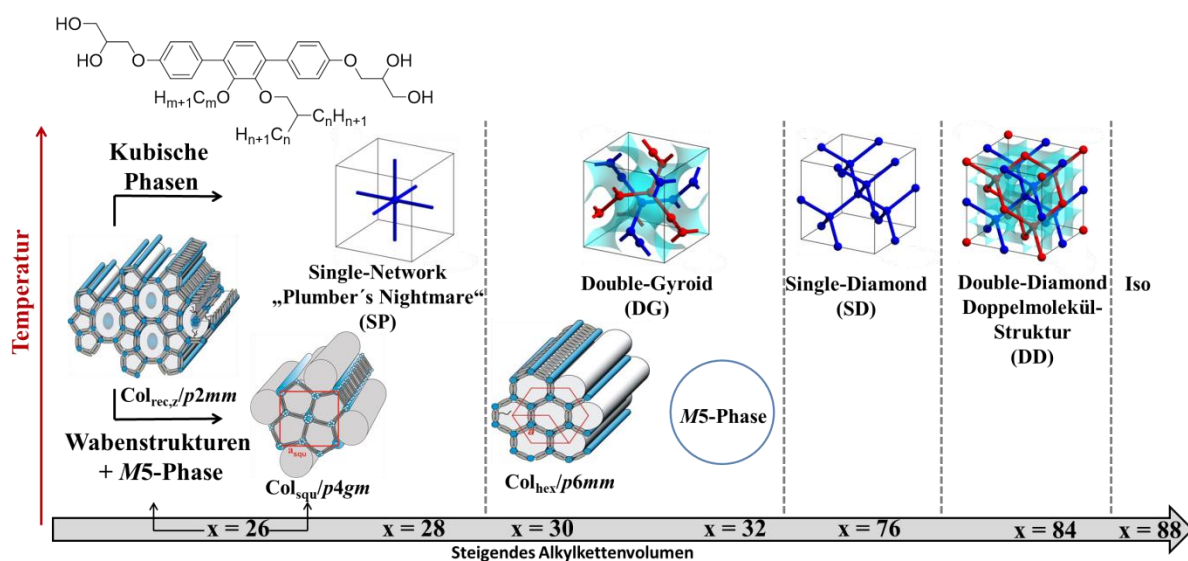
**Abbildung 28:** Strukturformel und Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der Verbindung **B32/10**.

Leider zeigt die Verbindung **B32/10** (Abb. 28) keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Kristallisation kann bis 49°C unterkühlt werden, ohne das eine Mesophase indiziert werden

kann. Auch hier ist die Dichte der attraktiven Wechselwirkungen offensichtlich nicht hinreichend um eine Netzwerkstruktur aufrecht zu erhalten. Damit ist die Suche nach der „echten“ Single-Gyroid Phase bisher erfolglos geblieben.

### 3.9 Zwischenfazit Kapitel I

Das Ziel im ersten Kapitel dieser Arbeit war die Suche nach der Single-Gyroid Phase. Zunächst wurden neue *p*-terphenylbasierte tricatenare Bolapolyphile mit relativ kurzen Ketten synthetisiert. Diese zeigten neben 5- und 6-Eck Wabenstrukturen und der zeolithähnlichen Phase aus 5- und 8-eckigen Zylindern weitere komplexe Mesophasen deren Struktur bislang zum Teil noch nicht aufgeklärt werden konnte. Eine Übersicht der Phasensequenz der tricatenaren Bolapolyphile ist in Abbildung 29 gegeben.

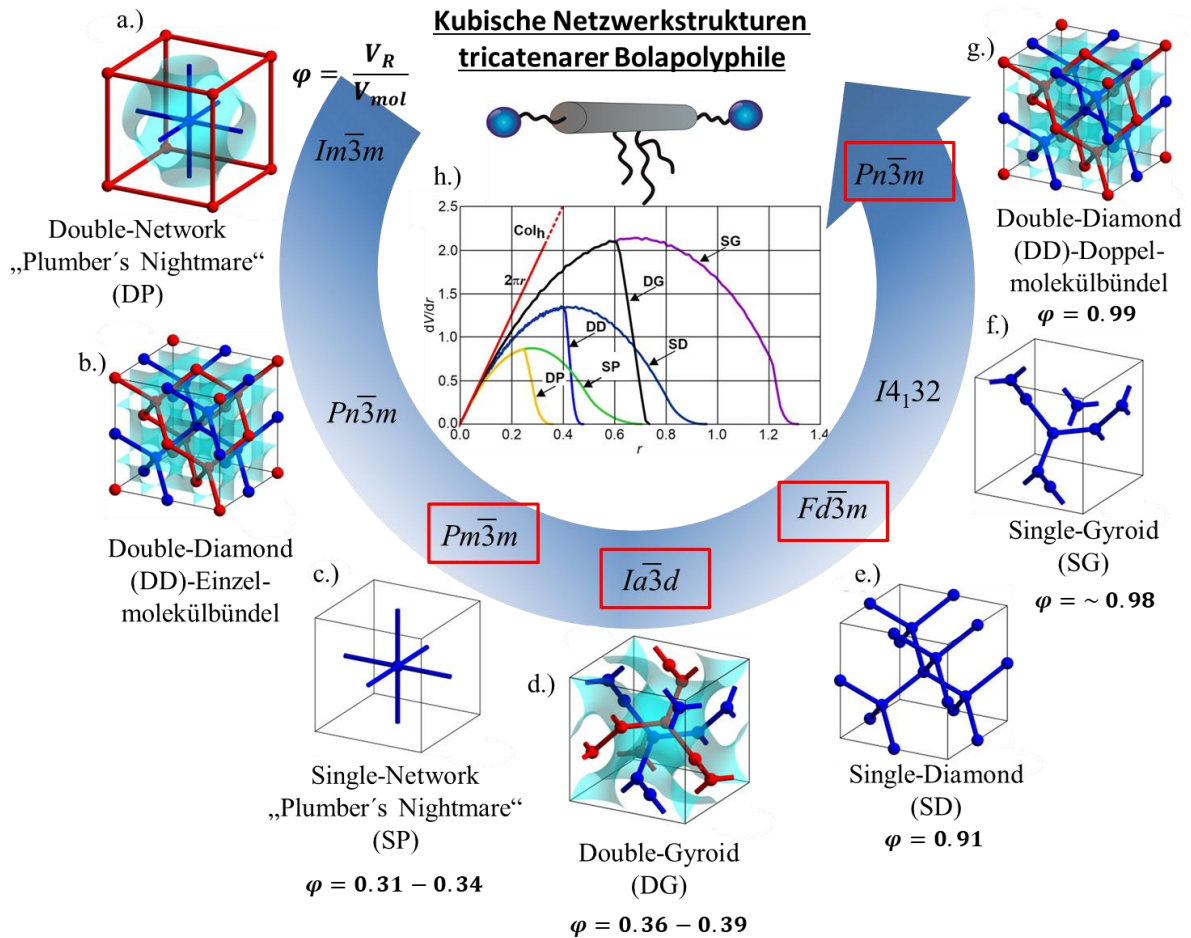


**Abbildung 29:** Kolumnare und kubische Phasensequenz tricatenarer Bolapolyphile  $A_m/n/o$  in Abhängigkeit des Kettenvolumens, einschließlich der unbekanntenen *M5*-Phase.

Diese Phasensequenz ähnelt den  $\pi$ -förmigen Terphenylen mit nur zwei linearen Alkylketten<sup>[50]</sup>. Bei kleinen Kettenvolumen und niedrigen Temperaturen werden polygonale Wabenstrukturen ausgebildet, welche bei Kettenverlängerung und Temperaturerhöhung durch Netzwerkstrukturen ersetzt werden (Abb. 29). Um die Ausbildung der kubischen Phasen zu begünstigen, wurden die Alkylketten und das Kettenvolumen durch die verzweigte Kette schrittweise vergrößert ( $x = 26-32$ ). Neben der single-„Plumber’s Nightmare“-Phase (SP-Phase mit  $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie) wurde bei weiterer Erhöhung des Kettenvolumens ( $x = 30$ ) eine double-gyroid-Phase (DG-Phase mit  $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie), eine einfache Diamantstruktur mit  $Fd\bar{3}m$ -Gitter und schließlich eine Doppeldiamantphase aus Paaren von Molekülbündeln gefunden. Das heißt, das System weicht der Bildung der SG Phase durch Maximierung der Knotendichte in den Netzwerken und Minimierung von deren Valenz aus, wobei bei dieser Betrachtung die linearen Verknüpfungen zwischen den Bündeln als zweiwertige Knoten aufgefasst werden können. In der Abbildung 30 ist die Sequenz der kubischen Netzwerkstrukturen in Abhängigkeit von  $\phi$  (Verhältnis aus Kettenvolumen ( $V_R$ ) und Kernstrukturlänge ( $L_{mol}$ )) dargestellt. Allerdings konnte auch bei weiterer Kettenverlängerung/ Volumenvergrößerung keine echte „Single Gyroid Phase“ erhalten werden, da dann offensichtlich keine stabilen Netzwerke mehr ausgebildet werden können. Ein möglicher Ausweg könnte eine Verstärkung



der H-Brücken durch Übergang zu Triolen und Polyolen (Kohlenhydraten) sein.<sup>[121],[122],[123]</sup> Allerdings kann für Polyole mit einer Vielzahl von H-Brücken sehr hohe Umwandlungstemperaturen erwartet werden, was die Untersuchung derartiger Verbindungen erschwert.



**Abbildung 30:** Übersicht der realisierten kubischen Netzwerkstrukturen (rot eingrahmt) und der hypothetischen und nicht realisierten Bolapolyphile  $A_m/n/o$  in Abhängigkeit von  $\varphi$  (Verhältnis Kettenvolumen  $[V_R]$  zu Kernstrukturlänge  $[L_{mol,min} = 2.1 \text{ nm}]$ ).

Ein alternativer Ausweg könnte eine noch breitere Kettenverteilung entlang des rigidem Segments sein, was die Ausbildung von Knoten höherer Valenz (SD/DD/SP/DP) verhindern sollte, insbesondere wenn diese Ketten den Glycerolgruppen benachbart sind. Daher wird im zweiten Kapitel dieser Arbeit der Einfluss zusätzlicher lateraler Ketten in peripherer Position auf das Mesophasenverhalten bolapolyphiler Strukturen untersucht.

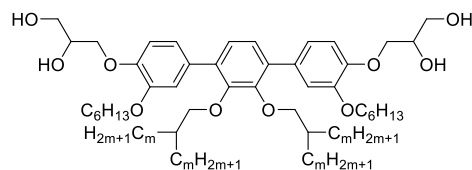
## 4 HEXACATENARE BOLAPOLYPHILE MIT P-TERPHENYL- UND BISTOLANBASIERTEN KERNSTRUKTUREN

### 4.1 p-Terphenylbasierte hexacatenare Bolapolyphile Cm

In diesen Abschnitt werden die hexacatenaren Terphenylstrukturen **Cm** vorgestellt. Diese besitzen neben den beiden verzweigten Ketten an der zentralen Catecholeinheit an den beiden äußeren aromatischen Einheiten zusätzlich jeweils eine konstant gehaltene *n*-Hexyloxykette. Die verzweigten Alkylketten am zentralen Kern werden dabei variiert. Die dargestellten Mesogene sowie deren Phasensequenz und Gitterparameter sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Mit steigender Kettenlänge nehmen die Schmelz- und Klärtemperaturen signifikant ab. Die Abnahme der Umwandlungstemperaturen lässt sich auf eine Störung der Wasserstoffbrückennetzwerke zwischen benachbarter Glycerolgruppen zurückführen, welche durch die eingeführten peripheren Alkylketten verursacht wird. So wird im Vergleich zu äquivalenten Terphenylstrukturen ohne periphere Ketten der Klärpunkt um 30-60°C herabgesetzt<sup>[50]</sup>. Das bedeutet, dass die zusätzlichen Alkylketten in der Lage sind Mesophasen zu destabilisieren. Alle Verbindungen **Cm** zeigen trotzdem flüssigkristalline Eigenschaften und bilden enantiotrope Mesophasen aus.

**Tabelle 5:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, d/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Cm**.

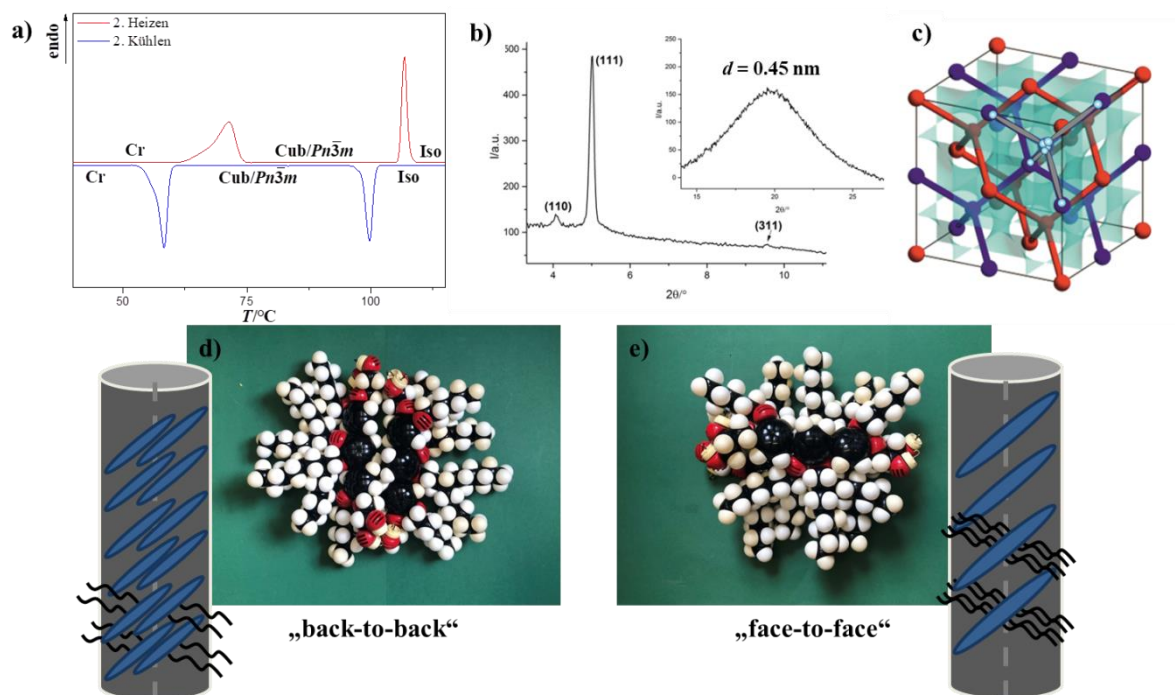


Verb.	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>C6</b>	H: Cr 71 [17.5] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 107 [11.8] Iso K: Iso 100 [-11.2] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 59 [-16.9] Cr	3.06 (90)
<b>C12</b>	H: Cr 60 [9.0] $3D_{\text{hex}}/\bar{R}3m$ 82 [8.5] Iso K: Iso 77 [-8.7] $3D_{\text{hex}}/\bar{R}3m$ 55 [-0.7] Cr	4.77, 2.20 (75)
<b>C16</b>	H: Cr 58 [11.9] $3D_{\text{hex}}/\bar{R}3m$ 79 [6.5] Iso K: Iso 73 [-7.0] $3D_{\text{hex}}/\bar{R}3m$ < 20 Cr	5.27, 2.20 (70)
<b>C22</b>	H: Cr 58 [109.6] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 71 [4.3] Iso K: Iso 68 [-4.2] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 46 [-97.3] Cr	3.39, 2.20 (65)

DSC-Peaktemperaturen des 2. Heiz- und Kühlzyklus (Heiz- und Kühlrate 10 K · min<sup>-1</sup>).

Die Textur der flüssigkristallinen Phase der Verbindung **C6** zeichnet sich durch hohe Viskosität und optischer Isotropie aus. Diese Merkmale sind charakteristisch für eine kubische Mesophase. Im DSC (Abb. 31a) erfolgt eine Phasenumwandlung bei  $T = 107^\circ\text{C}$ . Das Kleinwinkeldiffraktogramm unterhalb dieser Temperatur in Abbildung 31b zeigt drei deutliche Reflexe, welche mit den (110)-, (111)- und (311)-Reflexen eines kubischen Gitters mit einem  $Pn\bar{3}m$ -Gitter indiziert werden können und typisch für eine DD Phase sind. Der Gitterparameter des kubischen Gitters ist mit  $a_{\text{cub}} = 3.06$  nm kleiner als bei der ebenfalls terphenylbasierten Verbindung **A38/22/22** ohne Hexyloxyketten ( $a_{\text{cub}} = 5.36$  nm). Die Distanz zwischen den Knoten der DD-Struktur beträgt  $d_{\text{Knoten}} = 2.65$  nm und entspricht somit der einfachen Moleküllänge. Somit bildet die Verbindung **C6** eine DD-Einzelmolekülstruktur. Da nur 17 Me-

sogone an der Bildung der Einheitszelle beteiligt sind, werden die Bündel lediglich durch nur noch 2 Moleküle gebildet (Tab. 6). Das Strukturmodell in Abbildung 31c ist dabei analog zu der Verbindung **A38/22/22**, jedoch ist die Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel halbiert, was auf die Behinderung der Packung von mehreren Molekülen durch die peripheren Hexyloxyketten begründet werden kann. Eine Übersicht der Strukturparameter ist in Tabelle 6 gegeben. Die Packungsmöglichkeiten sind in der Abbildung 31d,e schematisch und mit CPK-Modellen dargestellt.



**Abbildung 31:** Verbindung **C6**: a) DSC der 2. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min), b) Diffraktogramme im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 90^\circ\text{C}$ , c) Strukturmodell der DD-Phase mit eingezeichneten Molekülen im Einzeletzwerksystem. CPK-Modelle und Modelle der Anordnung des Bolopolyphils **C6** d) „back-to-back“ und e) face-to-face Anordnung der Moleküle.

Dabei können sich die Moleküle mit den aromatischen *p*-Terphenylgerüst zueinander so organisieren, dass sich die lateralen Alkylketten der Mesogene in die entgegengesetzte Richtung organisieren („back-to-back“, Abb. 31d) oder sie können sich so verknäulen, dass sich die frei drehbaren peripheren Hexyloxyketten entgegengesetzt zu den am aromatischen Kern verknüpften Ketten lokalisieren und dann mit einem weiteren Molekül überlappen („face-to-face“, Stapelung von Einzelmolekülen, Abb. 31e).

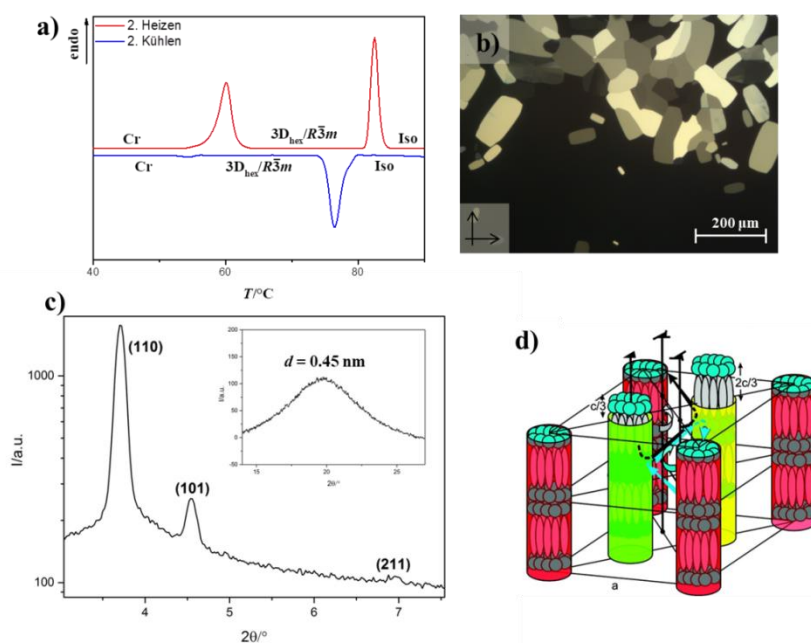
**Tabelle 6:** Strukturdaten Verbindungen **A38/22/22** und **C6-C22**.

Verb.	LC-Phase	$V_R/\text{nm}^3$	$a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$
<b>A38/22/22</b>	Cub/ $Pn\bar{3}m$	1.82	5.65	2.58	180.36	62.2	7.8	4.89
<b>C6</b>	Cub/ $Pn\bar{3}m$	1.35	3.06	2.13	28.65	16.6	2.1	2.65
<b>C12</b>	$3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$	1.62	4.77, 2.20	2.13	43.35	18.1	6.0	2.75
<b>C16</b>	$3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$	2.01	5.27, 2.20	2.53	52.90	18.6	6.2	3.04
<b>C22</b>	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	2.65	5.27, 2.20	3.12	21.90	6.3	6.3	5.27

$$V_{\text{Zelle}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a^2 \cdot c \text{ (3D}_{\text{hex}}\text{-Phasen).}$$

Die beobachtete Anzahl von 2 Molekülen je Bündel ist mit der Rücken-zu-Rücken Anordnung besser kompatibel. Diese erlaubt auch die bessere Raumauffüllung durch die Alkylketten.

Mit steigender Kettenlänge zeigen die Mesophasen der Verbindungen **C12** und **C16** ein ähnliches Mesophasenverhalten, welches anhand der Verbindung **C12** beschrieben wird. Im DSC der Verbindung **C12** (Abb.32a) kann beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei  $T = 77^\circ\text{C}$  eine hochviskose doppelbrechende Textur beobachtet werden. Dabei wachsen rechteckige Domänen zu einer mosaikförmigen Textur (Abb.32b). Die Röntgenbeugungsuntersuchungen im SAXS-Bereich bei  $T = 75^\circ\text{C}$  an der Verbindung **C12** zeigen drei deutliche Reflexe, welche mit den (110)-, (101)- und (211)-Reflexen eines rhomboedrischen Gitters mit  $R\bar{3}m$ -Symmetrie zugeordnet werden konnte (Abb. 32c). Die zusätzliche diffuse Streuung bei  $d = 0.45\text{ nm}$  bestätigt dabei das Vorhandensein einer LC-Phase. Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  können der Tabelle 6 entnommen werden, dabei entspricht  $c$  der Moleküllänge  $L_{\text{mol}} = 2.1\text{-}2.6\text{ nm}$ . Um die Orientierung der Mesogene in der  $R\bar{3}m$ -Phase näher zu beschreiben, wird das Modell einer bereits veröffentlichten  $p$ -terphenylbasierten Verbindung verwendet, welches in Abbildung 32d dargestellt ist<sup>[32]</sup>.

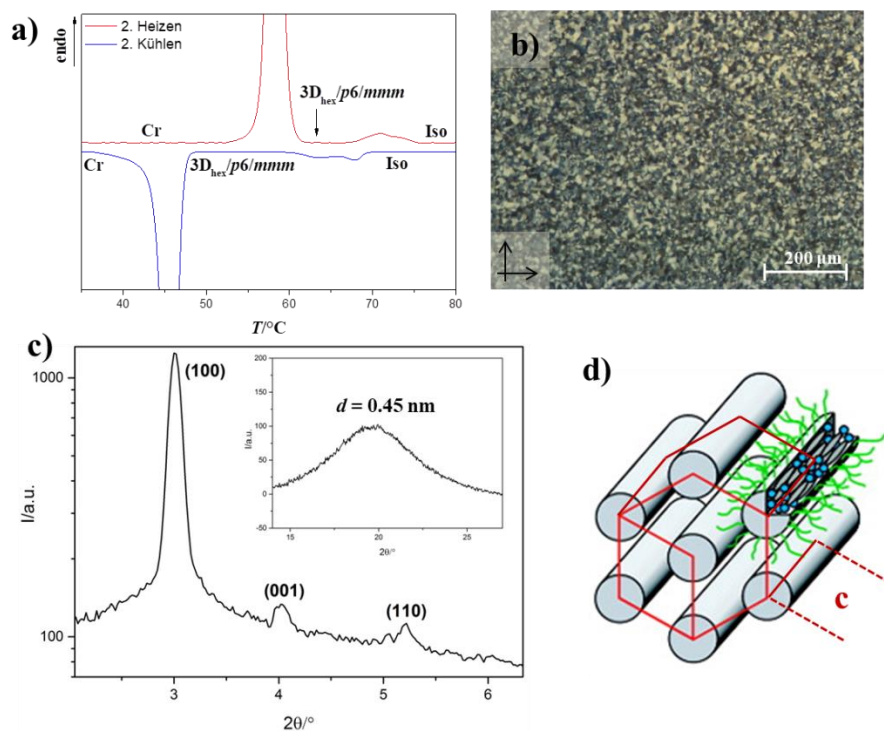


**Abbildung 32:** Verbindung **C12**: a) DSC des 2. Heiz- und Kühlzyklus (10K/min), b) Textur unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 82^\circ\text{C}$ , c) Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelaufnahme ( $T = 75^\circ\text{C}$ ), d) Modell der rhomboedrischen  $3D_{\text{hex}}$ -Phase.

In der  $3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$ -Phase bildet das aromatische Grundgerüst mit den terminal verknüpften Glycerolgruppen ein Arrangement aus Säulen von Molekülbündeln, welche auf dem hexagonalen Gitter parallel zur  $c$ -Achse organisiert sind. Durch diese Molekülkonstellation kann von einer „rod-bundle“-Phase gesprochen werden. Das Kontinuum zwischen den Säulen aus Bündeln der Terphenyleinheiten wird durch die lateral gebundenen Alkylketten ausgefüllt. Die Säulen auf dem rhomboedrischen Gitter zeigen zueinander einen Versatz in  $c$ -Richtung. Die  $R\bar{3}m$ -Einheitszelle wird genau von drei Säulen gebildet. Die roten Säulen dienen als Bezugssystem. Die Ebene der Domänen der Glycerole wird mit Null festgelegt. Relativ zu dieser ist die grüne Säule um  $c/3$  und die gelbe Säule um  $2c/3$  versetzt, d.h. es handelt sich hier um eine ABC-Korrelation der Periodizitäten benachbarter Säulen. Der Abstand zwischen zwei be-

nachbarten Säulen kann aus dem Gitterparameter  $a_{\text{hex}}$  mit  $d = a/3^{1/2}$  berechnet werden. Für **C12** ergibt sich für den lateralen Kolonnenabstand demnach  $d_{\text{col}} = 2.75$  nm und für **C16** ergibt sich  $d_{\text{col}} = 3.04$  nm (Tab.6). Dabei lässt sich erkennen, dass wie erwartet die Distanz zwischen zwei Säulen mit steigender Kettenlänge zunimmt.

Zur signifikanten Erhöhung des Kettenvolumens auf  $V_R = 2.65$  nm<sup>3</sup> wurde die Verbindung **C22** dargestellt. Das DSC in Abbildung 33a zeigt am LC-Iso-Übergang bei  $T = 71^\circ\text{C}$  als auch am Iso-LC -Übergang bei  $T = 68^\circ\text{C}$  jeweils einen breiten Peak mit einer kleinen Schulter. Die POM-Untersuchungen an der Verbindung **C22** zeigten im Mesophasenbereich kleine Mosaiken, wie die Textur in Abbildung 33b zeigt. Eine Änderung der Textur an der Schulter im DSC konnte nicht beobachtet werden. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 33c unterscheidet sich in der Lage der Reflexe von der  $R\bar{3}m$ -Phase. Die drei Reflexe konnten den Miller'schen Indizes (100), (001) und (110) eines dreidimensionalen hexagonalen Gitters mit  $p6/mmm$ -Symmetrie zugeordnet werden. In früheren Arbeiten wurde von einem Übergang zwischen korrelierten und nicht-korrelierten hexagonalen „rod-bundle“-Phasen mit zunehmenden Kettenvolumen berichtet<sup>[32]</sup>. Hier wird jedoch ein Kettenlängen abhängiger Übergang zwischen zwei korrelierten hexagonalen „rod-bundle“-Phasen beschrieben.



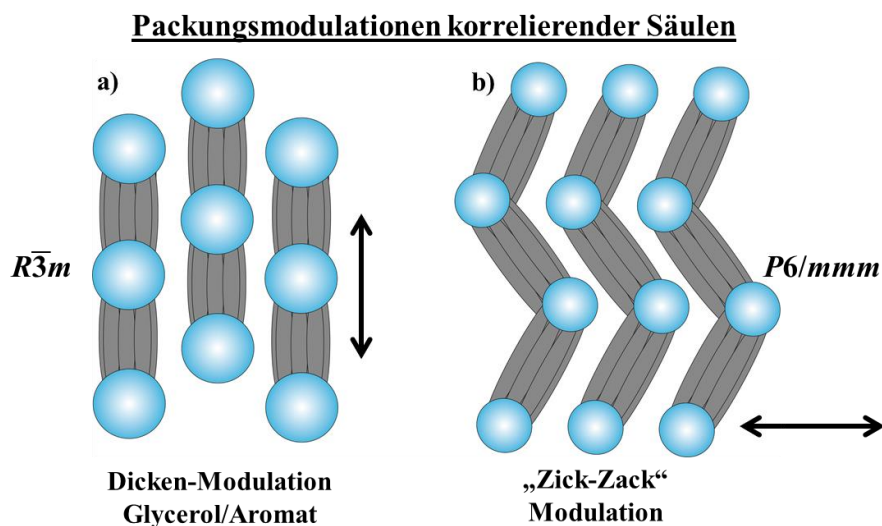
**Abbildung 33:** Verbindung **C22**: a) DSC aus dem 2. Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min), b) mosaikartige Textur zwischen gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 70^\circ\text{C}$  c) Diffraktogramme im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 65^\circ\text{C}$ , d) Modellanschnitt der „rod-bundle“-Struktur kolonnarer Phasen.

In jeder Einheitszelle befindet sich eine einzelne Säule, somit entspricht der Gitterparameter  $a$  den Abstand zwischen zwei Kolonnen ( $d_{\text{col}} = a$ ). Der Gitterparameter  $c$  wird analog der  $R\bar{3}m$ -Phase von der Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  bestimmt. Die Säulen werden aus Bündeln von 6-7 Molekülen im Querschnitt gebildet (Tab. 6). Ein weiterer Unterschied ist in der Korrelation der Säulen zu finden. Während bei kürzeren Alkylketten die Glycerol-Bereiche der Säulen um  $c/3$  versetzt sind, befinden sich diese bei den Säulen der Verbindung **C22** auf einem gleichen Höhenniveau. Ein 3D-Modell der dreidimensionalen hexagonalen Phase mit  $P6/mmm$ -Gitter ist in Abbildung 33d dargestellt. Die unterschiedliche Verschiebung der Säulen lässt sich auf das



Alkylkettenvolumen zurückführen. Es liegt eine Modulation der Säulen vor, welche durch die Abfolge von Glycerol-Terphenyl hervorgerufen wird. Daher weichen, aufgrund des unterschiedlichen Platzbedarfs, die Bereiche der Glycerole und Terphenyle benachbarter Säulen einander aus, um das freie Volumen zu minimieren. Dies begünstigt die ABC-Struktur der  $R\bar{3}m$ -Phase. Ist das Kontinuum ausreichend mit Alkylkettenvolumen gefüllt, ist eine Verschiebung der Säulen zur Verringerung des freien Volumens zwischen diesen nicht mehr notwendig, was entweder zur nicht-korrelierten  $Col_{hex}/p6mm$ -Phase oder zur AA-korrelierten  $3D_{hex}/P6/mmm$ -Phase führt.

Die *p*-terphenylbasierten hexacatenaren Bolapolyphile **Cm** zeigen durch die zu den Glycerolgruppen *ortho*-ständigen Alkylketten niedrigere LC-Iso Umwandlungstemperaturen. Bei kleinem Kettenvolumen organisieren sich die Mesogene in einer kubischen DD-Phase, deren Netzwerk durch eine Einzelbündelstruktur charakterisiert ist. Bei längeren Ketten ordnen sich die Moleküle zu hexagonal geordneten Säulenstrukturen. Dabei liegen die Säulen zunächst zueinander versetzt vor ( $R\bar{3}m$ ) und nehmen bei zunehmenden Kettenvolumen eine Korrelation auf einem  $3D_{hex}/P6/mmm$ -Gitter an. Der Übergang von einer gestaffelten Anordnung der Säulen in der  $R\bar{3}m$ -Phase zu einer nicht-gestaffelten AA-Korrelation in der  $3D_{hex}$ -Phase könnte auf einen zunehmenden Einfluss der Beweglichkeit der Säulen erklärt werden.



**Abbildung 34:** Modulationsmöglichkeiten kolumnarer korrelierender Säulenstrukturen in a) Dicken-Modulation zwischen Glycerolen und Terphenylen schränkt die Verschiebung der Säulen entlang der *c*-Richtung ein und in b) „Zick-Zack“-Modulation ermöglicht die Modulation in *a-b*-Ebene.

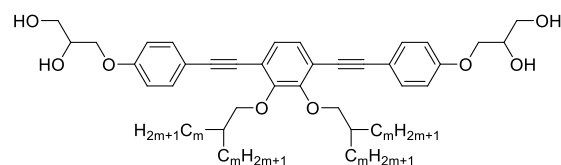
Dabei kann zwischen zwei Modulationen der Säulen unterschieden werden. Die Dickenmodulation (Abb. 34a), welche durch die Bündel aus Terphenylen und den Agglomeraten der Glycerolgruppen hervorgerufen wird. Diese Anordnung ist begünstigt durch die Maximierung der Packungsdichte, wodurch ein Versatz zwischen den Säulen hervorgerufen wird (s.  $R\bar{3}m$ -Phase). Und die „Zick-Zack“-Korrelation (Abb. 34b) in der die stäbchenförmigen Terphenyle wellenförmig organisiert sind, wodurch die Glycerolgruppen bevorzugt nebeneinander organisiert sind. Diese Struktur könnte aufgrund der zusätzlichen Dynamik durch die lateralen Fluktuationen entropisch begünstigt sein (s.  $3D_{hex}/P6/mmm$ ). Longitudinale Fluktuationen begünstigen demgegenüber die nicht-korrelierte  $Col_{hex}$ -Phase.

#### 4.2 Tetracatenare Bistoln-Derivate

Ein weiteres Strukturkonzept basiert auf den tetracatenaren 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-basierten (Bistoln)-Bolopolyphilen **SPm**, welches bereits von S. Poppe eingeführt wurde und an dieser Stelle erweitert wird<sup>[50]</sup>. Die tetracatenaren Bolopolyphile zeichnen sich durch zwei verzweigte Alkylketten an der mittleren catecholbasierten Einheit aus. Für diese Bistoln-Derivate wurde eine Vielzahl von noch unbekanntem Mesophasen beschrieben, weshalb dieser Strukturtyp vom besonderen Interesse ist. Bevor der Einfluss von peripheren Alkylketten beschrieben wird, wurde die Reihe der tetracatenaren Bolopolyphile **SPm** zunächst um die kurz-kettigen Homologen ergänzt, um eine komplette homologe Reihe für den Vergleich mit den eigentlich interessierenden Verbindungen **Em/n** (s. nächstes Kapitel) zu haben.

In der Tabelle 7 sind die Phasensequenzen mit Umwandlungstemperaturen- und enthalpien sowie Gitterparameter für die Verbindungen **Dm** gemeinsam mit bereits bekannten Verbindungen **SPm**<sup>[50]</sup> zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Dm** und **SPm**.<sup>[50]</sup>



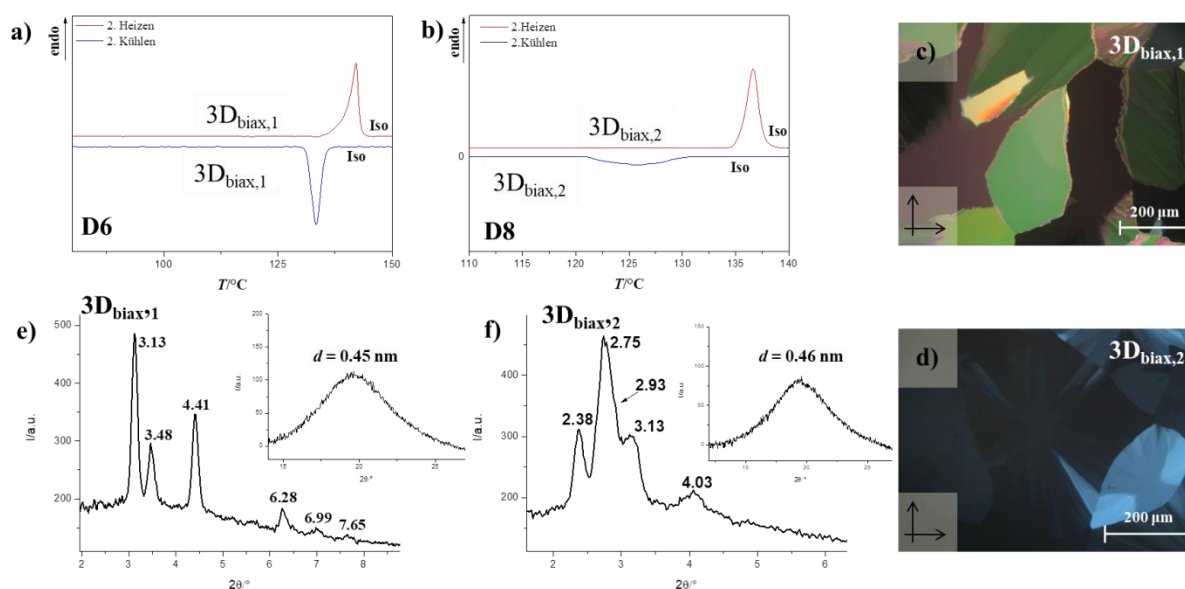
Verb	m	x	$V_R/\text{nm}^3$	$L_R/\text{nm}$	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ x mol}^{-1}$ ]	$a, b, c, d/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>D4</b>	4	20	0.51	0.85	H: Cr 111 [2.0] Iso K: Iso < 20 Cr	-
<b>D6</b>	6	28	0.71	1.10	H: Cr < 20 3D <sub>bias,1</sub> 142 [3.5] Iso K: Iso 136 [-3-3] 3D <sub>bias,1</sub> < 20 Cr	-
<b>D8</b>	8	36	0.91	1.35	H: Cr < 20 3D <sub>bias,2</sub> 136 [1.8] Iso K: Iso 126 [-0.9] 3D <sub>bias,2</sub> < 20 Cr	-
<b>SP10</b>	10	44	1.11	1.60	H: Cr 104 [0.6] 3D <sub>hex</sub> 126 [0.3] M2 135 [0.3] M3 143 [1.2] Iso K: Iso 139 [-1.2] M3 133 [-0.4] 3D <sub>hex</sub> <sup>3</sup> 57 [-0.3] Cr	$a = 5.74, c = 3.36$ (110)
<b>SP12</b>	12	52	1.30	1.85	H: Cr 106 [1.0] M4 139 [0.1] 3D <sub>hex</sub> /P6/mmm 155 [2.8] Iso K: Iso 153 [-2.8] 3D <sub>hex</sub> /P6/mmm < 20 Cr	$a = 3.53, c = 3.11$ (150)
<b>SP14</b>	14	60	1.50	2.10	H: Cr 39 [2.2] M4 154 [6.0] Iso K: Iso 149 [-3.2] M4 < 20 Cr	-
<b>SP16</b>	16	68	1.70	2.35	H: Cr 51 [102.8] M4 145 [1.9] Iso K: Iso 163 [-2.2] M4 < 20 Cr	-
<b>SP18</b>	18	76	1.90	2.60	H: Cr 87 [40.7] Cub/ $Ia\bar{3}d$ [0.7] 135 Iso K: Iso 100 [-0.7] Cub/ $Ia\bar{3}d$ [-37.2] 29 Cr	$a_{\text{cub}} = 8.58$ (100)
<b>SP20</b>	20	84	2.10	2.85	H: Cr 66 [125.4] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 143 [3.8] Iso K: Iso 126 [-2.0] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 30 [-101.3] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.66$ (120)
<b>SP22</b>	22	92	2.30	3.10	H: Cr 68 [77.9] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 130 [1.6] Iso K: Iso 119* [-] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 44 [-131.6] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.46$ (120)

DSC-Peaktemperaturen des 2. Heiz- und Kühlzyklus (Heiz- und Kühlrate 10 K · min<sup>-1</sup>).

\*Umwandlungstemperaturen mittels Polarisationsmikroskop bestimmt.

Für sehr kurze Alkylketten kann mit der Verbindung **D4** keine Mesophase ausgebildet werden. Erst durch Kettenverlängerung um zwei bzw. vier CH<sub>2</sub>-Gruppen je Zweig der verzweigten Alkylketten konnte sich mit den Verbindungen **D6** und **D8** eine Mesophase ausbilden. Die Verbindungen **D6** und **D8** zeigen im zweiten Heizen und Kühlen (Abb. 35a,b) nur einen LC-Iso bzw. einen Iso-LC-Übergang und zeigen keine Rekristallisation. Die Umwandlungs-

temperaturen bei  $T = 142^\circ\text{C}$  (**D6**) und  $T = 136^\circ\text{C}$  (**D8**) sind ähnlich zu den Homologen mit längeren Kettenlängen. Beide LC-Phasen sind enantiotrop und zeigen eine mosaikartige Textur hoher Viskosität. Während die Mosaik der Verbindung **D6** gegenüber der Verbindung **D8** stark doppelbrechend sind, besitzen beide Texturen in Abbildung 35c,d isotrope Bereiche, welche durch Drehung des Polarisators doppelbrechend werden. Beide Phasen sind also biaxial. Die biaxialen LC-Phasen zeigen im SAXS-Bereich (Abb. 35e,f) unterschiedliche Diffraktogramme. Die Verbindung **D6** zeigt drei scharfe Reflexe zwischen  $d = 3\text{--}5\text{ nm}$  und 3 Reflexe zwischen  $d = 6\text{--}8\text{ nm}$ . Das Diffraktogramm im SAXS-Bereich der Verbindung **D8** zeigt zwischen  $d = 2\text{--}5\text{ nm}$  fünf Reflexe. Mit der diffusen Streuung im Röntgenweitwinkelbereich bei  $d = 0.45\text{--}0.46\text{ nm}$  kann das Vorliegen einer LC-Phase bestätigt werden. Beide Streubilder konnten bisher keiner bekannten Raumgruppe zugeordnet werden und sind zudem unterschiedlich zu den *M*-Phasen *M2-M4* der höheren Homologen **SPm** (Tab. 7). Durch die mosaikartigen Texturen und hohe Viskosität kann dabei auf 3D-Phasen geschlossen werden, weshalb die Mesophasen zunächst als  $3D_{\text{biax},1}$  (**D6**) und als  $3D_{\text{biax},2}$  (**D8**) bezeichnet werden.



**Abbildung 35:** a,b) DSC's der Verbindungen **D6** und **D8** des zweiten Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min), c,d) Texturen unter gekreuzten Polarisatoren c) der Verbindung **D6** bei  $T = 130^\circ\text{C}$  und d) der Verbindung **D8** bei  $T = 120^\circ\text{C}$ , e,f) Röntgendiffraktogramme im SAXS- und WAXS-Bereich e) der Verbindung **D6** bei  $T = 120^\circ\text{C}$  und f) der Verbindung **D8** bei  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Bei längeren Alkylketten wurde mit der Verbindung **SP10** eine Organisation der Mesogene zu einer möglichen hexagonalen 3D-Phase, welche eine charakteristische Mosaiktextur aufweist, beschrieben. Die Verbindungen **SP12**, **SP14** und **SP16** zeigten eine Vielzahl unbekannter Mesophasen, worunter die Hochtemperaturphase der Verbindung **SP12** als  $3D_{\text{hex}}/p6/mmm$  indiziert wurde. Bei den Verbindungen mit den längsten Alkylketten **SP18**, **SP20** und **SP22** wurden die kubische  $Ia\bar{3}d$ -Phase ausgebildet. In dieser DG-Phase sind die Moleküle in Bündel organisiert, welche die 3-wertigen Knoten verknüpfen<sup>[50]</sup>.

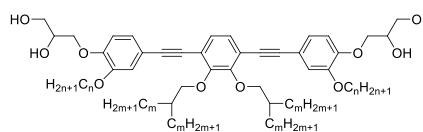
Die Strukturen der *M*-Phasen und  $3D_{\text{biax}}$ -Phasen der Verbindungen **Dm** und **SPm** sind bisher noch unbekannt. Da sie bezüglich Kettenlänge vor der  $Ia\bar{3}d$ -Phase auftreten, sind kolumnare Bündelphasen, wie für die Verbindungen **Cm** beschrieben eher unwahrscheinlich. Es sind sowohl „Mesh“-Phasen als auch bikontinuierliche Netzwerkstrukturen denkbar. Dies erfordert weitere detaillierte Untersuchungen.



### 4.3 Hexacatenare Bistolan-Derivate En/m

Um zu untersuchen, ob zusätzliche Alkyloxyketten an den peripheren Aromaten in der Lage sind neue kubische und nicht-kubische Netzwerkstrukturen auszubilden und damit zur Strukturaufklärung der 3D-Phasen und *M*-Phasen der Verbindungen **Dm** und **SPm** beitragen zu können, wurde der Einfluss peripherer Seitenketten auf das Phasenverhalten analysiert. Dazu wurde die Länge der peripheren Ketten schrittweise von Ethyl-, Hexyl-, Dodecyl- bis zu Octadecylketten verlängert. Die verzweigten Ketten an der zentralen Einheit wurden ebenfalls variiert. Eine Übersicht der Verbindungen **En/m** ist in Tabelle 8 gegeben, welche nach steigendem Gesamtkettenvolumen ( $V_R$ ) geordnet ist. Zudem gibt  $x$  die Gesamtkohlenstoffanzahl der lateralen Ketten an und  $L_R$  die Länge der längsten am Mesogen befindlichen Alkylkette. Die dazugehörigen Phasensequenzen und Gitterparameter können ebenfalls aus der Tabelle 8 entnommen werden.

**Tabelle 8:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandelungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, b, c/\text{nm}$ ) der Verbindungen **En/m**.



Verb.	n	m	x	$V_R$	$L_R$	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ}$ x $\text{mol}^{-1}$ ]	$a, b, c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>E6/4</b>	6	4	32	0.82	0.85	H: Cr 98 [4.8] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 122 [10.3] Iso K: Iso 118 [-10.0] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 92 [-4.3] Cr	$a_{cub} = 3.74$ (110)
<b>E6/6</b>	6	6	40	1.02	1.35	H: Cr 110* [-] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 135 [14.7] Iso K: Iso 131 [-13.8] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 104* [-] Cr	$a_{cub} = 3.74$ (110)
<b>E6/8</b>	6	8	48	1.22	1.35	H: Cr 112* [-] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 141 [15.0] Iso K: Iso 137 [-14.7] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 105* [-] Cr	$a_{cub} = 3.76$ (90)
<b>E12/6</b>	12	6	52	1.32	1.60	H: Cr < 20 Cub/ $Pn\bar{3}m$ 140 [13.9] Iso K: Iso 135 [-13.3] Cub/ $Pn\bar{3}m$ < 20 Cr	$a_{cub} = 3.67$ (120)
<b>E2/12</b>	2	12	56	1.42	1.85	H: Cr 92 [1.6] $3D_{uniax,1}$ 129 [8.0] Iso K: Iso 123 [-6.4] $3D_{uniax,1}$ < 20 Cr	
<b>E6/10</b>	6	10	56	1.42	1.60	H: Cr 111* [-] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 141 [15.0] Iso K: Iso 137 [-16.3] 102* [-] Cub/ $Pn\bar{3}m$ < 20 Cr	$a_{cub} = 3.73$ (120)
<b>E12/8</b>	12	8	60	1.52	1.60	H:Cr < 20 Cub/ $Pn\bar{3}m$ 139 [13.8] Iso K: Iso 134 [-12.5] Cub/ $Pn\bar{3}m$ < 20 Cr	$a_{cub} = 3.68$ (120)
<b>E2/14</b>	2	14	64	1.62	2.10	H: Cr < 20 $3D_{biax,3}$ 134 [3.6] Iso K: Iso 130 [-3.3] $3D_{biax,3}$ < 20 Cr	
<b>E6/12</b>	6	12	64	1.62	1.85	H: Cr 63* [-] Orth/ $Fmmm$ 116 [3.1] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 126 [5.2] Iso K: Iso 117 [-3.5] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 84 [-4.2] Orth/ $Fmmm$ < 20 Cr	$a = 12.15, b = 7.33,$ $c = 5.69$ (110) $a_{cub} = 3.74$ (121)
<b>E18/6</b>	18	6	64	1.62	2.35	H:Cr < 20 Cub/ $Pn\bar{3}m$ 120 [5.8] Iso K: Iso 111 [-4.6] Cub/ $Pn\bar{3}m$ < 20 Cr	$a_{cub} = 3.64$ (100)
<b>E12/10</b>	12	10	68	1.71	1.60	H: Cr 80* [-] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 122 [2.8] Iso K: Iso 117 [-2.4] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 60* [-] $3D_{hex}/P6/mmm$ < 20 Cr	$a = 5.83, c = 5.28$ (55) $a_{cub} = 3.72$ (110)
<b>E2/16</b>	2	16	72	1.81	2.35	H: Cr < 20 $3D_{biax,3}$ 121 [3.2] Iso K: Iso 113 [-2.4] $3D_{biax,3}$ < 20 Cr	
<b>E6/14</b>	6	14	72	1.81	2.10	H: Cr 69 [4.9] $3D_{hex}/P6_3/m$ 123 [7.2] Iso K: Iso 116 [-6.0] $3D_{hex}/P6_3/m$ < 20 Cr	$a = 7.14, c = 5.80$ (100)

Verb.	m	n	x	$V_R$	$L_R$	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	$a, b, c/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>E12/12</b>	12	12	76	1.91	1.85	H: Cr 22 [0.9] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 119 [5.5] Iso K: Iso 112 [-5.1] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 15 [-0.7] Cr	$a = 3.23, c = 4.70$ (100)
<b>E2/18</b>	2	18	80	2.01	2.60	H: Cr 54 [82.7] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 115 [3.2] Iso K: Iso 92 [-1.5] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 14 [-69.1] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.57$ (100)
<b>E6/16</b>	6	16	80	2.01	2.35	H: Cr 50 [116.5] $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$ 121 [5.3] Iso K: Iso 113 [-4.4] $3D_{\text{hex}}/P6_3/m < 20$ Cr	$a = 7.17, c = 5.84$ (100)
<b>E12/14</b>	12	14	84	2.11	2.10	H: Cr < 20 $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 117 [6.0] Iso K: Iso 108 [-4.7] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm < 20$ Cr	$a = 3.26, c = 4.68$ (100)
<b>E2/20</b>	2	20	88	2.21	2.85	H: Cr 59 [27.0] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 123 [4.3] Iso K: Iso 105 [-2.0] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 28 [-94.5] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.53$ (100)
<b>E6/18</b>	6	18	88	2.21	2.60	H: Cr 53 [81.7] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 91 [1.4] $3D_{\text{biax},4}$ 110 [3.7] Iso K: Iso 72 [-1.1] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 9 [-46.7] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.39$ (80)
<b>E18/12</b>	18	12	88	2.21	2.35	H: Cr 12 [25.0] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 110 [4.2] Iso K: Iso 103 [-3.4] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm -2$ [-53.2] Cr	$a = 3.36, c = 5.36$ (100)
<b>E12/16</b>	12	16	92	2.31	2.35	H: Cr 20 [62.0] $3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$ 121 [8.3] Iso K: Iso 117 [-8.0] $3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$ 5 [-60.2] Cr	$a = 5.96, c = 2.68$ (80)
<b>E6/20</b>	6	20	96	2.41	2.85	H: Cr 61 [106.3] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 110 [4.6] iso K: Iso 94 [-3.2] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 21 [-82.8] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.60$ (90)
<b>E6/22</b>	6	22	108	2.61	3.10	H: Cr 67 [120.9] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 117 [5.7] Iso K: Iso 102 [-1.9] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ 32 [-104.6] Cr	$a_{\text{cub}} = 8.59$ (100)
<b>E12/22</b>	12	22	116	2.91	3.10	H: Cr 46 [53.8] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 114 [0.6] Iso K: Iso 110 [-0.6] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 34 [-13.1] Cr	$a_{\text{hex}} = 3.68$ (100)
<b>E18/22</b>	18	22	128	3.20	3.10	H: Cr 58 [173.4] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 119 [7.4] Iso K: Iso 115 [-7.2] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 50 [-173.4] Cr	$a_{\text{hex}} = 3.86$ (80)

DSC-Peaktemperaturen des 2. Heiz- und Kühlzyklus (Heiz- und Kühlrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

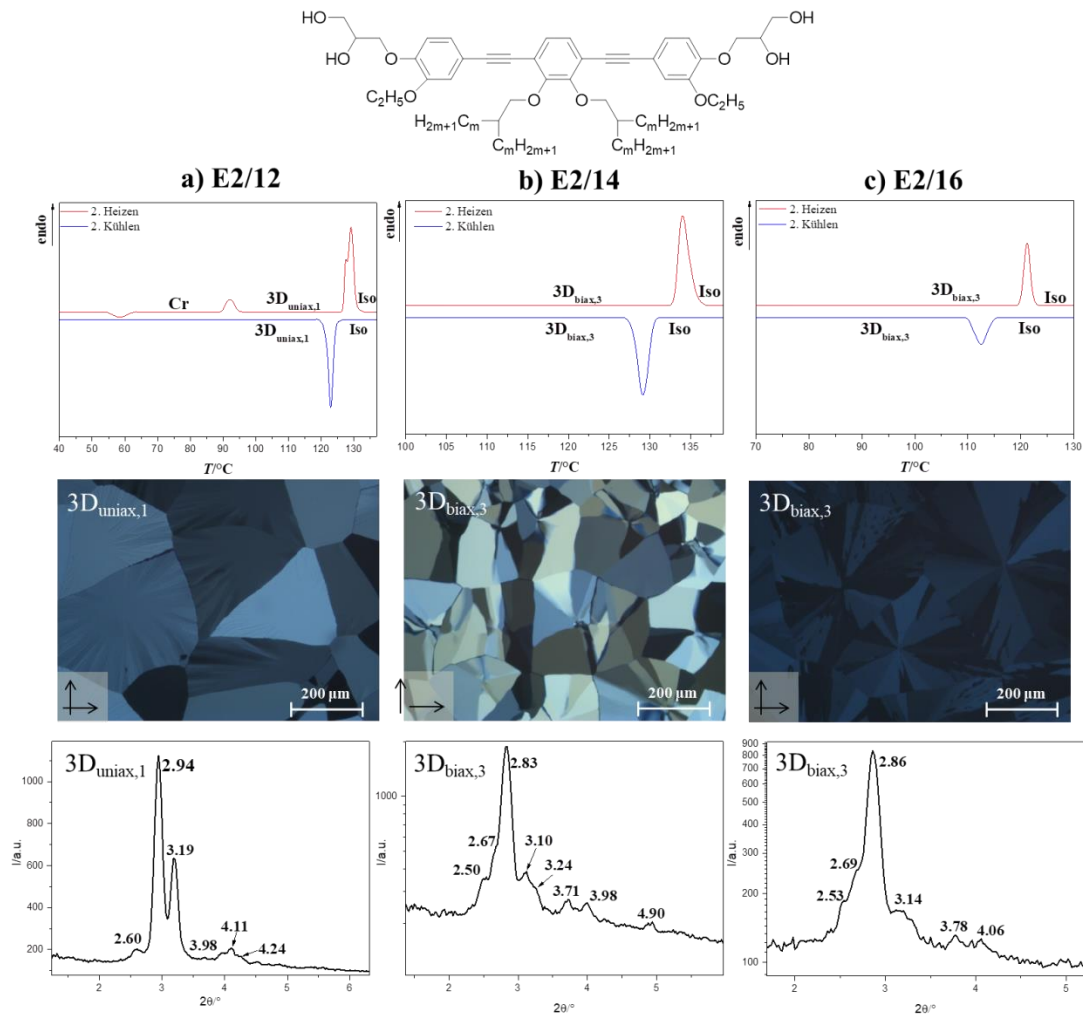
\*Umwandlungstemperaturen mittels Polarisationsmikroskop bestimmt.

Im Vergleich zu den Terphenylen **Cm** besitzen die Bistolan-Derivate höhere LC-Iso-Übergangstemperaturen. Diese liegen im Temperaturbereich zwischen  $110$  und  $141^\circ\text{C}$  und lassen sich auf die bekannte Erhöhung der Mesophasenstabilität bei Verlängerung der polyaromatischen Grundstruktur erklären. Weiterhin lässt sich erkennen, dass mit steigender Länge der peripheren Alkoxyketten bei konstant gehaltenen verzweigten Ketten im Zentrum die Klärtemperaturen abnehmen (**E2/12** -  $129^\circ\text{C}$  > **E6/12** -  $126^\circ\text{C}$  > **E12/12** -  $119^\circ\text{C}$  > **E18/12** -  $108^\circ\text{C}$ ), was auf die Störung sowohl der Wasserstoffbrücken zwischen den Glycerolen, als auch auf die Störung der Packung der rigiden Segmente zurückzuführen ist. Mit den Verbindungen **En/m** konnten trotzdem ausschließlich enantiotrope Mesophasen beobachtet werden. Die Phasenumwandlungen zwischen den LC-Phasen sind reversibel, allein bei der Verbindung **E6/18** wird im Heizzyklus als Hochtemperaturphase eine zusätzliche metastabile LC-Phase gefunden. Die beobachteten Mesophasen besitzen alle eine diffuse Streuung im XRD-Weitwinkelbereich bei  $d = 0.45\text{-}0.46 \text{ nm}$ , was den LC-Charakter bestätigt.

#### **4.4 Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit kurzen peripheren Ketten (E2/m)**

Die Verbindungen **E2/12**, **E2/14** und **E2/16** gehören zu den hexacatenaren bistolanbasierten Bolapolyphilen mit der kürzesten peripheren Seitenkette ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Diese Verbindungen zei-

gen doppelbrechende hochviskose Mesophasen, welche noch nicht aufgeklärt werden konnten und im Folgenden mit  $3D_{\text{uniax},1}$  und  $3D_{\text{biax},3}$  gekennzeichnet werden.

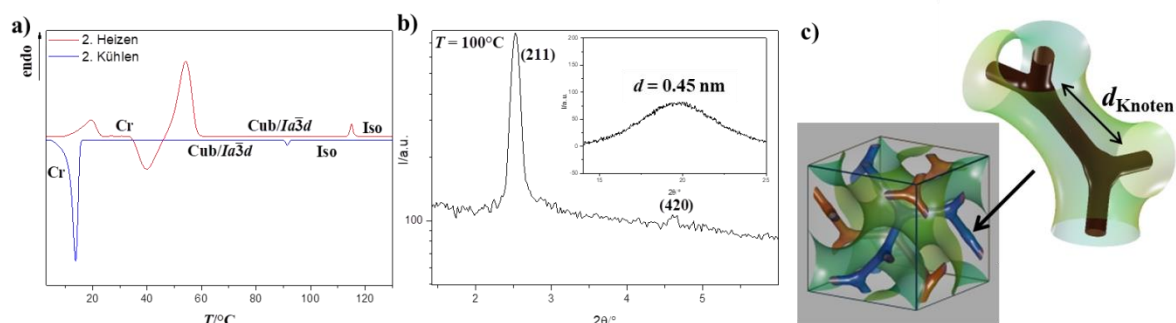


**Abbildung 36:** DSC (2. Heiz- und Kühlkurve 10K/min), Texturaufnahmen unter gekreuzten Polarisatoren und Diffraktogramme der Röntgenaufnahme im Kleinwinkelbereich mit eingetragenen  $d$ -Werten der BRAGG-Reflexe in nm von a) **E2/12**, b) **E2/14** und c) **E2/16**.

Die Textur der flüssigkristallinen Phase der Verbindung **E2/12** zeichnet sich durch ein mosaikartiges Muster mit optisch isotropen Bereichen aus (Abb. 36a), welche bei Rotation der Probe bestehen bleiben. Diese Charakteristika könnten auf eine uniaxiale 3D-Phase mit hexagonalen oder tetragonalen Gitter hindeuten. Die Untersuchung mit Röntgenexperimenten lieferten im Kleinwinkelbereich ein komplexes Diffraktogramm mit fünf deutlichen Reflexen (Abb. 36a). Die nächst höhere homologe Verbindung **E2/14** zeigt beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit ( $T = 130^\circ\text{C}$ ) wieder eine Textur aus mosaikartigen Bereichen (Abb. 36b). Das Diffraktogramm im SAXS-Bereich zeigt im Vergleich zur Verbindung **E2/12** eine noch größere Vielzahl an Reflexen, welche zum Teil überlagert sind. Dieses ist in Abbildung 36b dargestellt und diese Phase wird hier als  $3D_{\text{biax},3}$  bezeichnet. Die Verbindung **E2/16** zeigt eine mosaikartige sphärolithische Textur mit sehr geringer Doppelbrechung. Die Röntgenaufnahme im Kleinwinkelbereich in Abbildung 36c weist im gesamten  $d$ -Wertebereich ein zur Verbindung **E2/14** ähnliches Diffraktogramm auf, was darauf schließen lässt, dass **E2/14** und **E2/16** eine ähnliche oder gar gleiche Phasenstruktur ( $3D_{\text{biax},3}$ ) besitzen. Die Diffraktogramme zeigen eine zu geringe Auflösung der Reflexe, somit konnten den Mesophasen  $3D_{\text{uniax},1}$  und

$3D_{\text{biax},3}$  noch keiner Raumgruppe zugeordnet werden. Um die Struktur der LC-Phasen aufzuklären zu können, sind weiterführende Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung notwendig.

Die Verbindungen **E2/18** und **E2/20** zeigen eine enantiotrope Mesophase, welche beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei  $T = 92^\circ\text{C}$  (**E2/18**) und  $T = 105^\circ\text{C}$  (**E2/20**) optisch isotrop bleibt und durch eine hohe Viskosität charakterisiert ist. Das DSC der Verbindung **E2/18** ist in der Abbildung 37a dargestellt.



**Abbildung 37:** Verbindung **E2/18**: a) DSC des zweiten Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min), b) Diffraktogramm im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 100^\circ\text{C}$  und c) Modell der DG-Struktur und Ausschnitt eines Netzwerkabschnitts<sup>[124]</sup> mit  $d_{\text{Knoten}} = L_{\text{mol}}$ .

Mit den röntgenographischen Untersuchungen im SAXS-Bereich könnten die BRAGG-Reflexe mit den (211)- und (420)-Reflex eines kubischen Gitters mit  $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe indiziert werden (Abb. 37b). Die Gitterparameter können unter Annahme eines  $Ia\bar{3}d$ -Gitters zu  $a_{\text{cub}} = 8,57\text{ nm}$  (**E2/18**) und  $a_{\text{cub}} = 8,53\text{ nm}$  (**E2/20**) berechnet werden, welche gut mit den Werten für bereits bekannte bistolanbasierte Bolapolyphile **SPm** mit gleicher Kettenlänge übereinstimmen (Tab.9)<sup>[50]</sup>. Daher erscheint die Zuordnung zum  $Ia\bar{3}d$ -Gitter gerechtfertigt.

**Tabelle 9:** Strukturdaten zur  $Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindungen **E2/m** und **SP18, SP20**.

Verb.	LC-Phase	$a_{\text{cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$
<b>E2/18</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d$	8.57 (100)	2.61	629.4	214.6	8.9	3.03
<b>E2/20</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d$	8.53 (100)	2.81	620.7	196.5	8.2	3.02
<b>SP18</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d$	8.58	2.49	631.6	225.8	9.4	3.03
<b>SP20</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d$	8.66	2.69	649.5	214.9	9.0	3.06

Auch hier entspricht die Distanz zwischen den Knotenpunkten in etwa einer Moleküllänge  $L_{\text{mol}}$  (Abb. 37c). Vergleicht man die Anzahl der Moleküle, welche ein Netzwerkbündel bilden, mit der bereits beschriebenen Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Phase der tricatenaeren Bolapolyphile **Am/n/o** (**A16/6/6** = 14.4 und **A16/7/7** = 11.5), so kann eine deutliche Abnahme der Moleküle in einem Bündel von 12-14 auf 9 beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit dem Einfluss der zusätzlichen lateralen Ketten in peripherer Position

Der Übergang von  $3D_{\text{biax}}$ -Phasen zu einer Cub/ $Ia\bar{3}d$ -Phase bei Kettenverlängerung legt nahe, dass die  $3D_{\text{biax}}$ -Phasen der Verbindungsreihe **E2/m** mit den unbekanntes Mesophasen **M2-M4** der Verbindungen **SPm** (Tab. 7) verwandt sind. Im nächsten Schritt wurden die äußeren Alkylketten auf  $n = 6$  verlängert.

#### 4.5 Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit peripheren Ketten mittlerer Länge (E6/m)

Durch die Verlängerung der peripheren Kette um vier CH<sub>2</sub>-Gruppen konnten die hexacatenaren Bolapolyphile der Verbindungsreihe **E6/m** dargestellt werden, welche eine zu den Verbindungen **Dm**, **SPm** und **E2/m** veränderte Phasensequenz zeigen. Diese ist in der Abbildung 38 graphisch dargestellt und wird im Folgenden diskutiert.

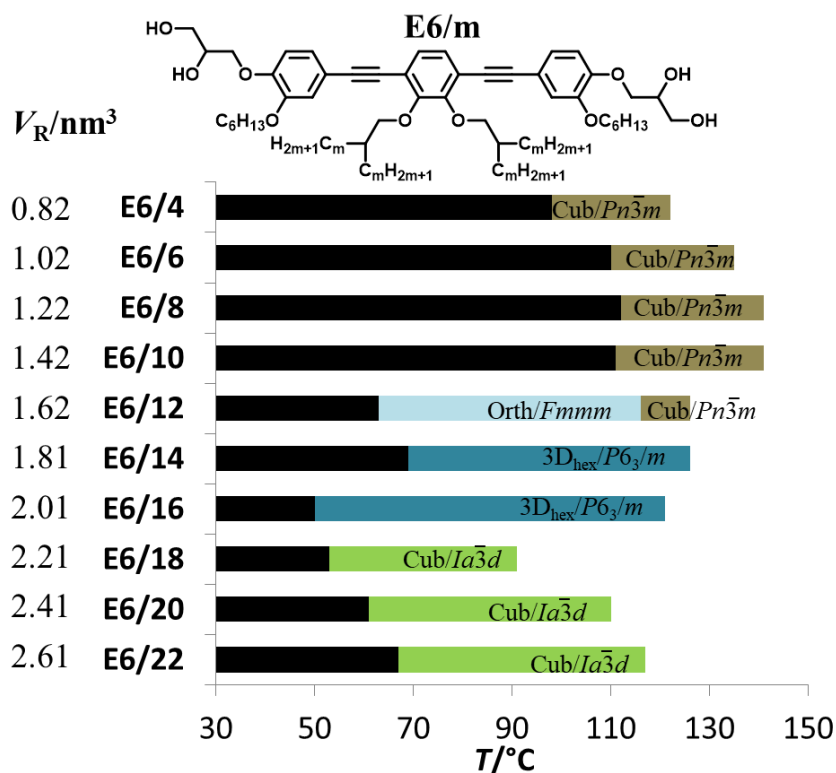


Abbildung 38: Phasendiagramm im Heizen der hexacatenaren Bolapolyphile **E6/m**.

Die Verbindungen **E6/4**, **E6/6**, **E6/8**, **E6/10** und **E6/12** (HT) bilden eine optisch isotrope kubische Mesophase aus. Diese soll am Beispiel der Verbindung **E6/6** näher beschrieben werden. Die Verbindung **E6/6** zeigt im SAXS-Bereich der Synchrotron-Aufnahme sechs scharfe Reflexe, welche ein reziprokes Verhältnis von  $\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{9}$  besitzen und als double-diamond-Phase mit  $Pn\bar{3}m$ -Gitter indiziert werden konnte<sup>[116]</sup>. Die DD-Phase konnte bereits für die Terphenylstruktur **C6** beobachtet werden. Diese besitzt das analoge Kettenvolumen wie Verbindung **E6/6** ( $V_R = 1.60 \text{ nm}^3$ ), jedoch mit einer verlängerten rigiden Kernstruktur. In der DD-Einheitszelle von **E6/6** organisieren sich etwa 29 Moleküle, dabei werden die Netzwerkbindel von etwa 3.6 Molekülen im Querschnitt gebildet. Somit wird im Vergleich zu **C6** dem analogen terphenylbasierten Bolapolyphil **Cm**. fast die doppelte Molekülanzahl benötigt um die Bündel der DD-Phase zu bilden (**C6**:  $n_{\text{Zelle}} = 16.6$ ,  $n_{\text{Bündel}} = 2.1$ ). Dies kann mit der geringeren Alkylkettendichte entlang der längeren rigiden bolamphiphilen Einheit der Bistolane **E6/m** erklärt werden. Durch Verlängerung des rigiden Strukturgerüsts werden für die Bistolane-Derivate größere Gitterparameter ( $a_{\text{Cub}} = 3.64\text{-}3.76$ ) und Knotenabstände ( $d_{\text{Knoten}} = 3.2\text{-}3.3$ ) bestimmt. Alle oben genannten Verbindungen bilden die gleiche DD-Phase mit Einzelmolekülen zwischen den tetragonalen Knoten. Weiterhin kann mit Zunahme des Kettenvolumens eine Abnahme der Molekülanzahl in der Elementarzelle beobachtet werden, wodurch sich die Zahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel auf  $n_{\text{Bündel}} = 2.7$  reduziert und

somit an die für **C6** gefundene Anzahl von  $n_{\text{Bündel}} = 2.1$  annähert. Die Strukturdaten der DD-Phase der Bistoln-Derivate **E6/m** sind in Tab. 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Strukturdaten zur  $Pn\bar{3}m$ -Phase der Verbindungen **E6/m**.

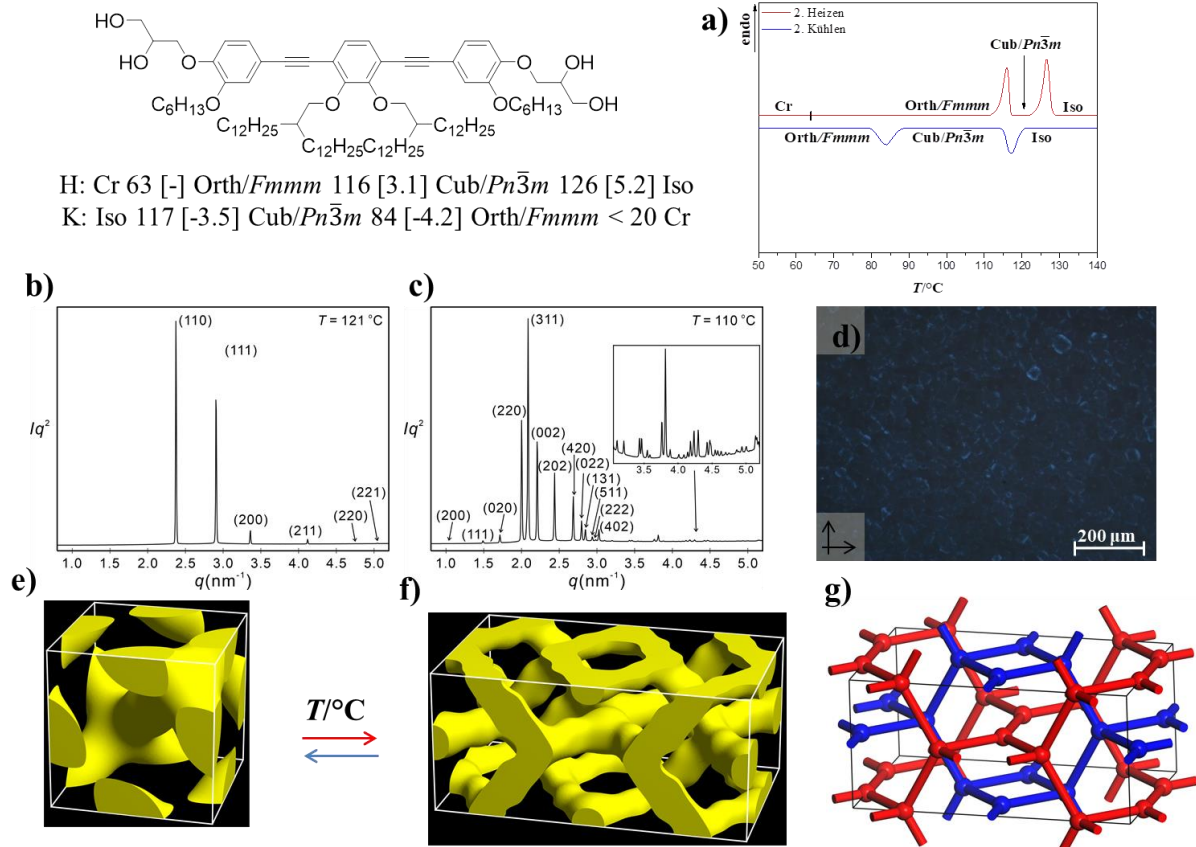
Verb.	LC-Phase	$a/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$
<b>E6/4</b>	$Pn\bar{3}m$	3.74	1.40	52.31	33.26	4.2	3.2
<b>E6/6</b>	$Pn\bar{3}m$	3.74	1.60	52.31	29.10	3.6	3.2
<b>E6/8</b>	$Pn\bar{3}m$	3.76	1.80	53.16	26.28	3.3	3.3
<b>E6/10</b>	$Pn\bar{3}m$	3.73	2.00	51.90	23.09	2.9	3.2
<b>E6/12</b>	$Pn\bar{3}m$ (HT)	3.74	2.21	52.31	21.26	2.7	3.2

#### **4.6 Die orthorhombische Netzwerkstruktur mit $Fmmm$ -Raumgruppe (E6/12)**

Beim Abkühlen der Verbindung **E6/12** aus der isotropen Flüssigkeit bei  $T = 117^\circ\text{C}$  organisieren sich die Moleküle zunächst zu der kubischen double-diamond-Phase (Abb. 39a,b,e), wie bereits oben beschrieben wurde. Durch weiteres Absenken der Temperatur auf  $T = 85^\circ\text{C}$  kommt es beim Cub-LC-Übergang zur Ausbildung einer schwach doppelbrechenden Textur, welche lokal immer noch optisch isotrope Bereiche aufweist (Abb. 39d).

Durch röntgenographische Untersuchungen der Verbindung **E6/12** mit Synchrotronstrahlung konnte ein hochaufgelöstes Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich aufgenommen werden (Abb. 39c). Das Diffraktogramm zeigt eine Vielzahl an Reflexen, welche mit einem orthorhombischen Gitter der  $Fmmm$ -Raumgruppe indiziert werden konnte.

Um die Selbstorganisation der Moleküle der Verbindung **E6/12** in der Orth/ $Fmmm$ -Struktur zu beschreiben wurde eine 3D-ED-Karte generiert (Abb. 39f)<sup>[116]</sup>. Diese ist in Abbildung 39 mit der ED-Karte der  $Pn\bar{3}m$ -Phase gegenübergestellt. Die Bereiche hoher Elektronendichte (gelbe Bereiche) zeigen eine Doppelnetzwerkstruktur in der sich die rigiden Segmente in den Netzwerken und mit ihrer Längsachse parallel zueinander und zu den Netzwerksegmenten organisieren. Dabei entstehen Netzwerke mit alternierenden Knotenpunkten dreifacher und vierfacher Valenz. Durch die Elektronendichtekarte in Abb. 39f kann die Lage der Moleküle in der Einheitszelle bestimmt werden. Die stäbchenförmigen Mesogene mit erhöhter Elektronendichte (gelb) orientieren sich offensichtlich in Molekülbündeln zu einer Doppelnetzwerkstruktur. Die Verzweigungspunkte werden durch Agglomeration der Glycerolgruppen gebildet. Die Größe der  $Fmmm$ -Einheitszelle wird durch die Gitterparameter von  $a_{\text{orth}} = 12.15$  nm ( $4 \times L_{\text{mol}}$ ),  $b_{\text{orth}} = 7.33$  nm ( $2.5 \times L_{\text{mol}}$ ) und  $c_{\text{orth}} = 5.69$  nm ( $2 \times L_{\text{mol}}$ ) bestimmt und wird von etwa 206 Molekülen gebildet, welche sich auf 26 Netzwerksegmente verteilen. Der Abstand der Knotenpunkte kann zu ca. 5.46 nm bestimmt werden. Mit der minimalen Moleküllänge bistolanbasierter Bolapolyphile von  $L_{\text{mol, min}} = 2.8$  nm kann daher auf eine Anordnung von jeweils zwei coaxialen Bündel zwischen den Knoten geschlossen werden ( $L_{\text{mol}} = 5.46 \text{ nm} / 2 = 2.73$  nm). Somit wird ein Netzwerksegment aus zwei Bündeln mit je 4 Molekülen gebildet. Das in etwa den 1.5-fachen Wert der Molekülanzahl in den Einzelbündeln in der DD-Phase ( $n_{\text{Bündel}} = 2.7$ ) entspricht.



**Abbildung 39:** Verbindung E6/12 ( $T/^\circ\text{C}$ ,  $[\Delta H/\text{kJ/mol}]$ ): a) DSC 2. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min). b, c) Diffraktogramm im SAXS-Bereich aus den Synchrotronuntersuchungen bei  $T = 121$  und  $110^\circ\text{C}$ <sup>[116]</sup>. d) schwach doppelbrechende Textur unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 85^\circ\text{C}$  e) kalkulierte 3D-ED-Karte der kubischen DD-Phase (elektronenreiche Bereiche = gelb), f, g) Orth/*Fmmm*-Phase: rekonstruierte 3D-ED-Karte der *Fmmm*-Phase (elektronenreiche Bereiche = gelb) f), und g) 3D-Modell der Doppelnetzwerk Struktur<sup>[116]</sup>.

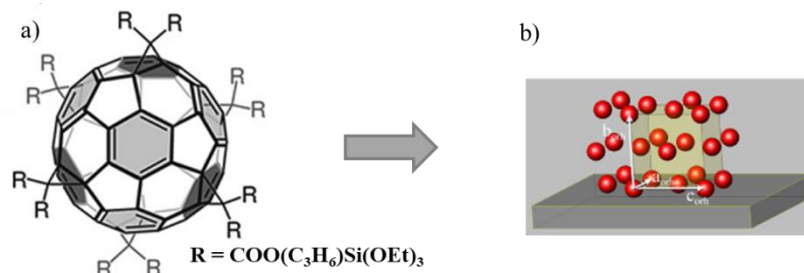
Beim Übergang aus der DD-Phase zur *Fmmm*-Phase kann eine Änderung der Knotenpunktvalenzen beobachtet werden, wobei die Netzwerkanzahl von zwei erhalten bleibt. Jedoch können bei der orthorhombischen Struktur sowohl Knotenpunkte mit einer Valenz von 3 als auch von 4 beobachtet werden. Dabei sind die Netzwerke in der *Fmmm*-Einheitszelle zueinander verschieden (Abb. 39g, blaues und rotes Netzwerk). Das blaue Netzwerk besitzt 16 Segmente je Einheitszelle, worunter sich 6 Knotenpunkte mit einer Valenz von 4, und 8 Knotenpunkte mit einer Valenz von 3 befinden. Das rote Netzwerk ist mit 20 Netzwerksegmenten größer als das Blaue und besitzt 16 4-Wege- und 10 3-Wege Knoten und weist somit eine höhere Verzweigung als das blaue Netzwerk auf. Die Winkel zwischen den trigonalen Knotenpunkten können zu  $120^\circ$  und zwischen den tetragonalen Knoten zu  $109.5^\circ$  bestimmt werden. Das blaue Netzwerk bildet eine periodisch verlaufende käfigbildende Struktur, welche auf halber Höhe ( $b_{\text{orth}}/2$ ) von dem roten Netzwerk durchdrungen wird.

Mit der Orth/*Fmmm*-Phase wird somit eine neue nicht-kubische flüssigkristalline Phase mit Netzwerkstruktur beschrieben, welche durch polyphile Strukturen gebildet wird und als Zwischenphase am Übergang zwischen den kubischen DD und DG Netzwerkstrukturen aufgefasst werden kann.

Obwohl bei Blockcopolymeren nach derartigen Zwischenphasen gesucht wurde, konnte keine Übergangsstruktur zwischen der Cub/*Pn* $\bar{3}$ *m* und Cub/*Ia* $\bar{3}$ *d* Phase experimentell beobachtet werden<sup>[125],[126]</sup>. Ein Beispiel eines *Fmmm*-Gitters wurde für eine Struktur bestehend aus ei-



nem flüssigkristallinen Blockcopolymer und Silan-funktionalisierte  $C_{60}$ -Einheiten (Abb.40a) beschrieben<sup>[127]</sup>.

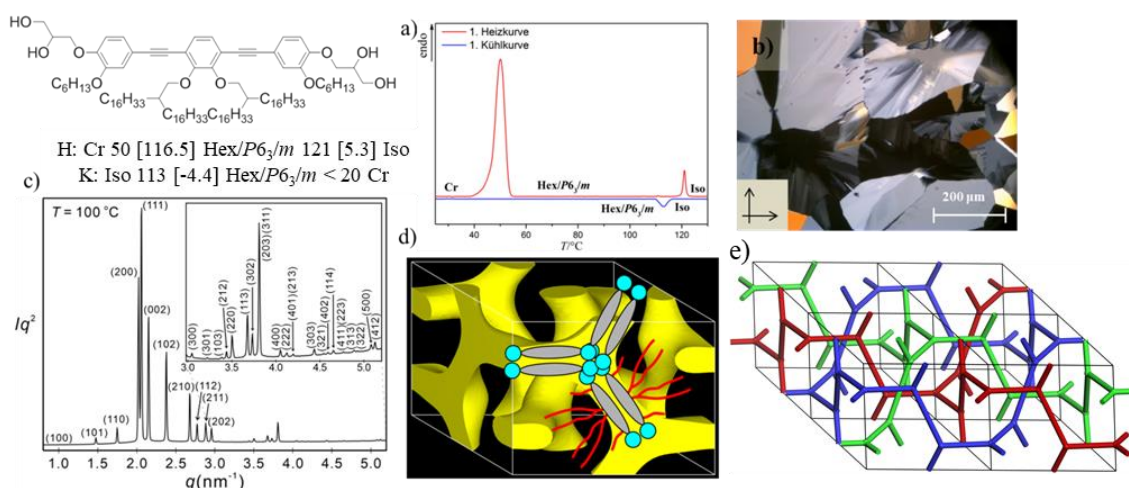


**Abbildung 40:** a) Silan-funktionalisiertes Fullerene, b) Orth/*Fmmm*-Struktur von dieser ausgebildeten Mesophase (Rote Kugeln entsprechen den Fullerenen)<sup>[127]</sup>. Übernommen aus Referenz [126], Verwendung mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer: 5272641212247).

Dabei handelt es sich aber nicht um eine Netzwerkstruktur, sondern um eine Anordnung von  $C_{60}$ -Molekülen auf den Knoten des *Fmmm*-Gitters (Abb. 40b). Die *Fmmm*-Phase konnte allein bei der Verbindung **E6/12** indiziert werden. Bereits die nächst höheren homologen Verbindungen zeigen ein anderes Mesophasenverhalten.

#### 4.7 Die hexagonale $P6_3/m$ -Phase der Verbindung E6/m ( $m = 14,16$ )

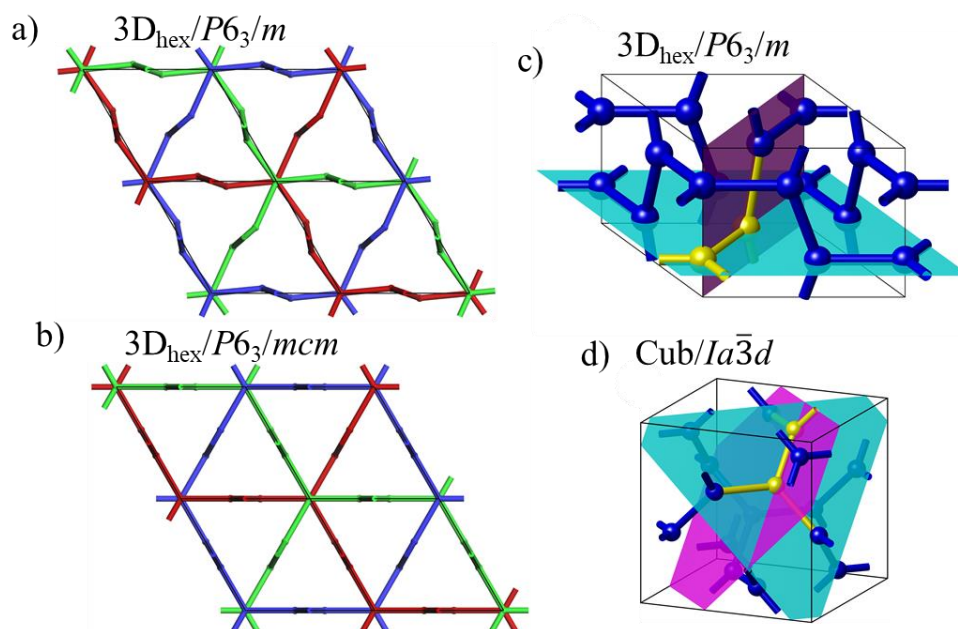
Die Verbindungen **E6/14** und **E6/16** bilden eine thermodynamisch stabile doppelbrechende Mesophase aus. Das DSC-Thermogramm der Verbindung **E6/16** zeigt in Abbildung 41a eine LC-Iso-Übergangstemperatur von  $T = 122^\circ\text{C}$ . Die Texturen werden durch schwach doppelbrechende Mosaiken gebildet, welche von einer fächerförmigen Struktur überlagert sind (Abb.41b). Durch Scherexperimente konnte eine hohe Viskosität festgestellt werden, was auf eine 3D-Phase hindeutet. Die Untersuchungen der Verbindungen mit Röntgenbeugungsexperimenten lieferte im SAXS-Bereich ein komplexes Streubild. Durch genauere Untersuchung der Verbindung **E6/16** mit Synchrotronstrahlung konnten die Reflexe aus dem Diffraktogramm in Abbildung 41c eindeutig mit einer dreidimensionalen hexagonalen Phase mit  $P6_3/m$ -Raumgruppe indiziert werden.



**Abbildung 41:** Verbindung **E6/16** ( $T/^\circ\text{C}$ ,  $[\Delta H/\text{kJ/mol}]$ ): a) DSC der 1. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min), b) Textur unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 115^\circ\text{C}$ , c) Synchrotron-Aufnahme im Kleinwinkelbereich bei  $T = 100^\circ\text{C}$ <sup>[116]</sup>, d) 3D-ED-Karte der  $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$ -Phase mit eingezeichneter Lage der Moleküle in der Dreifachnetzwerkstruktur, e) Modell der nicht-kubischen 3-Netzwerkstruktur<sup>[116]</sup>.



Um eine Struktur für die  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$ -Phase abzuleiten wurde eine 3D-Elektronendichtekarte der  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$ -Phase generiert (Abb. 41d)<sup>[116]</sup>. Diese zeigt eine Ähnlichkeit zur kubischen  $Ia\bar{3}d$ -Phase. Während die DG-Phase ein Doppelnetzwerk ausbildet, kann bei dieser  $3D_{\text{Hex}}$ -Phase ein Dreifachnetzwerk beobachtet werden, wobei die einzelnen Netze durch Knotenpunkte dreifacher Valenz verknüpft werden. Ein weiterer Unterschied zur  $Ia\bar{3}d$ -Phase ergibt sich aus dem Torsionswinkel des Netzwerks. In der DG-Phase wird zwischen den benachbarten trigonalen Knoten ein Diederwinkel von  $70.5^\circ$  gefunden. In der 3D-hexagonalen Phase beträgt hingegen die Torsion  $90^\circ$  und  $180^\circ$ . In der Abbildung 42c,d sind die Winkelverhältnisse der  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$  und der  $Ia\bar{3}d$ -Phase gegenübergestellt. Durch die verzerrten Winkel zeigt die Ansicht entlang der c-Achse in Abbildung 42a keinen linearen Verknüpfungsverlauf, sondern Knicke in der Netzwerkstruktur, wodurch sich die  $P6_3/m$ -Phase von der von MAHANTHAPPA et al.<sup>[71]</sup> beschriebene  $P6_3/mcm$ -Phase (Abb. 42b) unterscheidet. In Abbildung 41e ist ein 3D-Modell der hexagonalen 3D-Netzwerkstruktur dargestellt.



**Abbildung 42:** a,b) Projektionen entlang der c-Achse und c,d) 3D-Modelle der c)  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$ -Phase und d) der  $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ -Phase.<sup>[116]</sup>

Das Zellvolumen der hexagonalen Phase konnte für die Verbindung **E6/14** zu  $256 \text{ nm}^3$  und für **E6/16** zu  $260 \text{ nm}^3$  berechnet werden. Die Molekülanzahl im flüssigkristallinen Zustand beträgt für **E6/14** ca. 95 Moleküle, während mit steigender Alkylkettenlänge die Anzahl der Moleküle auf ca. 89 (**E6/16**) abnimmt. Die Einheitszelle besteht aus 12 Netzwerksegmenten, demzufolge wird ein Bündel von 7 bzw. von 8 Molekülen im Querschnitt gebildet. Eine Zusammenfassung der Strukturdaten ist der Tabelle 11 dargestellt. Die Länge eines Bündelsegmentes beträgt  $3.1 \text{ nm}$  und entspricht somit der Länge der Bistolans-Struktur und es befindet sich nur ein Bündel zwischen benachbarten Knoten. Somit zeigen die Verbindungen **E6/14** und **E6/16** eine weitere neue nicht-kubische Netzwerkstruktur, welche von Bolapolyphilen gebildet werden kann.

Allerdings wurde die  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$ -Phase von SCHRÖDER-TÜRK et al. vorhergesagt<sup>[73]</sup> und experimentell bereits eine lyotrope  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/mcm$  Phase von MAHANTHAPPA et al.<sup>[71]</sup> gefunden. Diese unterscheidet sich nur geringfügig von der  $P6_3/m$  Struktur (Vgl. Abb. 42 a,b)

**Tabelle 11:** Strukturdaten der  $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$ -Phase der Verbindungen **E6/14** und **E6/16**.

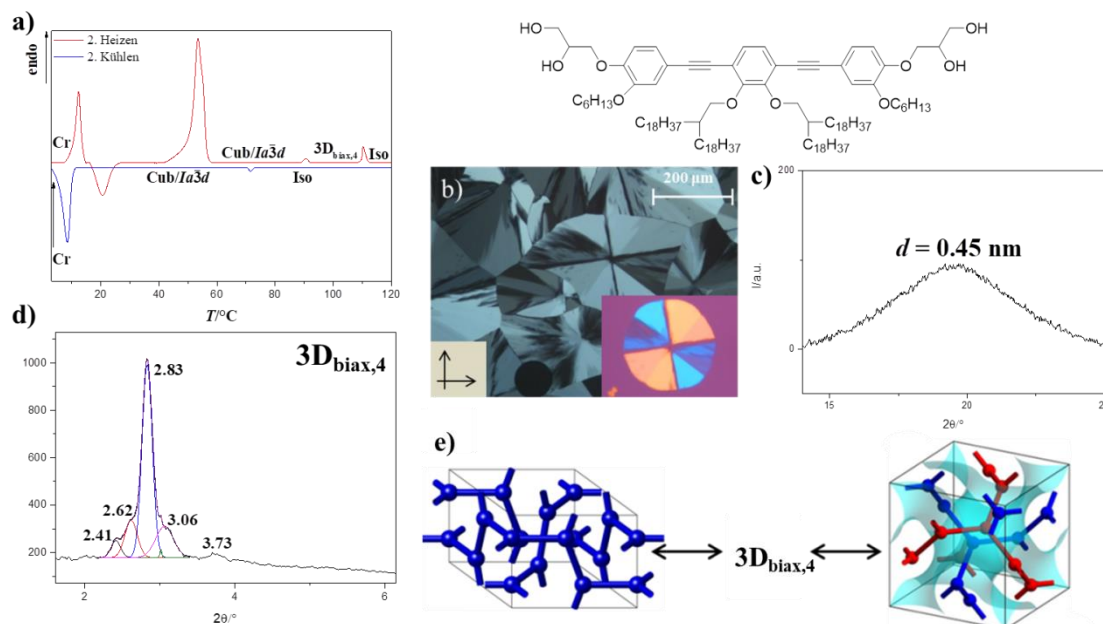
Verb.	LC-Phase	$a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>E6/14</b>	$3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$	7.14, 5.80	2.41	256.1	94.6	7.9
<b>E6/16</b>	$3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$	7.17, 5.84	2.61	260.0	88.7	7.3

$V_{\text{Zelle}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c$ ,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Bündel}}$  (Anzahl der Moleküle pro Netzwerkbundle, für  $3D_{\text{Hex}}/P6_3/m$  mit 12 Bündel).

Wird das Kettenvolumen weiter erhöht, kann für die Verbindung **E6/18** in der Tieftemperaturphase und für die Verbindungen **E6/20** und **E6/22** im gesamten LC-Temperaturbereich die kubische DG-Phase beobachtet werden. Die Gitterparameter der DG-Phasen konnte zu  $a_{\text{cub}} = 8.39 \text{ nm}$  (**E6/18**),  $a_{\text{cub}} = 8.60 \text{ nm}$  (**E6/18**) und  $a_{\text{cub}} = 8.59 \text{ nm}$  (**E6/18**) berechnet werden, woraus sich ein Abstand zwischen zwei Knotenpunkten von  $d_{\text{Knoten}} = 2.97 \text{ nm}$  bzw.  $3.04 \text{ nm}$  bestimmen lässt (Tab. 12). Dies entspricht erneut der Länge der bistolanbasierten Bolapolyphile, wie es bereits für die DG-Phase der Verbindungen **Am/n/o** und **E2/m** beobachtet werden konnte. Demnach werden auch dieses Mal die Netzwerkbundle der DG-Phase durch einfache Molekülbundle gebildet und im Querschnitt finden sich 7.8 (**E6/18, E6/20**) bzw. 7.4 (**E6/22**) Moleküle. Im Vergleich zu den Strukturdaten der DG-Phase der Verbindungen **E2/m** (Tab. 9) nimmt mit steigendem Kettenvolumen von  $2.01 \text{ nm}^3$  (**E2/18**) auf  $2.61 \text{ nm}^3$  (**E6/22**) die Anzahl der Moleküle in den Molekülbundle von 8.9 auf 7.4 ab, was den Erwartungen entspricht.

#### 4.8 Verbindungen E6/m mit längeren zentralen Ketten

Die Hochtemperaturphase (Abb. 43a) der Verbindung **E6/18** wird von einer doppelbrechenden sphärolithischen Textur charakterisiert (Abb. 43b). Das Röntgendiffraktogramm im Kleinwinkelbereich (Abb. 43d) zeigt um  $d = 2.83 \text{ nm}$  einen deutlichen Reflex mit drei Schultern und einen kleinen Reflex bei  $d = 3.73 \text{ nm}$ . Dieser Phase konnte bisher kein Gitter zugeordnet werden. Die diffuse Weitwinkelstreuung in Abbildung 43c bestätigt den LC-Charakter.



**Abbildung 43:** Verbindung **E6/18**: a) DSC 2. Heiz- und Kühlkurve (10K/min), b) Sphärolith-Textur und Ausschnitt eines Sphärolithen unter Verwendung einer  $\lambda$ -Verzögerungsplatte bei  $T = 105^\circ\text{C}$ , c,d) Diffraktogramm im Weit- und Kleinwinkelbereich bei  $T = 100^\circ\text{C}$  mit zugeordneten  $d$ -Werten (nm) zu den BRAGG-Reflexen, e) Mesophasenübergang von  $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$  über die  $3D_{\text{biax},4}$ -Phase zur  $\text{Cub}/1a\bar{3}d$ -Phase.

Es kann vermutet werden, dass noch eine weitere neue Netzwerkstruktur mit Knotenpunkten dreifacher Valenz am Übergang von  $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$  zu  $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$  gefunden werden kann ( $3D_{\text{biax},4}$  in Abb. 43e). Um eine weitere Phasencharakterisierung vorzunehmen, sind Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung notwendig.

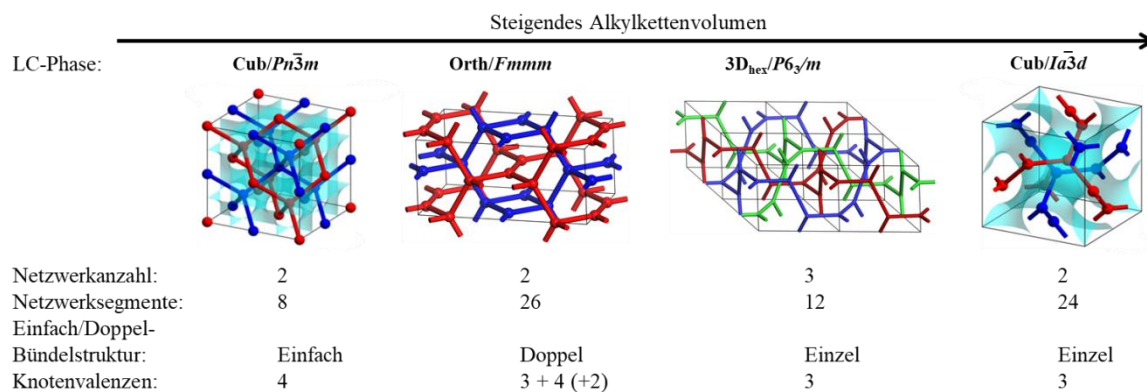
Die Verbindungen **E6/20** und **E6/22** zeigen die DG-Phase als thermodynamisch stabile und enantiotrope Mesophase. Die Strukturdaten zur DG-Phase der Bistolane-Derivate **E6/m** sind in Tabelle 12 dargestellt. Die Molekülanzahl in der kubischen Mesophase nimmt mit steigendem Molekülvolumen ab. Während für die Verbindung **E6/18** 187 Mesogene zur Phasenbildung benötigt werden, sinkt die Anzahl mit der Verbindung **E6/22** auf 176 Moleküle. Dementsprechend variiert die Anzahl der Moleküle, welche sich in den Bündeln organisieren von 7.8 bis zu 7.4. Der Abstand benachbarter Valenzpunkte beträgt dabei 2.97-3.04 nm und entspricht der einfachen Moleküllänge der Bistolane-Struktur.

**Tabelle 12:** Strukturdaten zur  $Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindungen **E6/m**.

Verb.	LC-Phase	$a/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$
<b>E6/18</b>	$Ia\bar{3}d$ (TT)	8.39 (80)	2.81	590.6	187.0	7.8	2.97
<b>E6/20</b>	$Ia\bar{3}d$	8.60 (90)	3.01	636.1	188.1	7.8	3.04
<b>E6/22</b>	$Ia\bar{3}d$	8.59 (100)	3.21	633.8	176.3	7.4	3.04

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementensystem nach IMMIRZI bestimmt,  $V_{\text{Zelle}} = a^3$ ,  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Bündel}}$  (Anzahl der Moleküle pro Netzwerk Bündel, für DG-Phase mit 24 Bündel),  $a_{\text{Cub}}/(2\sqrt{2})$  (Abstand benachbarter Knotenpunkte).

Die Verbindungsreihe **E6/m** zeigt hiermit eine interessante Phasensequenz (Abb. 44) in der sich die kubische  $Pn\bar{3}m$ -Phase über nicht-kubische Netzwerkstrukturen –  $\text{Orth}/Fmmm$  und  $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$  - zu der Doppelgyroid-Phase umwandelt.



**Abbildung 44:** Phasensequenz der Netzwerkstrukturen der Verbindungsreihe **E6/m** mit steigendem Kettenvolumen mit den Strukturen der LC-Phasen.

Bei dem Übergang der DD-Phase zur  $Fmmm$ -Phase bleibt die Netzwerkanzahl von 2 pro EZ erhalten, jedoch sind diese nun nicht mehr identisch, sondern repräsentieren zwei verschiedene Netzwerksysteme mit unterschiedlichen Knotenvalenzen von 3 und 4. Ein weiterer Unterschied kann in der Zahl der Segmente je EZ beobachtet werden. Diese werden in der  $Fmmm$ -Phase von 8 auf 26 erhöht und werden nun durch eine Doppelbündelstruktur ( $v = 2$ ) gebildet. Zählt man die linearen Verknüpfungspunkte zwischen den Bündeln zu den Knoten, dann ergibt sich eine durchschnittliche Valenz der Verknüpfungen von  $v = 2.9$ . Bei der Umwandlung in die nicht-kubische  $3D_{\text{hex}}$ -Phase wird die Netzwerkanzahl auf 3 erhöht, welche wieder identisch zueinander sind. Die Anzahl der Netzwerksegmente pro EZ werden auf 12 reduziert, und diese sind durch Knotenpunkte dreifacher Valenz miteinander verbunden. Mit der Pha-

senumwandlung in die kubische DG-Phase wird die Netzwerkanzahl wieder auf 2 identische Netzwerke minimiert. Auch hier werden die Segmente durch Einzelmoleküle gebildet, welche über 3-Wege-Knoten miteinander verbunden sind. Die Anzahl der Segmente wird dabei von 12 auf 24 verdoppelt. Hier zeigt sich eine große Variation der Netzwerkstrukturen durch Ausdehnung des Gitters, der Knotenpunktvalenzen und der Anzahl- und Größe der Netzwerksegmente. Offensichtlich repräsentieren die doppelbrechenden 3D-Phasen ( $Orth/3D_{hex}$ ) Strukturen am Übergang von trigonalen zu tetraedrischen Knoten in den Netzwerkstrukturen. Diese LC-Phasensequenz liefert somit einen ersten Anhaltspunkt für die Aufklärung der noch unbekannt 3D-Strukturen der Verbindungen **SPm** und **Dm**, welche ebenfalls nicht-kubische Netzwerkstrukturen bilden könnten.

#### 4.9 Hexacatenare bistolanbasierte Bolapolyphile mit langen peripheren Ketten (**E12/m**, **E18/m**)

Durch weitere Verlängerung der peripheren Kette auf eine *n*-Dodecyloxy-Kette kann mit der Verbindungsreihe **E12/m** eine zu den Verbindungen **E6/m** verschiedene Phasensequenz beobachtet werden, welche in Abb. 45a in Abhängigkeit von der Länge der zentralen Ketten (*m*) dargestellt ist. Die Abbildung 45b zeigt die Abhängigkeit des Mesophasentyps der Verbindungen **En/12** von der peripheren Kettenlänge (*n*).

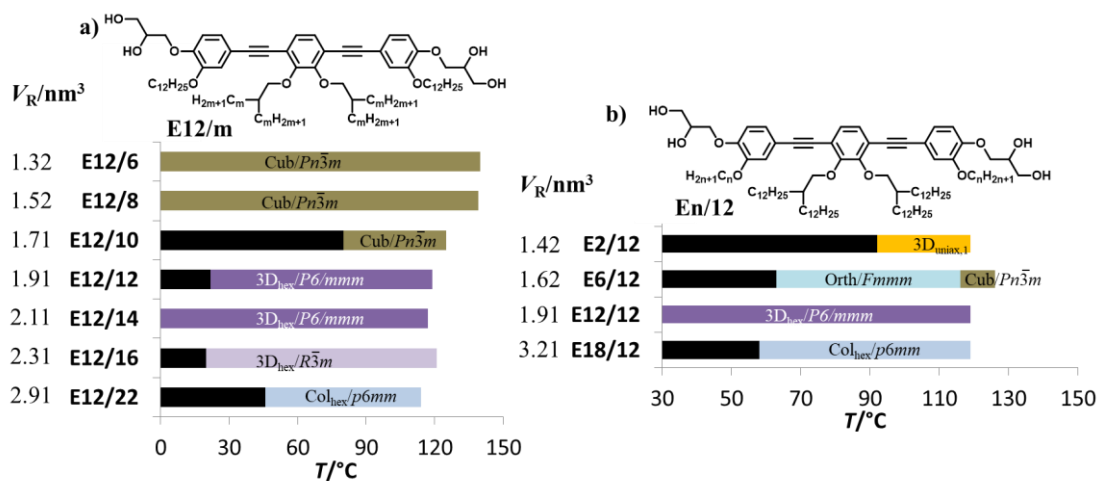


Abbildung 45: Phasensequenzen im Heizen der Verbindungsreihe a) **E12/m** und b) **En/12**.

Die Verbindungen **E12/6**, **E12/8** und **E10/12** mit den kürzesten verzweigten Ketten der Verbindungsreihe **E12/m** am zentralen aromatischen Kern und die Verbindung **E18/6** mit einer peripheren *n*-Octadecyloxy-Kette zeigen die kubische DD-Phase ( $Pn\bar{3}m$ ). Die Gitterparameter der DD-Phase konnten zu  $a_{Cub} = 3.67$  nm (**E12/6**),  $a_{Cub} = 3.68$  nm (**E12/8**),  $a_{Cub} = 3.72$  nm (**E12/10**) und  $a_{Cub} = 3.64$  nm (**E18/6**) berechnet werden. Mit den Strukturdaten (Tab. 13) kann der Abstand zwischen den zwei 4-Wege-Knotenpunkten bestimmt werden, welcher wie auch bei der DD-Phase der Verbindungen **Cm** und **E6/m** etwa einer Moleküllänge entspricht. Somit werden die Netzwerksegmente wieder durch Einzelmolekülbündel gebildet, in denen sich im Querschnitt für die Verbindung **E12/6** ( $V_R = 1.32$  nm<sup>3</sup>) 3 Moleküle organisieren. Mit Erhöhung des Kettenvolumens auf  $V_R = 1.71$  nm<sup>3</sup> werden im Querschnitt der Verbindung **E12/10** nur noch 2.6 Moleküle beobachtet. Die Verbindung **E18/6** hat mit  $V_R = 1.62$  nm<sup>3</sup> ein niedrigeres Kettenvolumen und besitzt aber mit  $n_{Bündel} = 2.5$  die geringste Molekülanzahl in

den Bündeln, was mit der Verlängerung der peripheren Kette um sechs CH<sub>2</sub>-Gruppen begründet werden kann [ $L_R = 1.60$  nm (**E12/10**),  $L_R = 2.35$  nm (**E18/6**)].

**Tabelle 13:** Strukturdaten der Cub/ $Pn\bar{3}m$ -Phase der Verbindungen **E12/m** und **E18/6**.

Verb.	LC-Phase	$a/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$
<b>E12/6</b>	$Pn\bar{3}m$	3.67	1.85	49.43	23.78	3.0	3.2
<b>E12/8</b>	$Pn\bar{3}m$	3.68	2.05	49.84	21.64	2.7	3.2
<b>E12/10</b>	$Pn\bar{3}m$ (HT)	3.72	2.25	51.48	20.36	2.6	3.2
<b>E18/6</b>	$Pn\bar{3}m$	3.64	2.15	48.23	19.97	2.5	3.2

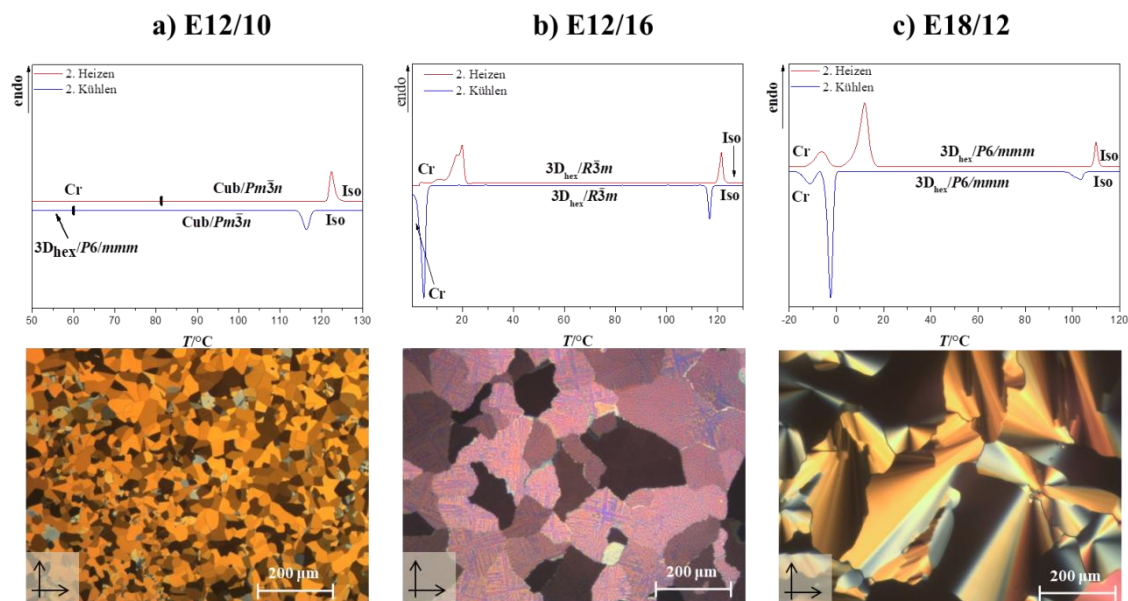
Während die DD-Phase für die Verbindungen **E12/6**, **E12/8** und **E18/6** über den gesamten Mesophasenbereich thermodynamisch stabil ist, wird die  $Pn\bar{3}m$ -Phase der Verbindung **E12/10** im Kühlzyklus bei  $T = 60^\circ\text{C}$  durch eine doppelbrechende Mesophase ersetzt (Abb.46a). Diese Phasenumwandlung kann nicht im DSC detektiert werden (Abb. 46a). Die Verbindungen **E12/12** – **E12/16** und **E18/12** zeigen im DSC und optisch einen direkten Übergang von der Iso- zu einer doppelbrechenden Mesophase bei  $T = 105\text{-}117^\circ\text{C}$ . Die Verbindungen **E12/10** - **E12/16** mit peripheren Dodecylketten zeigen ebenfalls eine stark doppelbrechende Textur mit einer mosaikartigen Struktur hoher Viskosität, welche in der Abbildung 46a,b dargestellt sind. Für die Verbindung **E18/12** konnte hingegen eine sphärolithische Textur beobachtet werden. Durch röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen **E12/12** konnte eine  $P6/mmm$ -Phase indiziert werden. Die Verbindung **E12/16** zeigt zwei Reflexe, welche mit dem (110)- und (211)-Reflex einer  $P6/mmm$ -Phase indiziert werden konnte. Es handelt sich hier also wieder um AA-korrelierte Säulenstrukturen aus Molekülbündeln, wie es bereits für die Terphenyle **Cm** gefunden wurde. Die diffuse Streuung im WAXS-Bereich bei  $d = 0.45\text{-}0.46$  nm bestätigt dabei den flüssigkristallinen Charakter. Die Strukturdaten der dreidimensionalen Phasen sind in Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14:** Strukturdaten der Mesophasen der Verbindungen **E12/10-E12/16** und **E18/12**.

Verb.	LC-Phase	$V_R/\text{nm}^3$	$a,c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{col}}/\text{nm}$
<b>E12/10</b>	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	1.71	5.83, 5.28	2.25	155.42	61.5	61.5	5.83
<b>E12/12</b>	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	1.91	3.23, 4.70	2.44	42.47	15.5	15.5	3.23
<b>E12/14</b>	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	2.11	3.26, 4.68	2.64	43.07	14.5	14.5	3.26
<b>E12/16</b>	$3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$	2.31	5.96, 2.68	2.84	82.44	25.8	8.6	3.40
<b>E18/12</b>	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	2.21	3.36, 5.36	2.41	52.41	19.4	19.4	3.36

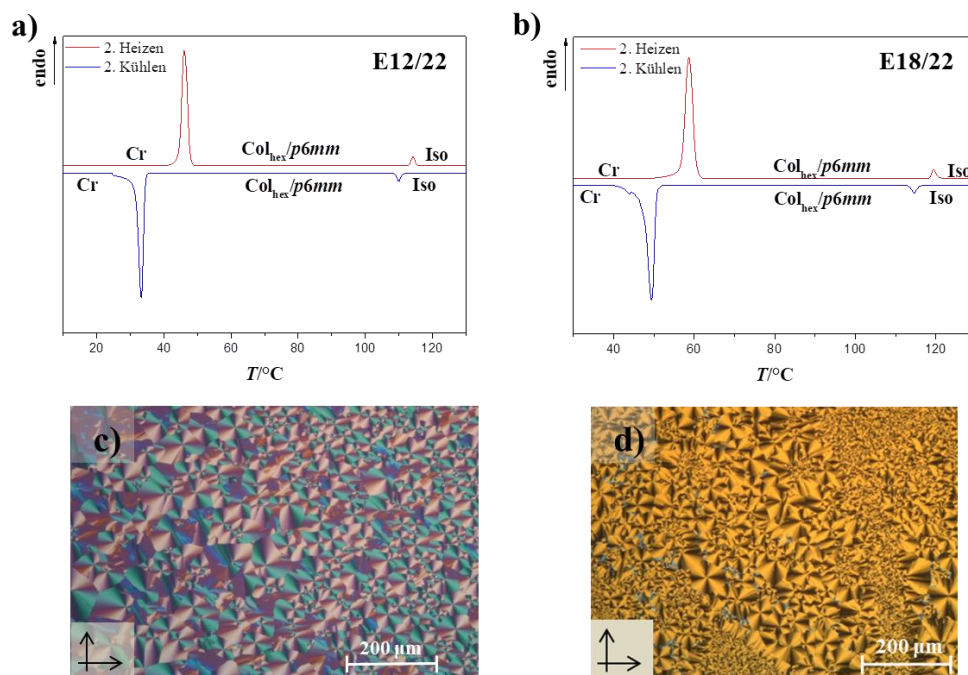
Für **E12/12** und **E12/14** sind ca. 15 Moleküle und für **E18/12** 19 Moleküle in den Bündeln der hexagonalen  $P6/mmm$ -Phase organisiert. Die Verbindung **E12/16** zeigt die  $R\bar{3}m$ -Phase, in der sich 9 Moleküle in den Bündeln der ABC-korrelierten Säulen organisieren. Eine Ausnahme stellt die  $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ -Phase der Verbindung **E12/10** dar, welche einen wesentlich größeren Gitterparameter aufweist und somit eine andere Struktur, möglicherweise eine Netzwerkstruktur aufweisen sollte.





**Abbildung 46:** a-c) DSC's der 2. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min) und Texturen der Verbindungen **E12/10** (a), **E12/16** (b) und **E18/12** (c) unter gekreuzten Polarisatoren der a)  $P6/mmm$ -Phase bei  $T = 82^\circ\text{C}$ , b)  $R\bar{3}m$ -Phase bei  $T = 115^\circ\text{C}$  und c)  $P6/mmm$ -Phase bei  $T = 80^\circ\text{C}$ .

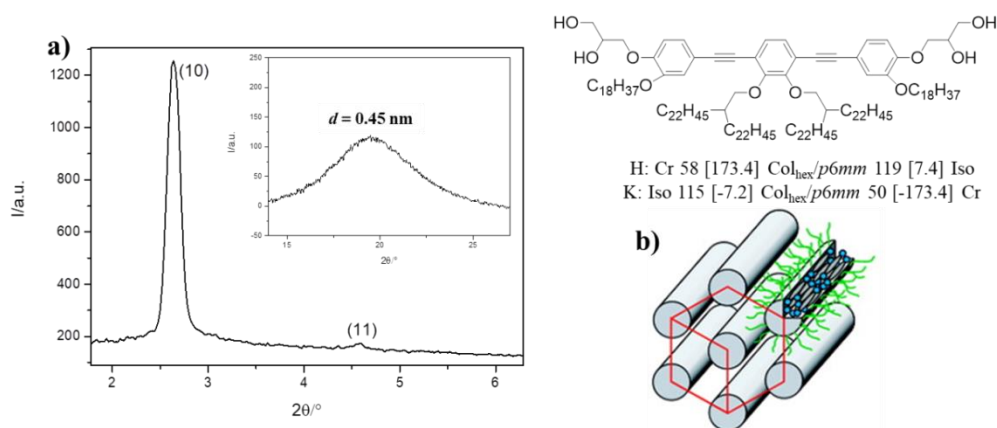
Sowohl die Verbindung **E12/22** ( $V_R = 2.90 \text{ nm}^3$ ), als auch die Verbindung **E18/22** ( $V_R = 3.20 \text{ nm}^3$ ) mit der längsten peripheren Ketten zeigen im DSC eine enantiotrope und über den gesamten Mesophasenbereich stabile LC-Phase (Abb. 47a,b). Mit optischen Untersuchungen konnte eine niedrigviskose und stark doppelbrechende Textur beobachtet werden (Abb. 47c,d). Während die Textur der Verbindung **E12/22** eine unspezifische Textur zeigt, kann bei der Verbindung **E18/22** eine sphärolithische Textur mit einer positiven Doppelbrechung ( $+\Delta n$ ) beobachtet werden (Abb. 47c).



**Abbildung 47:** a,b) DSC's der 2. Heiz- und Kühlkurve der Verbindung **E12/22** (a) und **E18/22** (b), c,d) Texturen der Verbindung **E18/22** bei  $T = 110^\circ\text{C}$  c) unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens, d) unter gekreuzten Polarisatoren.

Die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindung **E18/22** im Kleinwinkelbereich (Abb. 48a) zeigen zwei deutliche Reflexe, welche mit den (10)- und (11)-Reflex eines hexa-

gonalem Gitters mit  $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden können. Die Gitterparameter der  $\text{Col}_{\text{hex}}$ -Phase konnten zu  $a_{\text{hex}} = 3.86 \text{ nm}$  (**E12/22**) und  $a_{\text{hex}} = 3.68 \text{ nm}$  (**E18/22**) kalkuliert werden. Dabei wird deutlich, dass die Gitterparameter signifikant größer sind als die molekulare Länge der Bistolane-Derivate ( $L_{\text{mol}}$  2.7-3.1 nm). Somit kann eine mögliche hexagonale Wabenstruktur ausgeschlossen werden, die ein Gitterparameter von  $a_{\text{hex}} \approx 5.0 \text{ nm}$  (reguläres Hexagon) oder  $a_{\text{hex}} = L_{\text{mol}}$  (Dreieckstruktur) erfordert. Außerdem belegt die negative Doppelbrechung eine Organisation der Bistolane parallel zu den Säulen. Es handelt sich also um eine nicht-korrelierte koaxiale Bündelphase mit Anordnung der Säulen auf einem hexagonalem 2D-Gitter ( $\text{Col}_{\text{hex}}$ ).



**Abbildung 48:**  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindung **E18/22** ( $T/^\circ\text{C}$ ,  $[\Delta H/\text{kJ/mol}]$ ): a) Diffraktogramme im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 80^\circ\text{C}$ , b) Modell der hexagonalen Wabenstruktur.

In der  $\text{Col}_{\text{hex}}$ -Phase der Verbindung **E12/22** organisieren sich ca. 9 und in der Verbindung **E18/22** ca. 8 Moleküle im Querschnitt der Zylinder (Tab. 15). Ein Modell ist in Abb. 48b,c dargestellt. Demzufolge handelt es sich um eine nicht korrelierte 2D-Phase mit hexagonalem Gitter, welche aus der korrelierenden  $3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$ -Phase durch Dekorrelation infolge der Erhöhung des Kettenvolumens hervorgeht.

**Tabelle 15:** Strukturdaten zur  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindungen **E12/22** und **E18/22**.

Verb.	LC-Phase	$V_R/\text{nm}^3$	$a/\text{nm}$	$A_{\text{Zelle}}/\text{nm}^2$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$
<b>E12/22</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	2.90	3.86	12.90	3.44	36.13	9.4
<b>E18/22</b>	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	3.20	3.68	11.73	3.73	32.84	7.8

$V_{\text{mol}}$  wurde mit dem Volumeninkrementensystem nach IMMIRZI bestimmt,  $A_{\text{Zelle}} = \cdot a_{\text{Hex}}^2 \cdot \sin[60^\circ]$  [ $\text{nm}^2$ ],  $V_{\text{Zelle}} = A_{\text{Zelle}} \cdot 2.2 \text{ nm}$  [ $\text{nm}^3$ ]  $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ,  $n_{\text{Bündel}}$ .

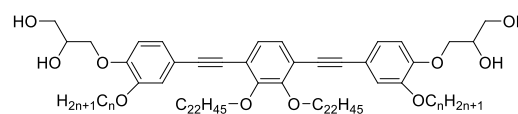
#### 4.10 Tetracatenare biastolanbasierte Bolapolyphile Fn

Im Weiteren wurde der Einfluss der Reduktion der Anzahl der am Zentrum gebundenen Alkylketten (Ersatz verzweigte durch lineare Ketten) auf das Mesophasenverhalten an zwei Beispielen untersucht, wobei die zentral gebundenen linearen Alkylketten ( $n$ -Docosyl) konstant gehalten wurden (Tab. 16).

**Tabelle 16:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, d/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Fn**.

Verb.	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]		Gitterparameter $a, d/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>F6</b>	Cr 95 [53.9]	Cr <sub>hex</sub> 149 [56.3]	4.50 (148)
<b>F12</b>	Cr 79 [137.2]	Cr <sub>Lam</sub> 133 [43.0]	3.80 (120)

DSC-Umwandlungstemperaturen- und Enthalpien des 2. Heizzyklus (Heizrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).





Beide Verbindungen zeigen keinerlei Mesophasen und besitzen lediglich einen Schmelzpunkt. Für die kristalline Hochtemperaturphase ( $C_{r_{hex}}$ ) der Verbindung **F6** konnten die Reflexe im SAXS-Bereich als (10)-, (11)- und (20)-Reflexe eines hexagonalen Gitters mit  $a = 4.50$  nm indiziert werden. Die kristalline Hochtemperaturphase der Verbindung **F12** zeigt zwei Reflexe im Kleinwinkelbereich, welche einer lamellaren Struktur mit  $d = 3.80$  nm zugeordnet werden konnte. Im Weitwinkelbereich befinden sich jedoch scharfe Reflexe und keine diffuse Streuung, was den kristallinen Charakter dieser Phasen bestätigt. Diese und die kristallinen Phasen bei tieferen Temperaturen wurden nicht weiter untersucht.

#### **4.11 Zwischenfazit Kapitel II**

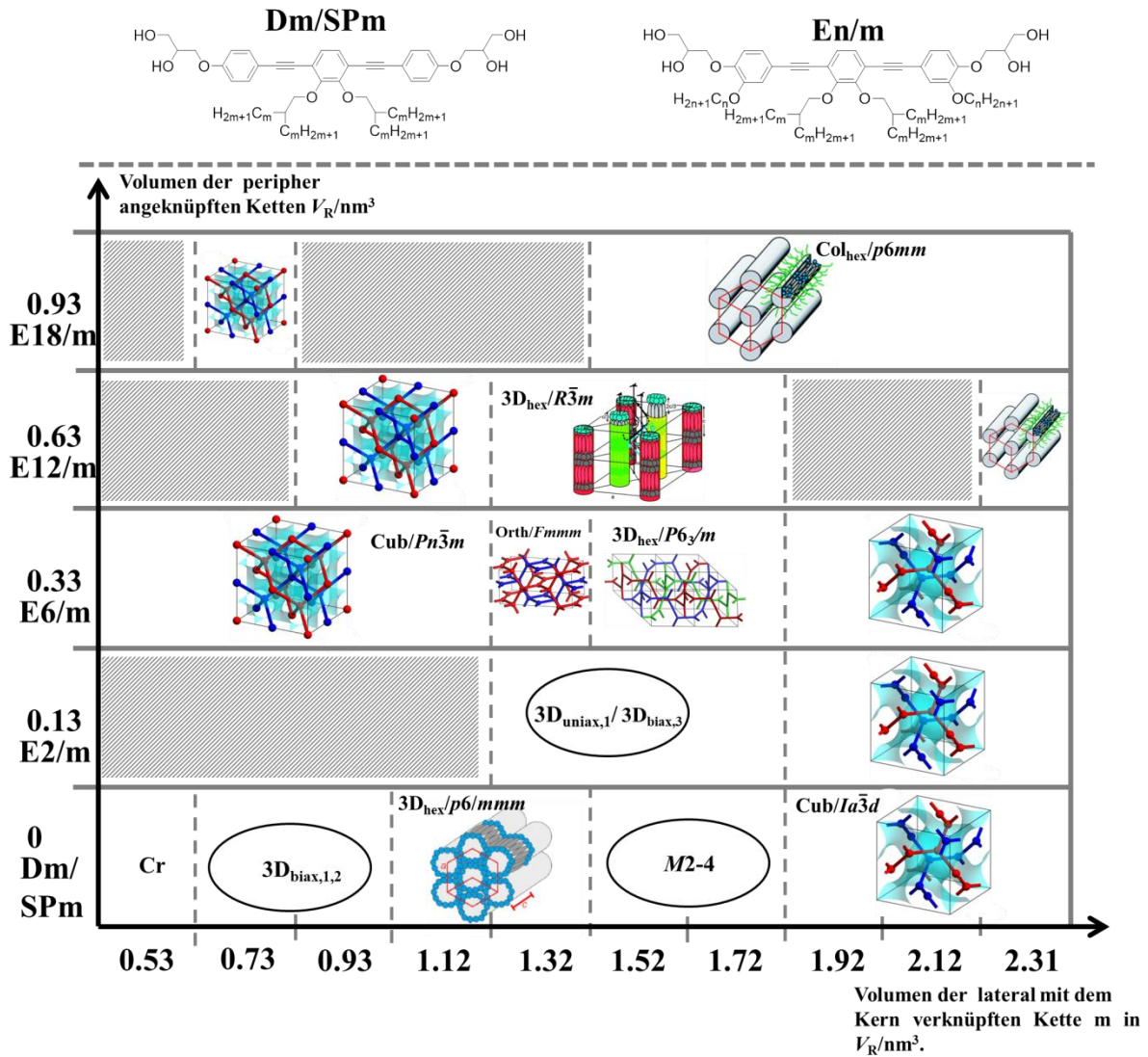
Das Ziel im zweiten Kapitel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses zusätzlicher peripherer Ketten auf die Selbstorganisation polycatenarer Bolapolyphile. Dabei wurden sowohl die zentralen als auch die peripheren lateralen Ketten am aromatischen Kern kontinuierlich verlängert.

Zunächst wurden *p*-terphenylbasierte Bolapolyphile mit peripheren Hexyloxyketten untersucht. Mit kurzen verzweigten Ketten konnte die kubische DD-Phase ausgebildet werden. Mit steigenden Kettenvolumen konnte eine Umwandlung zu kolumnaren  $3D_{hex}$ -Phasen mit  $P6/mmm$ - und  $R\bar{3}m$ -Raumgruppe beobachtet werden, welche „rod-bundle“-Phasen mit AA bzw. ABC Korrelationen der Säulen darstellen. Eine Übersicht über die gefundenen flüssigkristallinen Phasen der bistolanbasierten Bolapolyphile ist in Abbildung 49 gezeigt.

Hier konnte neben den kubischen DG- und DD-Phasen und anderen 3D-Phasen eine neue orthorhombische Phase mit  $Fmmm$ -Raumgruppe und nicht-kubischer Netzwerkstruktur beobachtet werden. Dabei sind die zwei Netzwerke nicht mehr identisch und besitzen sowohl Knotenvalenzen von drei als auch von vier. Die weitere Phasensequenz bei Kettenverlängerung zeigt die  $3D_{hex}/P6_3/m$ -Phase, welche ebenfalls neu ist und drei identische Netzwerke besitzt, und in der die Knotenpunktvalenz wieder auf 3 herabgesetzt wird. Schließlich wird wieder die DG-Phase ausgebildet, wobei die Netzwerkanzahl auf zwei erniedrigt wird.

Bei Verlängerung der peripheren Ketten auf  $-OC_{12}H_{25}$  konnte für kleines Kettenvolumen ( $V_R = 1.12$  nm<sup>3</sup>) die DD-Phase gefunden werden. Hier wird ein Übergang zur  $3D_{hex}/R\bar{3}m$ -Phase bestehend aus ABC-korrelierten Säulen aus Molekülbündeln beobachtet. Bei weiterer Verlängerung der peripheren Kette geht die 3D Korrelation zwischen den Kolumnen verloren und es tritt ein Übergang zur nicht korrelierten  $Co_{hex}$ -Phase auf.

Die bisher aufgeklärten LC-Phasen der dargestellten Bolapolyphile geben einen Hinweis darauf, dass es sich bei den noch nicht aufgeklärten 3D-Phasen um nicht-kubische Netzwerkstrukturen handeln könnte. Allerdings kann auch durch diese Strukturvariation keine „Single Gyroid Phase“ gefunden werden. Der Schwerpunkt wurde daher im Folgenden auf eine weitere Verlängerung der rigiden Grundstruktur gelegt, um eventuell weitere Varianten neuer Netzwerkstrukturen zu finden.



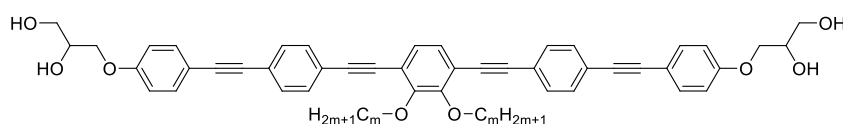
**Abbildung 49:** Phasenverhalten der tetra- und hexacatenaren bistolanbasierten Bolapolyphile **Dm** und **En/m** in Abhängigkeit des Kettenvolumens der peripheren bzw. der lateral am aromatischen Kern verknüpften Ketten (In den grauen Bereichen wurden keine Mesogene mit entsprechenden Volumenbereichen der Alkylketten dargestellt). In den grauen Bereichen wurden noch keine Bolapolyphile **En/m** synthetisiert.

## 5 POLYCATENARE OPE-MESOGENE

### 5.1 Catecholbasierte dicatenare OPE-Bolapolyphile – Gm

In diesem Kapitel soll der Einfluss einer weiteren longitudinalen Ausdehnung des aromatischen Strukturelements auf das Mesophasenverhalten beschrieben werden. Dazu wurden die Bistolane-Strukturen um zwei Phenylethynyl-Einheiten erweitert, was zu den Molekülen **Gm**-**J<sub>Fm</sub>** mit dem 1,4-Bis[4-(4-phenylethynyl)phenylethynyl]benzol-Gerüst (im Folgendem OPE, abgeleitet von Oligo(phenylen-ethynylen), genannt) führt. Die Verbindungen **Gm** besitzen zunächst am aromatischen Kern zwei lateral verknüpfte lineare Alkylketten und analog der vorher diskutierten Mesogene terminal gebundene Glycerolgruppen. Durch die Verlängerung der rigiden polyaromatischen Grundstruktur konnte die Moleküllänge auf  $L_{\text{mol}} = 4.0\text{-}4.4$  nm vergrößert werden.

Die Verbindungen **Gm** zeigen alle enantiotrope LC-Phasen. Die LC-Iso-Übergangstemperaturen liegen zwischen  $T = 237^\circ\text{C}$  und  $255^\circ\text{C}$ . Die entsprechenden Umwandlungstemperaturen und –enthalpien sowie die Strukturdaten sind in Tabelle 17 dargestellt.



**Tabelle 17:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, b/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Gm**.

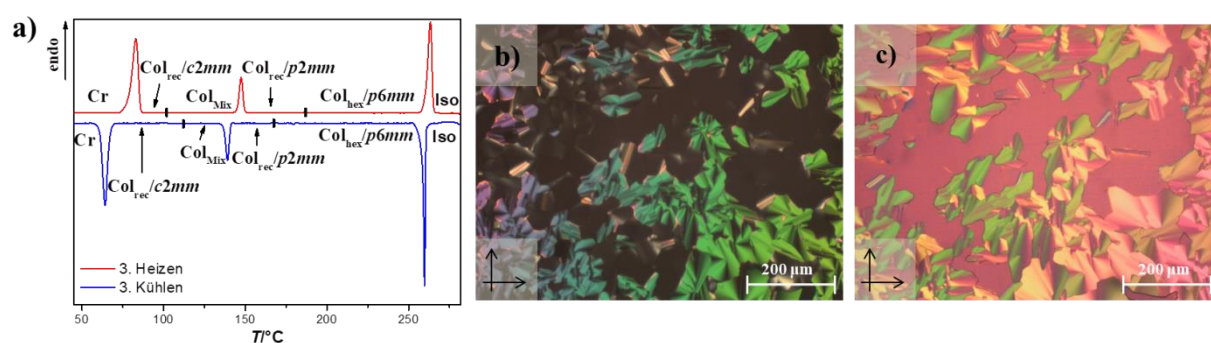
Verb	m	$V_R/n$ $\text{m}^3$	$L_R/n$ m	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>G12</b>	12	0.63	1.60	H: Cr 84 [8.1] Col <sub>rec</sub> /c2mm 100 [-] Col <sub>Mix</sub> 148 [2.2] Col <sub>rec</sub> /p2mm 190 [-] Col <sub>hex,Δ</sub> /p6mm 264 [6.6] Iso K: Iso 261 [-6.6] Col <sub>hex,Δ</sub> /p6mm 165 [-] Col <sub>rec</sub> /p2mm 140 [- 2.3] Col <sub>Mix</sub> 115 [-] Col <sub>rec</sub> /c2mm 66 [-7.2] Cr	c2mm: $a = 7.61$ , $b = 5.18$ (100) p2mm $a = 9.03$ , $b = 4.88$ (155) $a_{\text{hex}} = 4.92$ (200)
<b>G14</b>	14	0.73	1.85	H: Cr 123 [37.3] Col <sub>rec</sub> /p2gg 165 [1.0] 3D <sub>uniax,2</sub> 243 [6.1] Iso K Iso 257 [-5.3] 3D <sub>uniax,2</sub> 149 [1.6] Col <sub>rec</sub> /p2gg 90 [-11.5] Cr	$a = 9.28$ , $b = 4.84$ (160)
<b>G16</b>	16	0.83	2.10	H Cr 156 [49.3] Lam <sub>sm</sub> /p2mm 190 [1.4] 3D <sub>biax,6</sub> 249 [3.9] Iso K: Iso 245 [-3.4] Col <sub>uniax,1</sub> 236* [-] 3D <sub>biax,6</sub> 165 [-1.1] Lam <sub>sm</sub> /p2mm 116 [-49.1] Cr	$a = 4.24$ , $b = 3.63$ (165)
<b>G18</b>	18	0.93	2.35	H: Cr 139 [22.6] Col <sub>squ</sub> /p4mm 243 [ 5.7] Iso K: Iso 238 [-4.5] Col <sub>squ</sub> /p4mm 74 [-9.0] Cr	4.16 (160)
<b>G22</b>	22	1.12	2.85	H: Cr 110 [9.3] Col <sub>squ</sub> /p4mm 245 [ 9.1] Iso K: Iso 241 [-8.2] Col <sub>squ</sub> /p4mm 82 [-11.7] Cr	4.39 (110)

Die Col<sub>Mix</sub>-Phase tritt beim Übergang von der Col<sub>rec</sub>/c2mm-Phase zur Col<sub>rec</sub>/p2mm-Phase auf. In dieser koexistieren beide Col<sub>rec</sub>-Phasen.

### 5.2 Wabenstrukturen der Verbindungen Gm

Die 2. Heiz- und Kühlkurve im DSC der Verbindung **G12** (Abb. 50a) zeigt drei enantiotrope Mesophasen. Die Hochtemperaturphase zwischen  $T = 165\text{-}261^\circ\text{C}$  weist im Kühlzyklus keine Unterkühlbarkeit auf, d.h. die Onset-Temperaturen der LC-Iso- und Iso-LC-Übergänge sind nahezu identisch. Dieses Verhalten ist typisch für kolumnare und lamellare LC-Phasen. Beim Abkühlen der Verbindung **G12** aus der isotropen Phase ( $T_{\text{Iso-LC}} = 261^\circ\text{C}$ ) kann durch optische Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop eine sphärolithische Textur beobachtet wer-

den (Abb. 50b). Neben den doppelbrechenden Bereichen wird die Textur von optisch isotropen Bereichen gekennzeichnet, was auf eine uniaxiale Phase deutet und typisch für quadratische oder hexagonale kolumnare Phasen ist. In Abbildung 50c ist die sphärolithische Textur unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens dargestellt. Dabei ist eine von südöstlich nach nordwestlich verlaufenden Blauverschiebung der Fächer zu erkennen, womit der Doppelbrechung ein negatives Vorzeichen zugeordnet werden kann ( $-\Delta n$ ). Diese besagt, dass die Mesogene im statistischen Mittel senkrecht zur Kolumnenlängsachse (c-Achse) orientiert sind.



**Abbildung 50:** Verbindung **G12**: a) DSC-Thermogramm der dritten Heiz- und Kühlkurve (Heizrate 10 K/min), b) sphärolithische Textur der  $Col_{hex}$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 230^\circ\text{C}$ , c) Texturaufnahme mit einem  $\lambda$ -Plättchen bei  $T = 230^\circ\text{C}$ .

Die Röntgenaufnahme im Kleinwinkelbereich (Abb. 51a) der Verbindung **G12** zeigt ein Streubild mit sieben Reflexen, welches einem hexagonalem Gitter zugeordnet werden kann. Das zusätzliche Auftreten der diffusen Streuung im Weitwinkelbereich bei  $d = 0.45$  nm (Abb. 51b) bestätigt auch hier das Vorhandensein flüssigkristalliner Eigenschaften. Der Gitterparameter konnte zu  $a_{hex,\Delta} = 4.92$  nm kalkuliert werden und ist somit nur geringfügig größer als die einfache Länge eines OPE-Moleküls ( $L_{mol} = 4.0\text{--}4.4$  nm). Dieser Gitterparameter stimmt mit dem für bereits publizierte X-förmige Bolopolyphile überein<sup>[51]</sup>. Die etwas größere Seitenlänge der Dreiecke im Vergleich zu  $L_{Mol}$  resultiert aus dem relativ großen Querschnitt der polaren Säulen, an denen sechs Zylinderwände zusammentreffen. Die ED-Karte der Verbindung **G12** ist Abbildung 51c dargestellt und zeigt Dreiecke, welche das hexagonale Gitter bilden.

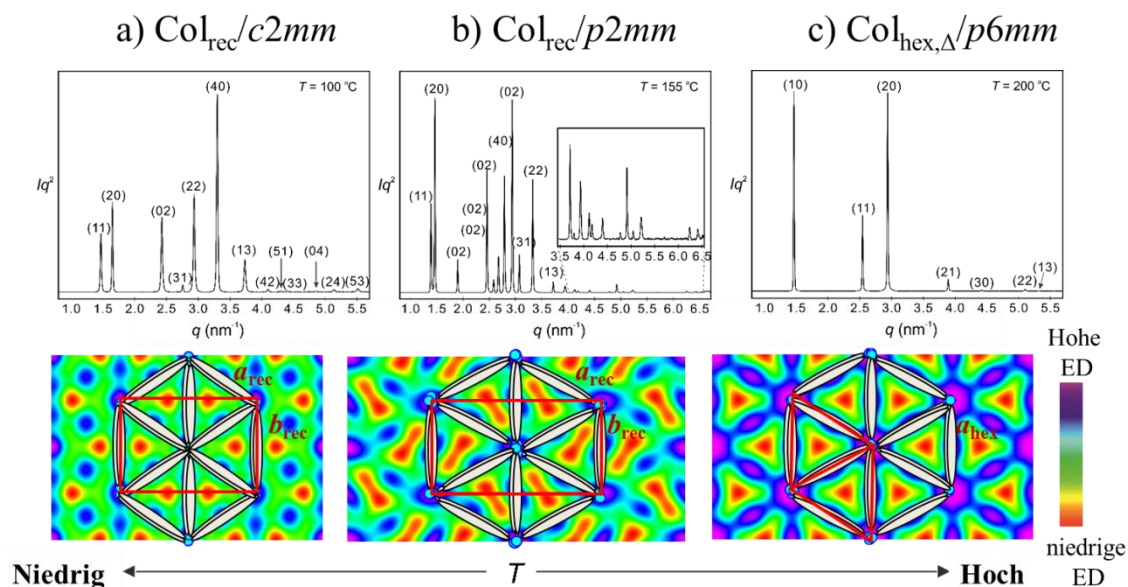
**Tabelle 18:** Strukturparameter der Col-Phasen der Verbindungen **Gm**.

Verb.	Mesophase	$T/^\circ\text{C}$	$a, b/\text{nm}$	$V_{mol}/\text{nm}^3$	$V_{Zelle}/\text{nm}^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Wand,}$
<b>G12</b>	$Col_{hex,\Delta}/p6mm$	200	4.26	1.47	7.07.	4.3	1.4
<b>G12</b>	$Col_{rec}/p2mm$	155	9.03 4.88	1.47	19.8	12.0	2.0
<b>G12</b>	$Col_{rec}/c2mm$	135	7.61 5.18	1.47	17.7	10.7	1.8
<b>G14</b>	$Col_{rec}/p2gg$	160	9.28 4.84	1.57	20.2	11.5	1.9
<b>G16</b>	$Lam_{sm}/p2mm$	165	4.24 3.63	1.67	6.9	3.7	1.9
<b>G18</b>	$Col_{squ}/p4mm$	160	4.16	1.77	7.96	4.0	2.0
<b>G22</b>	$Col_{squ}/p4mm$	110	4.39	1.96	8.87	4.0	2.0

$V_{Zelle} = a \cdot b \cdot h$  für korrelierte  $Lam_{sm}/p2mm$ -Phasen ( $h = 0.45\text{--}0.46$  nm, mittlerer Abstand der Alkylketten).

Unter Verwendung der Strukturparameter in Tabelle 18 kann für die Einheitszelle der  $Col_{hex}$ -Phase der Verbindung **G12** eine Molekülanzahl von 4.3 berechnet werden (Tab. 18). Da eine

hexagonale Einheitszelle drei Kolumnenwände enthält, organisieren sich etwa 1.4 Moleküle im Querschnitt der Wabenwände.



**Abbildung 51:** Synchrotronaufnahmen und kalkulierte ED-Karten der Col-Phasen der Verbindung **G12**: a)  $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$ -Phase, b)  $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase und c)  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$ -Phase.<sup>[116]</sup>

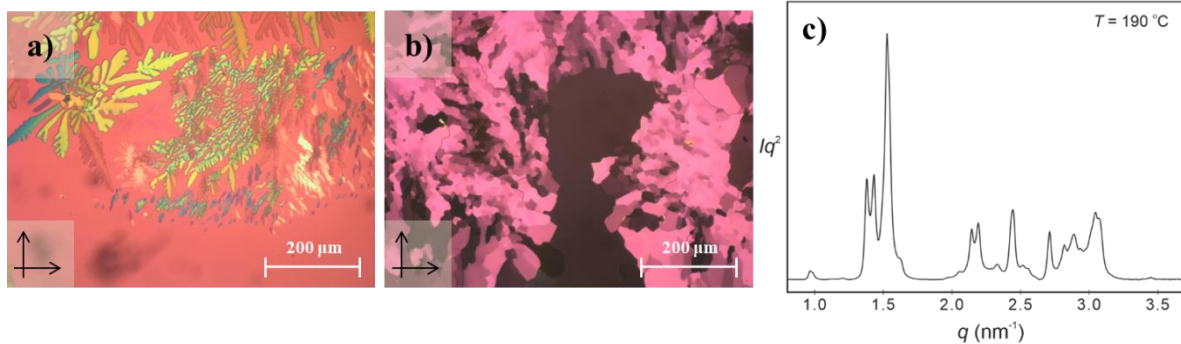
Durch weiteres Abkühlen der Verbindung **G12** konnte keine Veränderung der Textur beobachtet werden. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte jedoch eine Änderung des Gitters beobachtet werden. Ab  $T = 165^\circ\text{C}$  nimmt die Anzahl der Reflexe im Diffraktogramm deutlich zu. Diese konnten mit einem rechtwinkligen Gitter mit  $p2mm$ -Ebenengruppe indiziert werden (Abb. 51b). Die Gitterparameter der  $\text{Col}_{\text{rec}}$ -Phase konnten zu  $a = 9.03$  nm und  $b = 4.88$  nm kalkuliert werden. Die ED-Karte zeigt eine Dreieckparkettierung, wobei die Wände durch die polyaromatischen Molekülsegmente gebildet werden, welche über die Glycerolgruppen miteinander verknüpft sind. Die Innenräume werden durch die unpolaren Alkylketten gefüllt. Mit Hilfe der Strukturparameter ergeben sich für die  $p2mm$ -Wabenstruktur 12 Moleküle, pro rechtwinklige Zelle. Dabei resultieren 2.0 Moleküle im Querschnitt der Wände der leicht verzerrten Dreieckwaben. Der Übergang von regulären zu verzerrten Dreieckwaben ist kontinuierlich (kein DSC-Peak), wohingegen der nächste Phasenübergang durch einen deutlichen DSC-Peak charakterisiert ist.

Ab  $T = 142^\circ\text{C}$  bildet sich eine kolumnare Mischphase ( $\text{Col}_{\text{Mix}}$ ), bestehend aus der  $p2mm$ -Phase und der TT-Phase, aus. In der TT-Phase bei  $T = 115^\circ\text{C}$  bleibt ein rechtwinkliges Gitter erhalten. Die Reflexe (Abb. 51a) lassen sich aber mit einem  $c2mm$ -Gitter indizieren. Die Gitterparameter betragen  $a = 7.61$  nm und  $b = 5.18$  nm. Beim Übergang zwischen den beiden rechtwinkligen kolumnaren Phasen wird der Gitterparameter  $a$  kleiner und  $b$  grösser, wodurch es zu einer Stauchung der prismatischen Wabe kommt. Die ED-Karte in Abbildung 51a zeigt die Anordnung der Mesogene in der  $c2mm$ -Phase. Eine Zelle der zentrierten Wabenstruktur wird aus 10.7 Molekülen gebildet. Das sind 1.3 Moleküle weniger als in der primitiven rechtwinkligen Wabenstruktur. Auch hier werden die Querschnitte der Wabenwände durch Paare aus Mesogenen gebildet.

Durch Vergrößerung des Kettenvolumens auf  $V_{\text{R}} = 0.73$  nm<sup>3</sup> kann bei Verbindung **G14** erneut eine rechtwinklige kolumnare Phase beobachtet werden. Das DSC der Verbindung **G14**

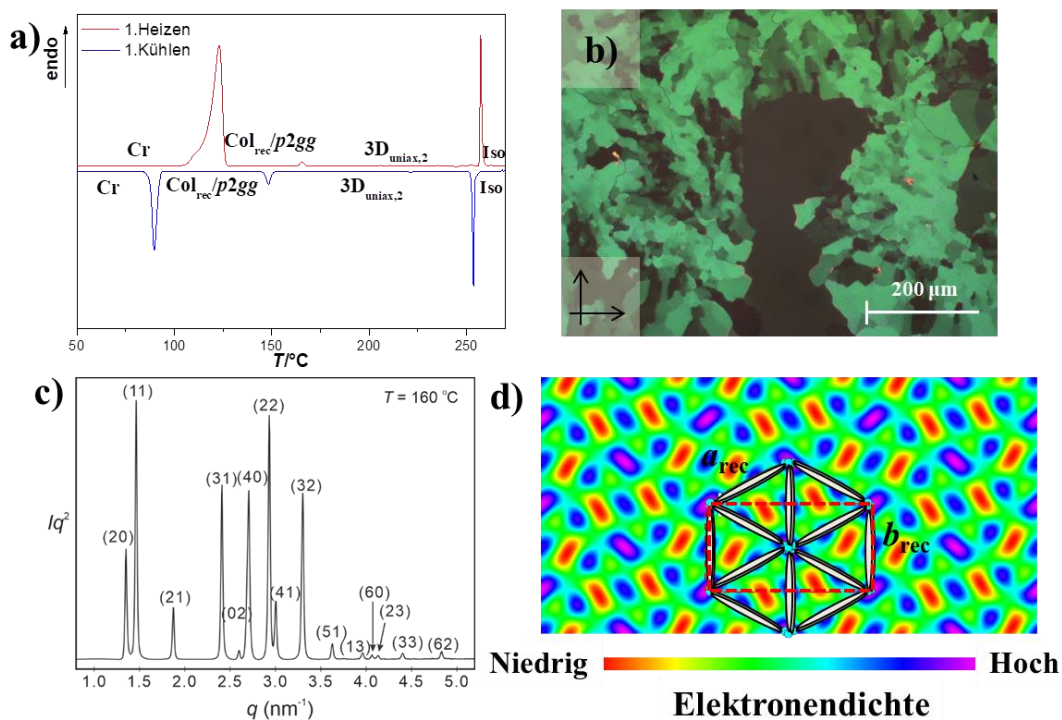


(Abb.53a) zeigt sowohl im Heizen als auch im Kühlen 2 enantiotrope Mesophasen. Für die HT-Phase kann im Gegensatz zu der TT-Phase keine Unterkühlbarkeit beobachtet werden, was für die HT-Phase auf eine uniaxiale Phase deutet. Im Kühlen kann bei  $T = 257^\circ\text{C}$  das Eintreten einer starken Doppelbrechung beobachtet werden, welche sich in einer Mosaikstruktur zeigt (Abb. 52a,b). Durch Synchrotron-Untersuchungen wurde ein komplexes SAXS-Diffraktogramm erhalten. Zu diesem Zeitpunkt konnten die Reflexe noch mit keinem Gitter indiziert werden, weshalb die Phasenstruktur der HT-Phase bis jetzt noch unbekannt ist. Allein durch die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen kann auf eine uniaxiale 3D-Phase ( $3D_{\text{uniax},2}$ ) geschlossen werden.



**Abbildung 52:** Verbindung **G14**: a,b) Texturen unter gekreuzten Polarisatoren bei a)  $T = 257^\circ\text{C}$  und b)  $T = 190^\circ\text{C}$ . c) Synchrotronaufnahme der  $3D_{\text{uniax},2}$ -Phase bei  $T = 190^\circ\text{C}$  [116].

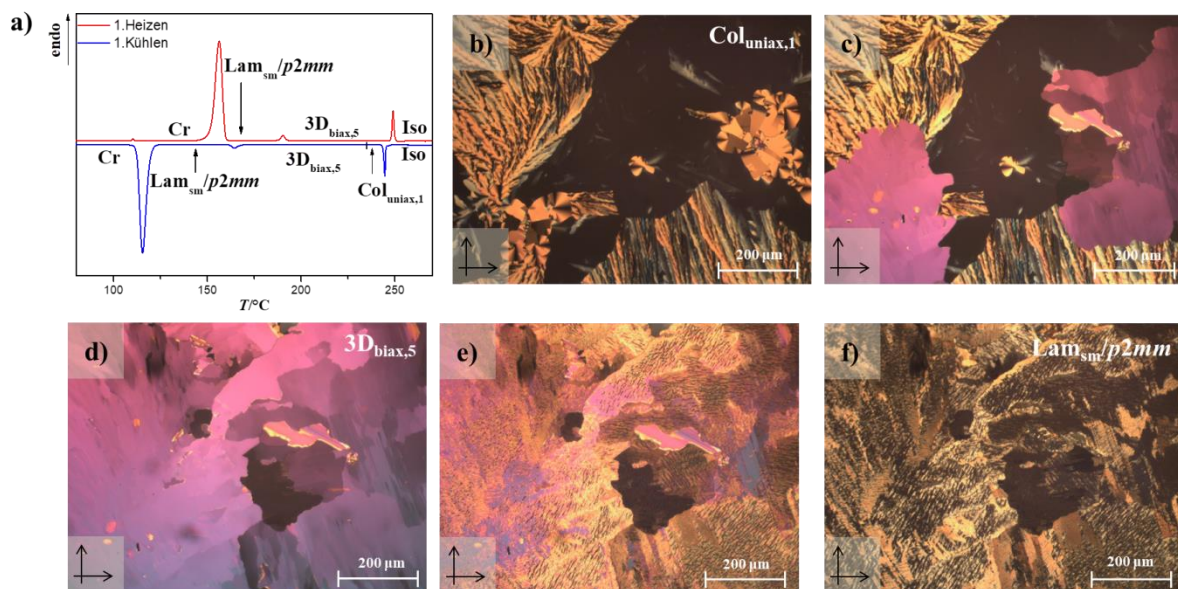
Die TT-Phase bei  $T = 149^\circ\text{C}$  (Abb.53a) besitzt eine zur HT-Phase ähnliche Mosaiktextur, wobei sich allein die Stärke der Doppelbrechung ändert (Abb. 53b). Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen eine Vielzahl an Reflexen (Abb. 53c), welche mit einem rechtwinkligen Gitter mit  $p2gg$ -Symmetrie indiziert werden können. Die Gitterparameter konnten dabei zu  $a = 9.28 \text{ nm}$  und  $b = 4.84 \text{ nm}$  bestimmt werden.



**Abbildung 53:** Verbindung **G14**: a) DSC des 1. Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min), b) Textur unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 140^\circ\text{C}$ , c) Synchrotronaufnahme im Kleinwinkelbereich bei  $T = 160^\circ\text{C}$ , d) ED-Karte der  $p2gg$ -Wabenstruktur. [116]

Mit Hilfe der ED-Karte in Abbildung 53d kann die Lage der Moleküle in der kolumnaren Phase bestimmt werden. So handelt es sich bei dieser  $p2gg$ -Phase um eine Wabenstruktur aus Dreiecken, ganz ähnlich zur  $p2mm$ -Phase der Verbindung **G12** (Abb. 51b). Der wesentliche Unterschied besteht in der Ausrichtung der polaren Säulen mit aliphatischem Querschnitt. Im  $c2mm$ -Gitter sind die langen Achsen der Ellipsen parallel zum Ring ausgerichtet und im  $p2gg$ -Gitter nehmen sie eine zueinander geneigte Anordnung an. In der Einheitszelle der  $p2gg$ -Phase sind 11.5 Mesogene organisiert, wobei eine Wabenwand durch 1.9 Moleküle gebildet wird.

Werden die Alkylkette um zwei weitere  $\text{CH}_2$ -Gruppen je Ast verlängert, kann mit der Verbindung **G16** beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei  $T = 245^\circ\text{C}$  zunächst eine sphärolithische Textur beobachtet werden. Neben den doppelbrechenden Bereichen sind optisch isotrope Gebiete zu erkennen, dass auf eine uniaxiale kolumnare Phase deuten lässt. Die Reflexe aus dem Synchrotron-Diffraktogramm in Abbildung 55d konnte bisher noch mit keinem Gitter indiziert werden, weshalb die Phase vorerst als  $\text{Col}_{\text{uniax},1}$  gekennzeichnet wird. Die  $\text{Col}_{\text{uniax},1}$ -Phase wird nur langsam durch eine Mosaik-Textur ersetzt, wie die Textur in Abbildung 54c zeigt. Die hochviskose Textur lässt eine biaxiale 3D-Phase vermuten ( $3\text{D}_{\text{biax},5}$ ). Auch diese Phase kann bisher mit keinem Gitter indiziert werden (Abb.55b).

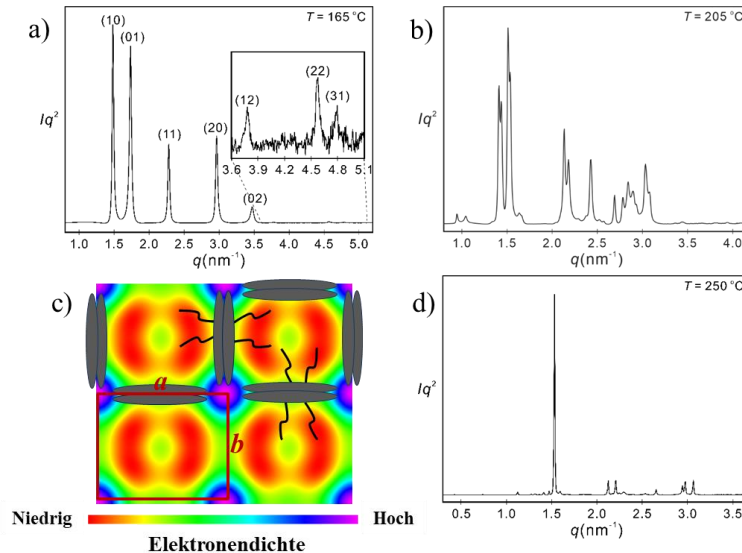


**Abbildung 54:** Phasenverhalten der Verbindung **G16**: a) 1. Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min). Texturen unter gekreuzten Polarisatoren b) bei  $T = 245^\circ\text{C}$  c,d) Mosaiktextur bei  $T = 236^\circ\text{C}$  und  $T = 220^\circ\text{C}$ , e) bei  $T = 165^\circ\text{C}$  und f) der  $\text{Lam}_{\text{sm}}/p2mm$  bei  $T = 150^\circ\text{C}$ .

Durch weiteres Abkühlen, kann bei  $T = 165^\circ\text{C}$  eine weitere Phasenumwandlung beobachtet werden, welche durch eine mit Streifen durchzogene Textur (Abb. 54e,f) charakterisiert ist. Die Synchrotronaufnahme im Kleinwinkelbereich bei  $T = 165^\circ\text{C}$  zeigt fünf deutliche Reflexe, die mit den (10)-, (01)-, (11)-, (20)-, (02)- Reflexen eines rechtwinkligen  $p2mm$ -Gitters indizieren lassen. Der Parameter  $a$  entspricht der Moleküllänge ( $a = 4.24 \text{ nm}$  und  $b = 3.63 \text{ nm}$ ). Die ED-Karte in Abbildung 55c zeigt ein rechtwinkliges Gitter aus hoher ED (blau) und niedriger ED (rot). Da der Parameter  $b$  wesentlich kleiner als  $L_{\text{Mol}}$  ist, kann eine rechteckige Wabenstruktur angenommen werden, in der die Moleküle in den Wänden parallel zu  $b$  eine geneigte Anordnung annehmen. Derartige Wabenstrukturen mit geneigten Molekülen in einigen oder allen Wänden sind aus früheren Arbeiten bekannt<sup>[87],[128],[129]</sup> und der Übergang von einer

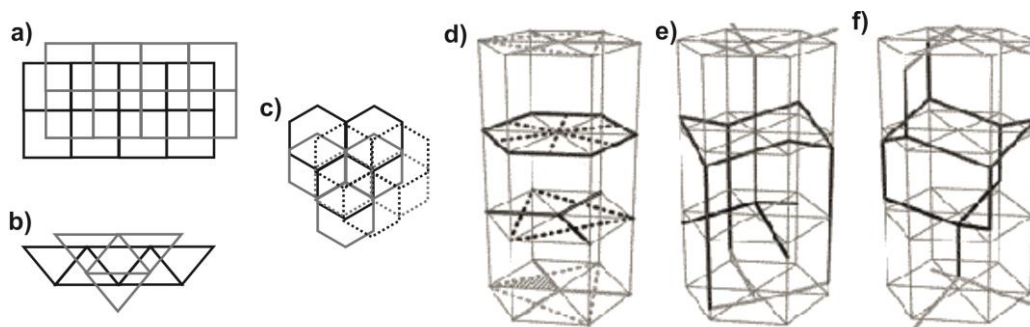


Dreieck- zu einer Viereckparkettierung bei Kettenverlängerung erscheint logisch. Anhand der Strukturparameter aus der Tabelle 18 lässt sich berechnen, dass sich ca. 3.7 Moleküle in der  $p2mm$ -Phase befinden, demnach sind die Mesogene in den Wänden wieder Rücken-zu-Rücken angeordnet. Eine alternative lamellare Phase mit Molekülen nur in a-Richtung und AA-Korrelation der Schichten ist wenig wahrscheinlich, da in dieser ca. vier Moleküle im Schichtquerschnitt organisiert sein müssten.



**Abbildung 55:** Verbindung **G16**: a,b,d) Synchrotronaufnahme im SAXS-Bereich bei a)  $T = 165^\circ\text{C}$ ,  $p2mm$ , b)  $T = 205^\circ\text{C}$ ,  $3D_{\text{biax},5}$ , d)  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $Col_{\text{uniax},1}$  und c) ED-Karte der  $Lam_{\text{sm}}/p2mm$ -Phase.<sup>[116]</sup>

Die noch unbekanntenen Mesophasen der Verbindungen **G12-G16** repräsentieren vermutlich unbekannte 3D-Phasen. Dabei können uniaxiale ( $3D_{\text{uniax},2,3,4}$ ) und biaxiale ( $3D_{\text{biax},5,6}$ ) Phasen unterschieden werden. Mögliche Strukturvorstellungen können aus bekannten lyotropen Systemen übernommen werden. Da die 3D-Phasen bei Temperaturerhöhung auftreten, ist eine Aufbrechung der Waben in Netzwerke eine denkbare Möglichkeit. Für diese 3D-Phasen können daher sogenannte „Mesh“-Phasen möglich sein, welche aus lückenversetzten 2D-Netzen mit Dreieck- oder Viereckmaschen bestehen und in einer AB- oder ABC-Anordnung korrelieren können (Abb. 56a-c). Modelle weiterer möglicher nicht-kubischer dreidimensionaler Netzwerkstrukturen sind in der Abbildung 56d-f dargestellt.

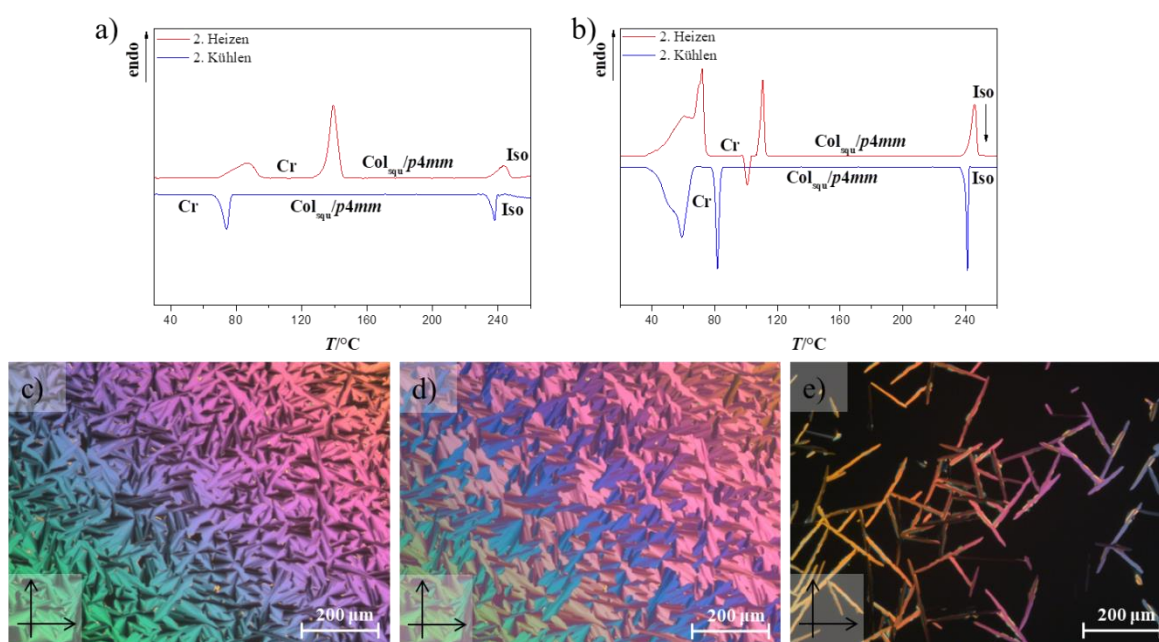


**Abbildung 56:** Modelle der Mesh-Phasen: versetzte Schichten aus a) Vierecken, b) Dreiecken, c,d) Sechsecken, e,f) Modelle aus drei-dimensionalen nicht-kubischen Netzwerken<sup>[130]</sup>, übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [129], Copyright [2001] American Chemical Society.

Die Verbindungen mit den längsten linearen Alkylketten **G18** ( $V_R = 0.93 \text{ nm}^3$ ) und **G22** ( $V_R = 1.12 \text{ nm}^3$ ) zeigen über den gesamten Mesophasenbereich enantiotrope flüssigkristalline Pha-

sen. Das DSC der Verbindung **G20** zeigt im Vergleich zur Verbindung **G18** einen um ca. 30K größeren LC-Phasenbereich, wobei die Klärtemperaturen ähnlich der Verbindung **G12** bei  $T = 245^\circ\text{C}$  liegen (Abb.57a,b).

Durch Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit in die LC-Phase konnte für Verbindung **G18** mit dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren eine charakteristische Spärolithstruktur, welche von niedriger Viskosität ist, beobachtet werden. Neben den Sphärolithen sind optisch isotrope Bereiche zu erkennen, d.h., die bei Rotation der Probe erhalten bleiben, wodurch auf eine Uniaxialität der Phase geschlossen werden kann. Die Doppelbrechung ist negativ (Abb. 57c,d), d.h. die Mesogene sind in den Kolumnen senkrecht zur Kolumnenachse organisiert. Die Textur der Verbindung **G20** (Abb. 57e) zeigt eine nadelförmige Textur, wodurch die Richtung der Doppelbrechung nicht bestimmt werden kann.



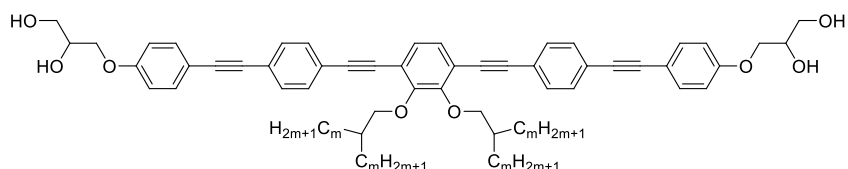
**Abbildung 57:** DSC der 2. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min) der Verbindung a) **G18** und b) **G22**. c,d) sphärolithische Textur der Verbindung **G18** unter gekreuzten Polarisatoren und unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens bei  $T = 230^\circ\text{C}$ . e) nadelförmige Textur der Verbindung **G22** unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 210^\circ\text{C}$ .

Die röntgenographischen Untersuchungen im Kleinwinkelbereich der Verbindungen **G18** und **G22** zeigen drei scharfe Reflexe, deren reziproke  $d$ -Werte-Verhältnisse  $1:\sqrt{2}:2$  entspricht (Abb. 58a) und als (10)-, (11)- und (20)-Reflex einer  $\text{Col}_{\text{squ}}$ -Phase mit einem  $p4mm$ -Gitter indiziert werden können.

Die Gitterparameter der  $\text{Col}_{\text{squ}}$ -Phasen (Tab. 18) konnten für die Verbindung **G18** zu  $a_{\text{squ}} = 4.16$  nm und für die Verbindung **G22** zu  $a_{\text{squ}} = 4.39$  nm bestimmt werden. Diese Werte stimmen in etwa mit der Moleküllänge der synthetisierten OPE-Mesogenen mit  $L_{\text{mol}} = 4.0\text{-}4.4$  nm überein. Der Gitterparameter nimmt mit steigendem Kettenvolumen zu, somit entspricht  $a_{\text{squ}}$  für **G22** der gestreckten Konformation des OPE-Bolapolyphils zwischen den primären Hydroxylgruppen der Glycerol-Einheiten ( $L_{\text{mol,max}} = 4.4$  nm) und eine nicht geneigte Anordnung der Moleküle in den Wänden.



**Tabelle 19:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, c/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Hm**.

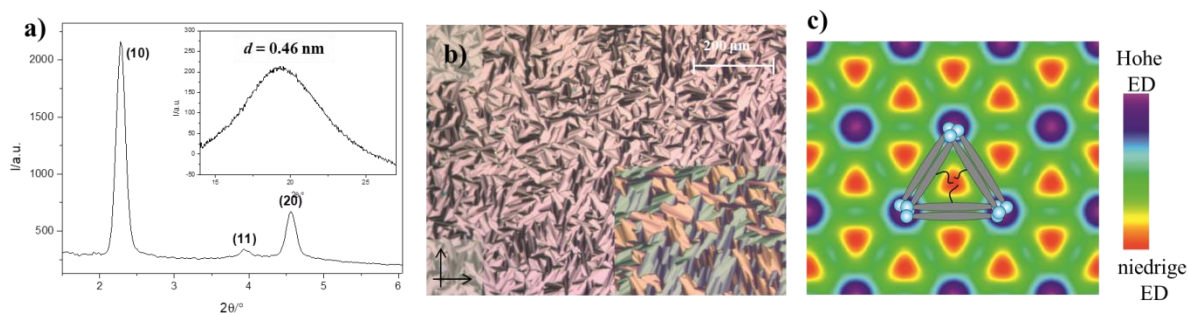


Verb.	m	$V_R/\text{nm}^3$	$L_R/\text{nm}$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>H6</b>	6	0.71	1.10	H: Cr 146 [10.6] $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$ 258 [8.4] Iso K: Iso 254 [-7.2] $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm < 20$ Cr	$a = 4.46$ (160)
<b>H8</b>	8	0.91	1.35	H: Cr 146 [1.0] $\text{Col}_{\text{biax},1}$ 189 [0.6] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 252 [3.0] Iso K: Iso 249 [-2.3] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 165* [-] $\text{Col}_{\text{biax},1}$ 107 [-2.2] Cr	$a = 9.89$ (180)
<b>H10</b>	10	1.11	1.60	H: Cr 114 [20.6] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 257 [9.0] Iso K: Iso 253 [-3.0] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n < 20$ Cr	$a = 10.23$ (160)
<b>H12</b>	12	1.30	1.85	H: Cr 124 [27.6] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 253 [2.3] Iso K: Iso 249 [-1.7] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n < 20$ Cr	$a = 9.89$ (160)
<b>H14</b>	14	1.50	2.10	H: Cr 93[15.9] $\text{Col}_{\text{biax},2}$ 171 [1.7] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 211 [1.2] Iso K: Iso 206* [-] $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ 164* [-] $\text{Col}_{\text{biax},2}$ 35 [49.7] Cr	$a = 9.57$ (160)
<b>H16</b>	16	1.70	2.35	H: Cr 86 [63.3] $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 144 [0.7] $M6$ 174 [0.9] $M7$ 190* [-] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 234 [1.8] Iso K: Iso 231 [-1.6] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 168 $M_{\text{mix}}$ 150* [-] $M6$ 131 [-1.1] $M8$ 60 [-55.5] Cr	$a_{\text{col}} = 11.96$ (90) $a_{\text{cub}} = 5.84$ (225)
<b>H18</b>	18	1.90	2.60	H: Cr 73 [49.0] $\text{Cub}_{\text{bi},1}$ 175 [1.5] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 236 [3.6] Iso K: Iso 233 [-3.5] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 153 [-1.2] $\text{Cub}_{\text{bi},1}$ 25 [40.9] Cr	$a_{\text{cub}} = 5.70$ (180)
<b>H20</b>	20	2.10	2.85	H: $\text{Cr}_1$ 37 [58.8] $\text{Cr}_2$ 130* [-] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ 173 [0.7] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 223 [4.7] Iso K: Iso 230 [-4.3] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 153 [-1.4] $\text{Cub}/Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ 130* [-] $\text{Cr}_2$ 31 [60.7] $\text{Cr}_1$	$a_{\text{cub}} = 11.22$ (160) $a_{\text{cub}} = 5.84$ (200)
<b>H22</b>	22	2.30	3.10	H: Cr 65 [96.8] $\text{Tet}/P4_2/nmm$ 178* [-] $\text{Cub}/Pn\bar{3}m$ 219 [0.6] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 224 [3.9] Iso K: Iso 221 [-3.6] $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ 199 [-0.6] $\text{Cub}/Pn\bar{3}m$ 175* [-] $\text{Tet}/P4_2/nmm$ 39 [81.1] Cr	$a_{\text{tet}} = 5.75, c_{\text{tet}} = 4.50$ (140) $a_{\text{cub}} = 5.33$ (170) $a_{\text{cub}} = 5.78$ (220)

#### 5.4 Die Dreieckwabenstruktur mit $p6mm$ -Gitter

Die Verbindung **H6** zeigt zwischen  $T = 146^\circ\text{C}$  und  $258^\circ\text{C}$  unter gekreuzten Polarisatoren eine doppelbrechende sphärolithische Textur (Abb. 59b) mit negativen Vorzeichen der Doppelbrechung. Neben den doppelbrechenden Sphärolithen treten optisch isotrope Bereiche auf, was eine uniaxiale Phase belegt.

Die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindung **H6** im Kleinwinkelbereich zeigen drei deutliche Reflexe, welche mit den (10)-, (11)- und (20)-Reflex einer hexagonalen Phase mit  $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden konnte (Abb. 59a). Der Gitterparameter der kolumnaren Phase entspricht mit  $a_{\text{hex}} = 4.46$  nm der Moleküllänge der OPE-Struktur. Demnach wird die Struktur aus Waben mit regulären dreieckigen Querschnitt gebildet (Abb. 59c), wie die Elektronendichtekarte in Abbildung 59c bestätigt. Etwa 2.2 Moleküle sind im Querschnitt zu finden (Tab. 20).



**Abbildung 59:** Verbindung **H6**: a) Diffraktogramm im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 160^\circ\text{C}$ , b) sphärolithische Textur unter gekreuzten Polarisatoren, sowie Ausschnitt der Textur unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens bei  $T = 230^\circ\text{C}$ , c) ED-Karte der  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$ -Dreieckstruktur mit eingezeichneter Moleküllage.

**Tabelle 20:** Strukturdaten der  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$ -Phase der Verbindung **H6** und der  $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$ -Phase der Verbindung **H16**.

Verb.	$T/^\circ\text{C}$	$a_{\text{Hex}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}$
<b>H6</b>	160	4.46	1.57	7.92	4.5	2.2
<b>H16</b>	90	11.96	2.56	64.37	22.38	2.2

Mit Vergrößerung des Alkylkettenvolumens auf  $V_R = 1.71 \text{ nm}^3$  (**H8**) wird die uniaxiale dreieckige Wabenstruktur verdrängt. Dabei organisieren sich die Mesogene in der TT-Phase zu einer biaxialen Col-Phase mit unbekannter Struktur und in der HT-Phase zu einer kubischen Phase. Zunächst wird die kubische Phase beschrieben. Auf die unbekanntenen Mesophasen wird am Ende des Kapitels eingegangen.

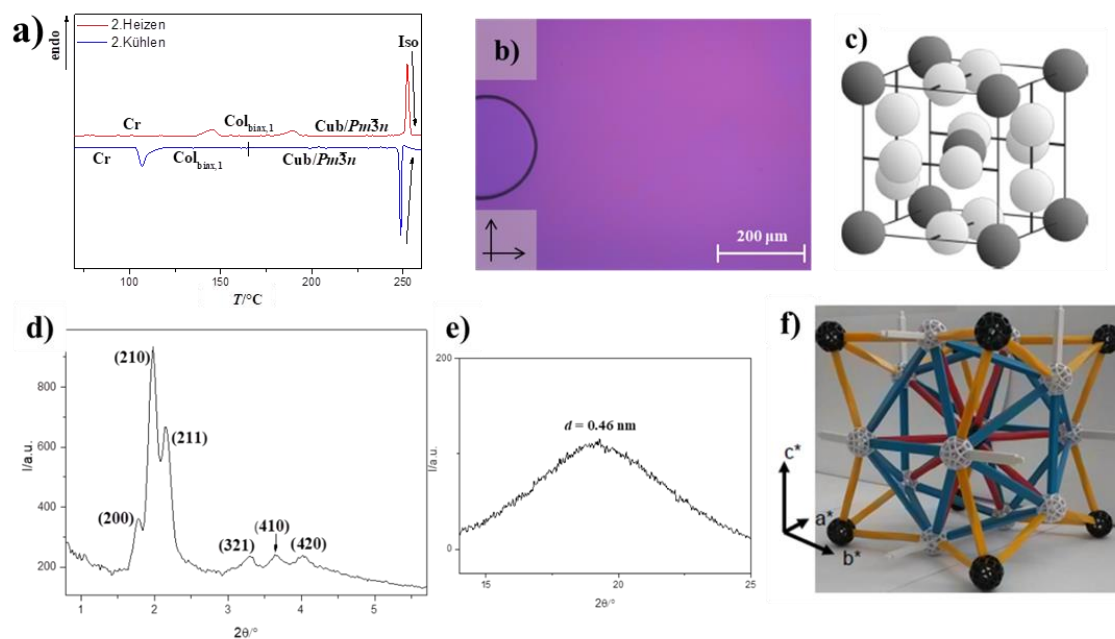
### 5.5 Die kubische Phase mit $Pm\bar{3}n$ -Gitter

Durch Vergrößerung des Kettenvolumens wird die  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$ -Phase der Verbindung **H6** zunächst durch eine kubische Phase ersetzt. Im Weiteren wird die kubische Phase an der Verbindung **H8** detailliert beschrieben.

Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit, kann bei  $T = 249^\circ\text{C}$  der Iso-Cub<sub>bi</sub> Übergang (Abb. 60a) beobachtet werden. Das Röntgendiffraktogramm im Kleinwinkelbereich bei  $T = 160^\circ\text{C}$  zeigt fünf Reflexe, welche mit den (200)-, (210)-, (211)-, (321)- und (410)-Reflexen einer kubischen Phase mit  $Pm\bar{3}n$ -Symmetrie indiziert werden können (Abb. 60d). Für die Verbindung **H8** wurde dabei ein Gitterparameter von  $a_{\text{Cub}} = 9.89 \text{ nm}$  ermittelt. Dieser entspricht etwa der 2.5-fachen Moleküllänge der OPE-Struktur ( $L_{\text{mol}} = 4.0\text{-}4.4 \text{ nm}$ )

Das Modell der  $Pm\bar{3}n$ -Phase (Abb. 60c) wird durch eine kubische Einheitszelle repräsentiert, in der sich zwei unterschiedliche Typen sphäroidische Aggregate (im Folgendem S1 und S2) organisieren. Diese können sich in der geometrischen Ausdehnung oder in der Koordinationszahl  $Z$  unterscheiden. Zum einen lokalisieren sich die Sphäroide S1 auf den Ecken und im Zentrum des Kubus. Des Weiteren positionieren sich auf den Würfelflächen zweier Sphäroide des Typs S2. Die Sphäroide S2 benachbarter Würfelflächen sind zudem um  $90^\circ$  verdreht. Die beschriebene mizellare Anordnung kann als kubisch dichteste Packung angesehen werden, in der die sphäroidischen Aggregate S1 und S2 im Verhältnis 3:1 entstehen. Dabei resultieren in den Zwischenräumen der Sphäroide Tetraederlücken. Solche Tetraederstrukturen sind für Polymere, Metalllegierungen, aber auch für flüssigkristalline Systeme bereits beschrieben und sind als FRANK-KASPER-Phasen bekannt. Die Frank-Kasper-Phase mit  $Pm\bar{3}n$ -Gitter ist dabei die A15-Phase.





**Abbildung 60:** Cub<sub>b</sub>/Pm $\bar{3}$ n-Phase der Verbindung **H8**: a) DSC Heiz- und Kühlkurve (10 K/min), b) POM-Aufnahme unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens, c) Kugelmodell der Pm $\bar{3}$ n-Phase, d) SAXS-Aufnahme bei  $T = 180^\circ\text{C}$  mit Indizierung nach der Pm $\bar{3}$ n-Raumgruppe, e) WAXS-Aufnahme bei  $T = 180^\circ\text{C}$ , f) Modell der Pm $\bar{3}$ n-Phase mit repräsentativer Verknüpfung der Sphäroide durch die  $\pi$ -konjugierten stäbchenförmigen OPE-Mesogene.

Von M. POPPE wurde vorgeschlagen, dass die polaren Kopfgruppen der Bolapolyphile die sphäroidischen Aggregaten bilden, welche durch die OPE-Einheiten verknüpft sind<sup>[51]</sup>. In dieser sind die stäbchenförmigen Mesogene in Tetraeder organisiert. Dabei bildet das aromatische Grundgerüst die Kanten der Tetraederstruktur, welche über die terminalen Diol-Funktionen miteinander verbunden sind. Wie auch schon bei den X-förmigen Mesogenen gezeigt werden konnte, verläuft der Phasenübergang von einer hexagonalen Dreieckswabenstruktur direkt zur LC-A15-Phase. Dies ist eine interessante Beobachtung, da die Dreieckorganisation aus der kolumnaren Phase erhalten bleibt und nun die Kanten der Tetraeder darstellen.

**Tabelle 21:** Strukturdaten der Cub/Pm $\bar{3}$ n-Phase.

Verb.	$T/^\circ\text{C}$	$a_{\text{Cub}}/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$
<b>H8 (HT)</b>	180	9.89	1.77	967	486.2	9.0
<b>H10</b>	160	10.23	1.96	1071	486.3	9.0
<b>H12</b>	160	9.83	2.16	950	391.4	7.3
<b>H14 (HT)</b>	180	9.57	2.36	877	330.7	6.1

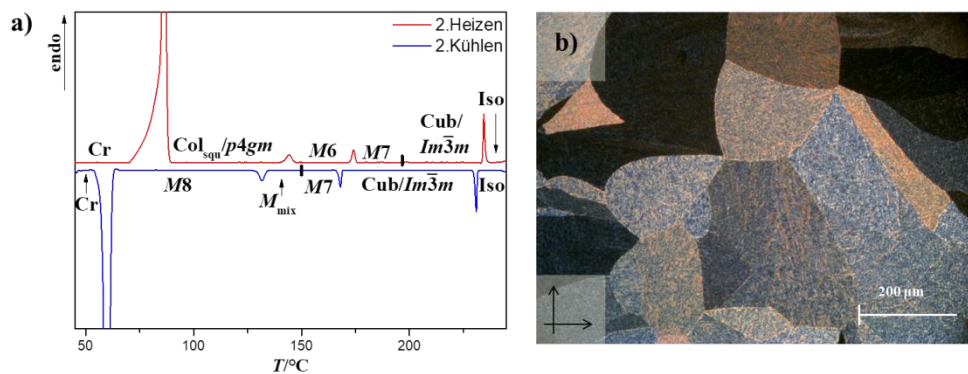
$V_{\text{Zelle}}$  = Volumen einer Einheitszelle mit  $a_{\text{Cub}}^3$ ,  $n_{\text{Zelle}}$  = Anzahl der Moleküle in einer Einheitszelle ( $n_{\text{Zelle}} = 0.89 (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$ ) und  $n_{\text{Bündel}}$  = Anzahl der Moleküle in einem Molekülbündel – berechnet nach  $n_{\text{Zelle}}/54$ .

Mit Hilfe der Strukturparameter in der Tabelle 21 konnte für die kubische Phase mit Pm $\bar{3}$ n-Gitter der Verbindungen **Hm** die Anzahl der Moleküle in einer Elementarzelle und in einem Netzwerk Bündel berechnet werden. Für **H8** ergeben sich ca. 486 Moleküle, die sich in den Tetraederecken organisieren. Diese verteilen sich auf 54 Netzwerksegmente. Dabei ergeben sich 9 Moleküle pro Netzwerk Bündel. Mit steigender Alkylkettenlänge nimmt die Molekülanzahl ab, so ergeben sich für die Verbindung **H16** nur noch 319 Moleküle in einer Einheitszelle und 6 Molekül in einem Bündel.

Diese A15-Phase stellt somit eine weitere Netzwerkstruktur dar und kombiniert bikontinuierliche und mizellar kubische Phasen in einer gemeinsamen Überstruktur.

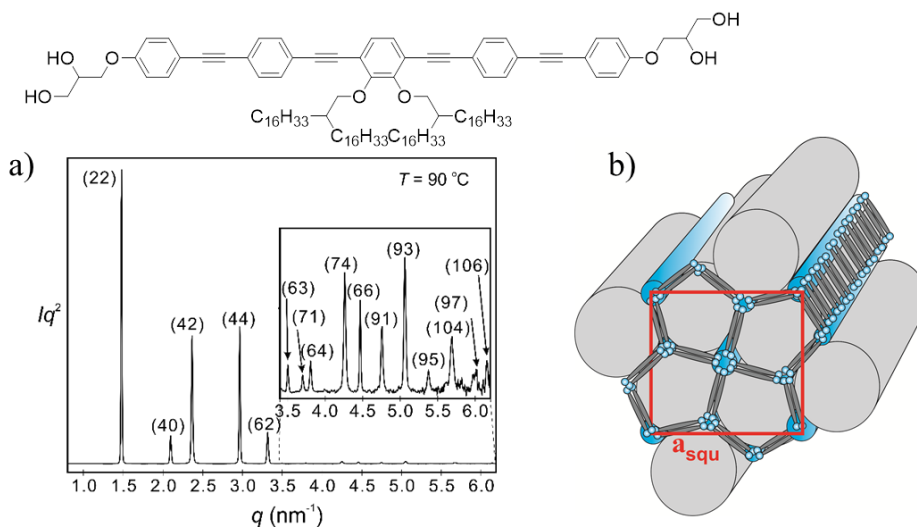
### 5.6 Die $Col_{squ}/p4gm$ -Phase und $Cub_{bi}$ -Phase mit $Im\bar{3}m$ -Gitter

Mit der Verlängerung der lateralen Alkylketten auf ein Kettenvolumen von  $V_R = 1.71 \text{ nm}^3$  zeigt die Verbindung **H16** im Heiz- und Kühlzyklus fünf Phasenübergänge (Abb.61a). Dabei erfolgt im Heizen zunächst ein Übergang des kristallinen Zustands in eine Col-Phase, welche sich bei  $T = 144^\circ\text{C}$  zu einer doppelbrechenden  $M$ -Phase umwandelt. Bei  $T = 190^\circ\text{C}$  kann mit dem POM ein Übergang zu einer optisch isotropen Phase detektiert werden. Dieser  $M$ - $Cub_{bi}$ -Übergang ist im DSC nicht erkennbar und ist im DSC mit einem vertikalen Strich gekennzeichnet. Der Übergang zur isotropen Flüssigkeit erfolgt bei  $T = 234^\circ\text{C}$ . Im Kühlen findet die Iso- $Cub_{bi}$ -Umwandlung bei  $T = 231^\circ\text{C}$  statt. Durch weiteres Abkühlen wandelt sich die kubische Mesophase bei  $T = 168^\circ\text{C}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$  und  $T = 131^\circ\text{C}$  zu diversen doppelbrechenden  $M$ -Phasen um. Im Kühlen wird die kolumnare Phase nicht mehr beobachtet. Bei  $T = 60^\circ\text{C}$  kristallisiert die Verbindung **H16** schließlich aus.



**Abbildung 61:** Verbindung **H16**: a) DSC 2.Heiz- und Kühlzyklus (10K/min), b) Textur der  $Col_{squ}/p4gm$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Die Col-Phase kann ausschließlich im Heizzyklus beobachtet werden. Die mosaikförmige Textur in Abbildung 61b zeigt keine homöotropen Bereiche, was auf eine biaxiale kolumnare Phase deutet. Die Untersuchung der Verbindung **H16** mit Synchrotron-XRD (Abb.62a) zeigt fünf deutliche Reflexe, welche als (22)-, (40)-, (42)-, (44)-Reflexe eines quadratischen Gitters mit  $p4gm$ -Symmetrie indiziert werden können. Daraus kann ein Gitterparameter von  $a_{squ} = 11.96 \text{ nm}$  bestimmt werden und entspricht dem dreifachen der kürzesten Länge der OPE-Mesogene.

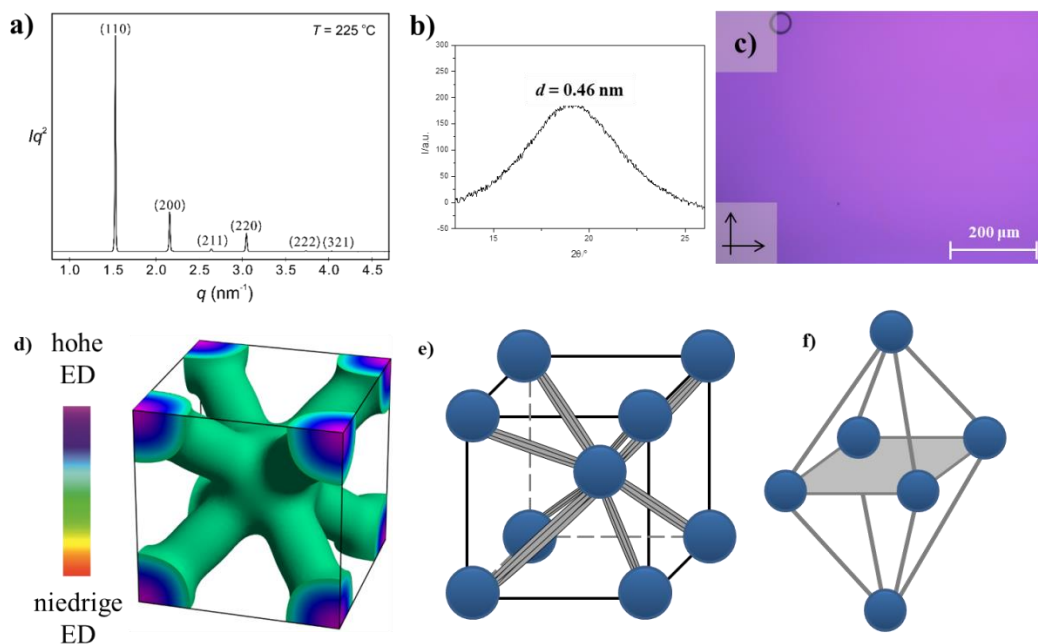


**Abbildung 62:** Synchrotron-Aufnahme im Kleinwinkelbereich bei  $T = 90^\circ\text{C}$  der Verbindung **H16**<sup>[116]</sup>, b) Strukturmodell der  $p4gm$ -Phase.



Mit dem Gitterparameter  $a_{\text{squ}} = 11.92 \text{ nm}$  und den Strukturparametern aus Tabelle 20 ergeben sich etwa 22 Moleküle, welche die Einheitszelle der  $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phase bilden. Dies korreliert mit der Fünfeckwabenstruktur (Abb. 62b) Die Wabenwände der prismatischen Fünfeckwaben werden aus ca. 2.2 Molekülen gebildet. Dies entspricht der Anzahl der Moleküle in den Wänden der  $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Struktur der Verbindung **H16**, somit ist analog von einer „Rücken-zu-Rücken“-Anordnung auszugehen. Die Volumenvergrößerung der lateralen Ketten führt wie erwartet zu einem Übergang von dreieckigen über quadratischen zu 5-eckigen prismatischen Zylindern.

In den HT-Phasen der Verbindungen **H16**, **H18**, **H20** und **H22** können weitere kubische Phasen beobachtet werden, welche die  $Pm\bar{3}n$ -Phase der kürzeren Homologen ersetzen. Diese wird im Folgenden näher an der Verbindung **H16** beschrieben. Das Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich bei  $T = 225^\circ\text{C}$  zeigt vier deutliche Reflexe, welche als (110)-, (200)-, (211)- und (220)-Reflex eines kubischen Gitters mit einer  $Im\bar{3}m$ -Raumgruppe indiziert werden konnten (Abb. 63a). Im Allgemeinen kann die  $Im\bar{3}m$ -Phase als würfelförmige Struktur beschrieben werden, auf deren Ecken und im Zentrum des Kubus sich kugelförmige Aggregate organisieren. Der ermittelte Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 5.84 \text{ nm}$  ist jedoch ersichtlich größer als die molekulare Länge der OPE-Moleküle ( $L_{\text{mol}} = 4.0\text{-}4.4 \text{ nm}$ ). Somit kann eine Anordnung der Moleküle auf den Kanten ausgeschlossen werden. Etwa 69 Moleküle der Verbindung **H16** und etwa 54 Moleküle der Verbindung **H22** organisieren sich in der kubischen Einheitszelle (Tab. 22).



**Abbildung 63:** Verbindung **H16**: a) Synchrotron-Aufnahme im SAXS-Bereich bei  $T = 225^\circ\text{C}$ <sup>[116]</sup>, b) WAXS-Aufnahme bei  $T = 170^\circ\text{C}$ , c) POM-Aufnahme mit  $\lambda$ -Plättchen, d) ED-Karte der  $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ -Phase mit dazugehöriger ED-Skala<sup>[116]</sup>, e) Strukturmodell der kubischen  $Im\bar{3}m$ -Phase f) Modell der Anordnung der Moleküle auf den Kanten einer Bipyramide.

Die dreidimensionale ED-Karte der Verbindung **H16** in Abbildung 63d zeigt Raumdiagonalen hoher ED in einem Kontinuum mit niedriger ED. Dem entsprechend werden die auf den Ecken- und Zentrum lokalisierten Knoten durch die Glycerolgruppen gebildet. Diese werden wiederum durch das aromatische  $\pi$ -System über das Zentrum als Raumdiagonale miteinander zu Netzwerke verbunden. Somit beträgt die Koordinationszahl je Sphäroid  $\text{KZ} = 8$  und führt zu der in Abbildung 63e dargestellten Anordnung der Moleküle auf pyramidalen Kanten von

Oktaedern (quadratische Bipyramide, Abb. 63f).

Der Abstand zwischen den zentralen und auf den Ecken befindlichen Aggregaten kann durch einfache Dreiecksberechnungen ermittelt werden. Dabei ergibt sich für die Verbindung **H22** ein Abstand zwischen den Zentren der Knoten  $S_Z S_E$  von 5.06 nm. Dieser Abstand ist mit 0.66 nm deutlich größer als die maximale molekulare Länge von  $L_{\text{mol,max}} = 4.4$  nm, kann aber durch eine longitudinale Verschiebung der aromatischen Grundsegmente innerhalb der Bündel erklärt werden. Dies ist auf die hohe Valenz der Knoten zurückzuführen, welche zu großen sphärischen Aggregaten der Glycerolgruppen führt und mit den Ergebnissen früherer Arbeiten korreliert<sup>[51]</sup>. Die Anzahl der Moleküle, welche sich in den Bündeln organisieren, kann über das Verhältnis der Molekülanzahl in der  $Im\bar{3}m$ -Einheitszelle zur Koordinationszahl (KZ = 8) bestimmt werden. Es organisieren sich in der Verbindung **H16** 9 Moleküle in einem Netzwerksegment zwischen zwei polaren Sphäroiden. Mit steigendem Kettenvolumen ( $V_R = 1.71 - 2.3$  nm<sup>3</sup>) nimmt die Anzahl der Moleküle in den Netzwerksegmenten ab, so organisieren sich mit der Verbindung **H22** nur noch 7 Moleküle in den Segmenten.

Mit den catecholbasierenden OPE's **H16**, **H18**, **H20** und **H22** konnte eine weitere kubische „rod-bundle“-Phase beobachtet werden, welche bisher lediglich für partiell fluoridierte X-förmige OPE-Mesogene beschrieben wurde.<sup>[51]</sup> Sie tritt bei Temperaturerhöhung oberhalb der pentagonalen Wabenstruktur auf und kann als eine Art Oktaederpackung verstanden werden.

**Tabelle 22:** Strukturdaten der Cub/ $Im\bar{3}m$  – Tet/ $P4_2/nmm$  und Cub<sub>4N</sub>-Phasen der Verbindungen **Hm**.

Verb.	LC-Phase	$T/^\circ\text{C}$	$a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Bündel}}$	$d_{\text{Netzwerk}}/\text{nm}$
<b>H16</b>	Cub/ $Im\bar{3}m$	225	5.84	2.56	199.18	69.3	8.7	-
<b>H18</b>	Cub/ $Im\bar{3}m$	180	5.70	2.76	185.19	59.7	7.5	-
<b>H20</b>	Cub/ $Im\bar{3}m$	180	5.78	2.96	193.10	58.1	7.3	-
<b>H22</b>	Cub/ $Im\bar{3}m$	220	5.78	3.15	193.10	54.6	6.8	-
<b>H20</b>	Cub/ $Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$	160	11.22	2.96	1412.47	424.7	13.3	4.00
<b>H22</b>	Cub/ $Pn\bar{3}m$	170	5.33	3.15	151.42	42.8	5.4	4.62
<b>H22</b>	Tet/ $P4_2/nmm$	140	5.75, 4.50	3.15	116.43	32.90	4.1	4.6

$V_{\text{Zelle}}$  = Volumen einer Einheitszelle mit  $a_{\text{Cub}}^3$ ,  $n_{\text{Zelle}}$  = Anzahl der Moleküle in einer Einheitszelle ( $n_{\text{Zelle}} = 0.89$  ( $V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}}$ )) und  $n_{\text{Bündel}}$  = Anzahl der Moleküle in einem Molekülbündel –  $Im\bar{3}m$ -Gitter berechnet nach  $n_{\text{Zelle}}/8$ , für Cub<sub>4N</sub> =  $n/48$  und für Tet =  $n/8$ .

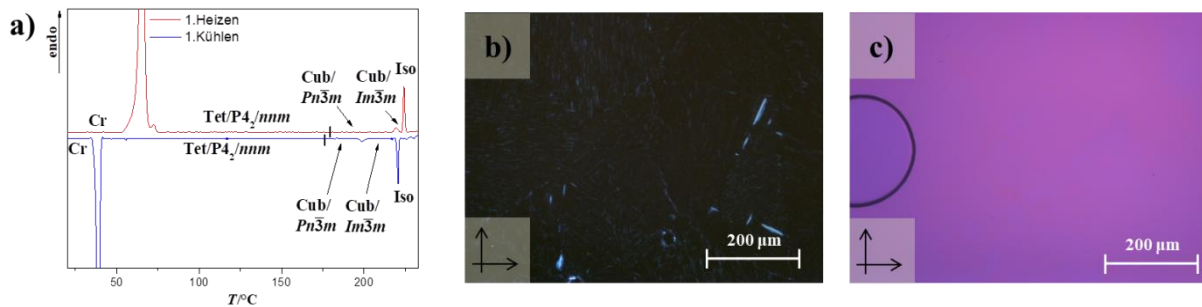
### 5.7 Die kubische Netzwerkphase mit einem $Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ -Gitter

Bei der Verbindung **H20** mit einem lateralem Kettenvolumen von  $V_R = 2.1$  nm<sup>3</sup> sind im DSC zwei Mesophasen erkennbar (Abb. 64a). Die HT-Phase wurde bereits beschrieben und konnte als  $Im\bar{3}m$ -Phase (Abb. 63e,f) identifiziert werden. Die TT-Phase stellt eine weitere optisch isotrope Mesophase dar. Durch die hohe Viskosität kann auch hier auf eine kubische Mesophase geschlossen werden. Der Übergang von dieser zur  $Im\bar{3}m$ -Phase kann im Heizzyklus bei  $T = 173^\circ\text{C}$  und im Kühlzyklus bei  $T = 153^\circ\text{C}$  detektiert werden.

Der Kleinwinkelbereich (Abb. 64b) zeigt ein komplexes Diffraktogramm, dessen Reflexe in einem  $1/d$ -Werte Verhältnis von  $\sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{14} : \sqrt{16} : \sqrt{20} : \sqrt{22} : \sqrt{24}$  vorliegen und mit einem  $Pm\bar{3}n$ -Gitter oder den (211)-, (220)-, (321)-, (400)-, (420)-, (332)- und (422)-Reflexen eines  $Ia\bar{3}d$ -Gitters indiziert werden können. Das Streubild unterscheidet sich aber wesentlich von den für  $Pm\bar{3}n$ -Phasen typische Erscheinungsbild, da die drei intensiven Reflexe (200), (210) und (211) fehlen (Vgl. Abb. 60d und 64b). Unter Annahme eines  $Ia\bar{3}d$ -Gitters kann ein Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 11.22$  nm kalkuliert werden. Dieser entspricht der 2.5-fachen Länge der gestreckten Konformation der OPE-Mesogene.

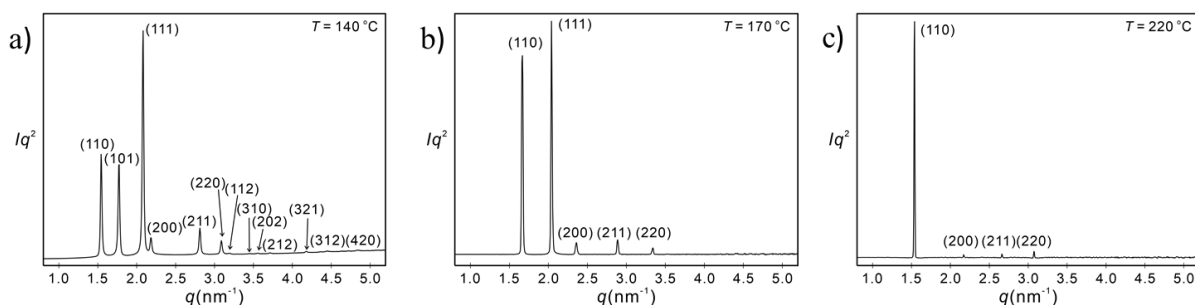


halb im DSC keine Umwandlung detektiert werden kann, dieser ist im DSC mit einem schwarzen Strich gekennzeichnet und wurde durch das Eintreten einer sehr schwachen Doppelbrechung beobachtet (Abb. 66b). Bei  $T = 39^\circ\text{C}$  kristallisiert schließlich die Verbindung vollständig aus.



**Abbildung 66:** Verbindung **H22**: a) DSC 1. Heiz- und Kühlzyklus (10K/min), b) Textur der Tet/ $P4_2/nmm$ -Phase unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 174^\circ\text{C}$ , c) POM-Aufnahme der Cub/ $Pn\bar{3}m$ -Phase unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens bei  $T = 210^\circ\text{C}$ .

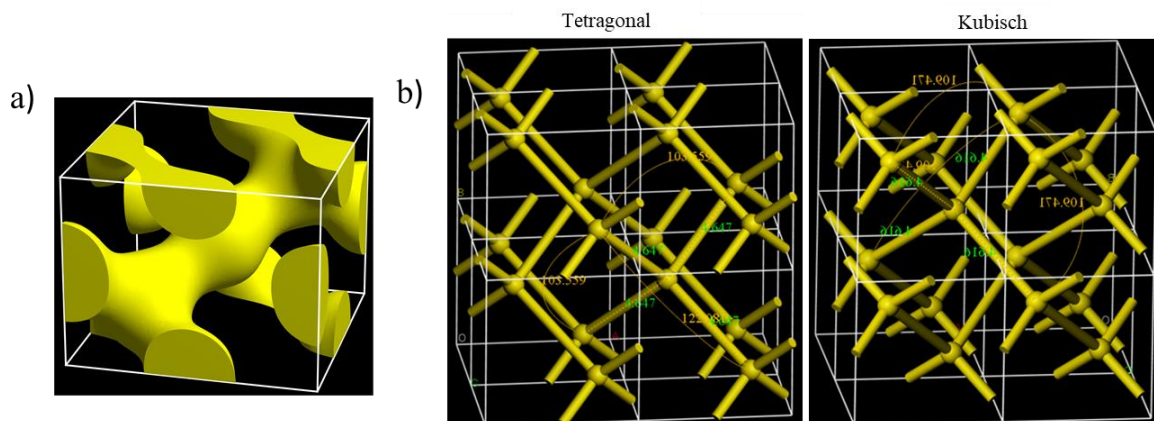
Die Cub/ $Im\bar{3}m$ -Phase wurde bereits bei der Verbindung **H16** beschrieben. Bei  $T = 199^\circ\text{C}$  erfolgt eine Umwandlung in eine weitere bikontinuierliche kubische Phase. Durch Untersuchung der Phase mit dem Synchrotron im Kleinwinkelbereich (Abb. 67b) konnte ein Diffraktogramm mit fünf scharfen Reflexen erhalten werden, welche mit dem (110)-, (111)-, (200)-, (211)- und (220)-Reflex eines kubischen  $Pn\bar{3}m$ -Gitters indiziert werden konnte. Es handelt sich dabei um eine DD-Phase wie sie bereits für Netzwerke bestehend aus Doppelmolekül- als auch für Einzelmolekülstrukturen beschrieben wurde (s. S.41, S.45). Für die hier beobachtete DD-Phase der Verbindung **H22** kann ein Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 5.33$  nm berechnet werden. Daraus ergibt sich mit den Strukturparametern in Tabelle 22 eine Molekülanzahl von etwa 42.8. Der Knotenabstand kann zu  $d_{\text{Knoten}} = 4.62$  nm errechnet werden. Das entspricht etwa der gestreckten Konformation der OPE-Mesogene  $L_{\text{Mol}} = 4.6$  nm. Demnach handelt es sich auch bei dieser DD-Phase um eine Einzelmolekülstruktur. Die einzelnen Netzwerksegmente werden dann durch etwa 5.4 Moleküle gebildet. Damit bilden die OPE-Mesogene etwas dickere Bündel als die für *p*-terphenylbasierte (4 Moleküle)- und bistolanbasierten (3 Moleküle) Bolopolyphile (Vgl. mit Tab. 4 und 10). Dies steht im Einklang mit der Verringerung der Dichte der Alkylketten entlang der längeren OPE-Gerüste.



**Abbildung 67:** Synchrotron-Aufnahmen der Verbindung **H22**: a) der Tet/ $P4_2/nmm$ -Phase bei  $T = 140^\circ\text{C}$ , b) der Cub/ $Pn\bar{3}m$ -Phase bei  $T = 170^\circ\text{C}$  und c) der Cub/ $Im\bar{3}m$ -Phase bei  $T = 220^\circ\text{C}$ .<sup>[116]</sup>

Die TT-Phase der Verbindung **H22** kann durch das Einsetzen einer schwachen Doppelbrechung beobachtet werden, wobei die hohe Viskosität erhalten bleibt. Durch Untersuchung der Phase mit dem Synchrotron im SAXS-Bereich können sechs scharfe Reflexe detektiert werden (Abb. 67a), welche mit den (110)-, (101)-, (111)-, (200)-, (211)- und (220)-Reflexen eines tetragonalem Gitters mit  $P4_2/nmm$ -Symmetrie indiziert werden können. Die Gitterparameter konnten dabei zu  $a_{\text{tet}} = 5.75$  nm und  $c_{\text{tet}} = 4.50$  nm bestimmt werden. Somit ist  $a_{\text{tet}}$  1.25-fach so groß und  $c_{\text{tet}}$  etwa genauso groß wie die gestreckte Konformation der OPE-Mesogene.

Die ED-Karte (Abb. 68a) zeigt ein Netzwerk hoher Elektronendichte und einer Knotenvalenz von 4. Dabei kann eine sehr hohe Ähnlichkeit zu der DD-Phase festgestellt werden, wobei der Kubus in a-Richtung verzerrt ist. Die Abstände der Segmente sind demnach mit der DD-Phase nahezu gleich  $d_{\text{Knoten}} = 4.6$  nm. Mit den Strukturparametern in Tab. 22 kann die Molekülzahl in der tetraedrischen Einheitszelle zu 32.9 bestimmt werden.



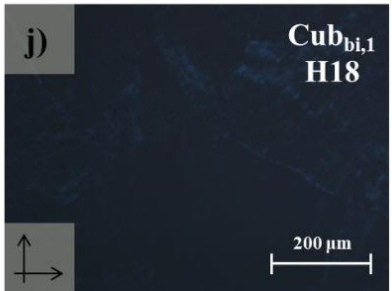
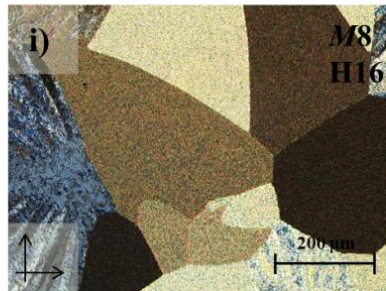
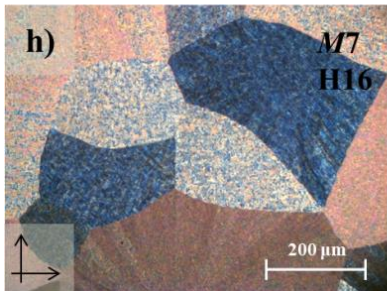
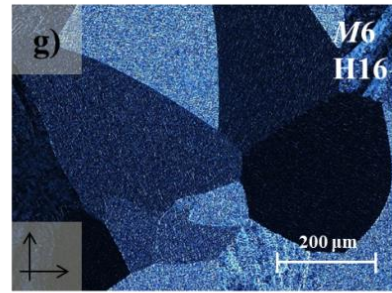
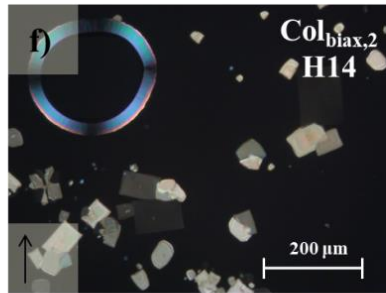
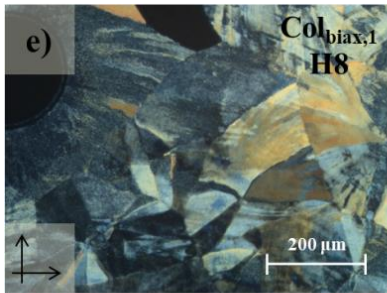
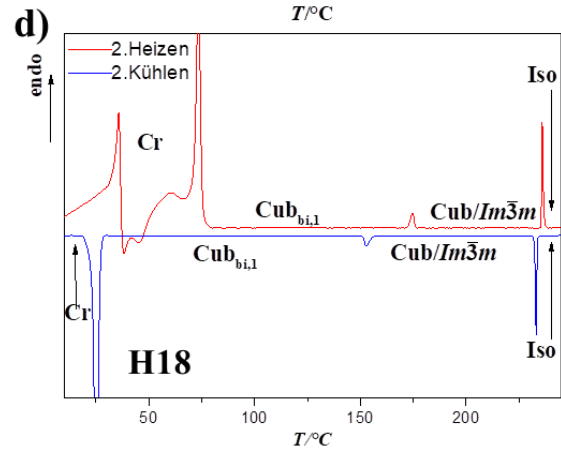
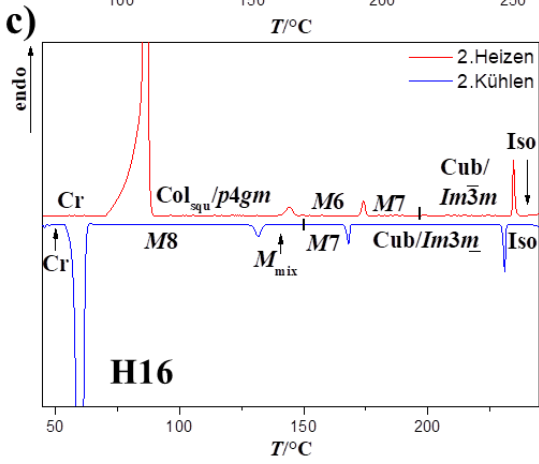
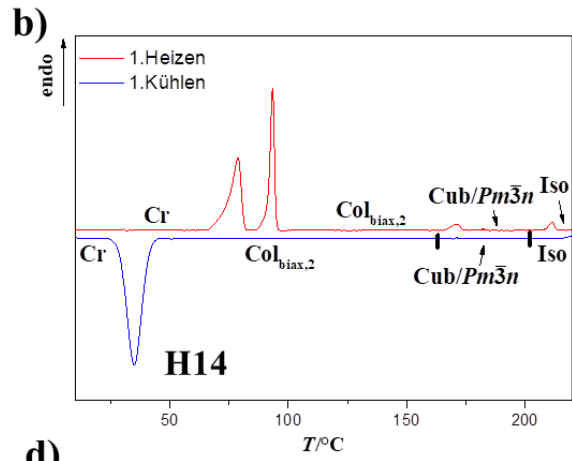
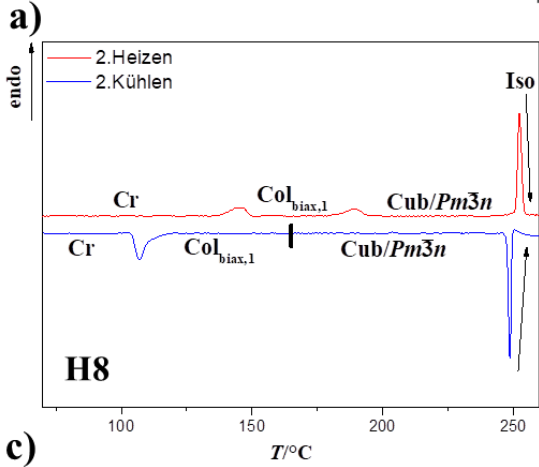
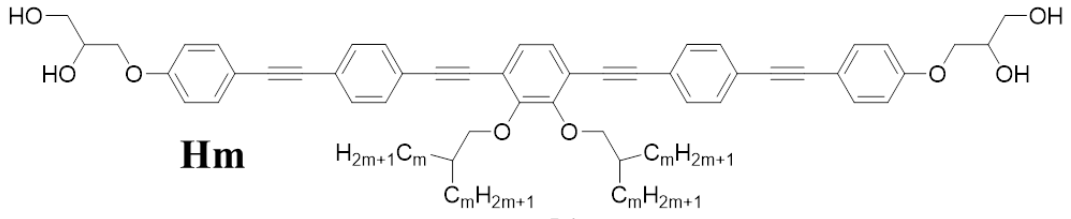
**Abbildung 68:** a) 3D-ED-Karte der Tet/ $P4_2/nmm$ -Phase der Verbindung H22, b) Vergleich der Winkelgrößen zwischen den Netzwerksegmenten zwischen der Tet/ $P4_2/nmm$ -Phase und der Cub/ $Pn3m$ -Phase.<sup>[116]</sup>

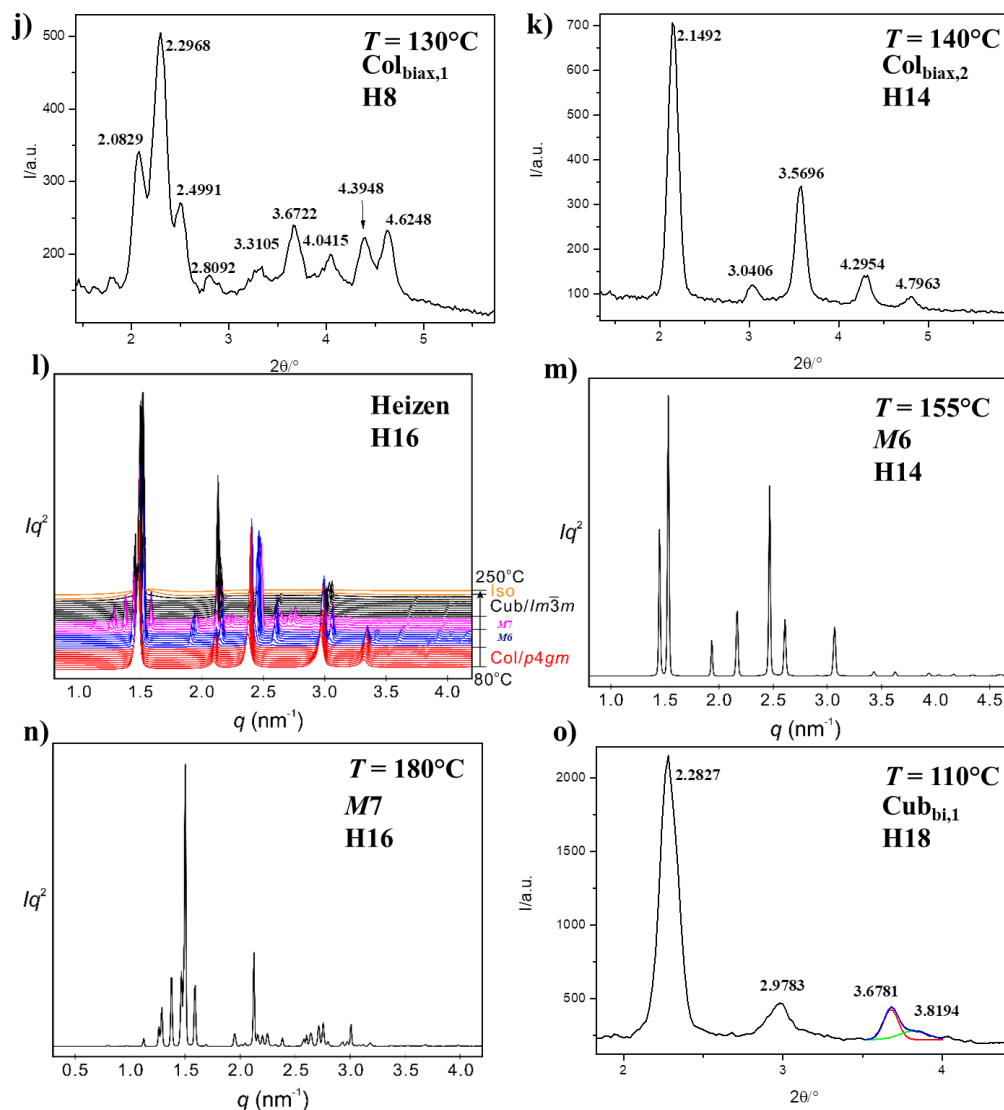
Analog zur DD-Phase organisieren sich die stäbchenförmigen OPE-Moleküle, eingeschlossen der terminalen Glycerol-Gruppen, in den Netzwerksegmenten. Die lateralen Alkylketten füllen dabei das Kontinuum zwischen den Netzwerken. Werden die 32.9 Moleküle auf die 8 Segmente des Netzwerks aufgeteilt, resultieren etwa 4 Moleküle pro Netzwerksegment. Dabei organisieren sich die Moleküle bündelartig zu den Einzelmolekülsegmenten, welche die Knoten verknüpfen. In der kubischen DD-Phase sind die Winkel der Knoten mit  $109.5^\circ$  identisch, hingegen kann in der tetraedrischen Phase eine Abweichung der Winkel festgestellt werden. Hierbei lassen sich die Winkel zu  $103.6^\circ$ ,  $103.6^\circ$  und  $122.1^\circ$  bestimmen (Abb. 68b), wodurch eine leichte Verzerrung der kubischen Einheitszelle zur tetraedrischen Struktur resultiert und sich eine neue leicht verzerrte und daher nicht kubische „DD“-Netzwerkstruktur ergibt. Von dieser Tet/ $P4_2/nmm$  wird in dieser Arbeit erstmals für flüssigkristalline Systeme berichtet. Die tetragonale Phase und die DD-Phase ersetzen die Cub/ $Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ -Phase der Verbindung H20. Bei der Umwandlung der DD-Phase zur  $Im\bar{3}m$ -Phase wird die Netzwerkzahl nochmals halbiert und die Knotenvalenz verdoppelt.

### **5.9 Strukturunbekannte Mesophasen der Verbindungsreihe Hm**

Mit der Verbindungsreihe Hm (Abb. 69) konnte eine Interessante Phasensequenz beobachtet werden. Ausgehend von der kolumnaren Phase mit Dreieckwabenstruktur, welche sich bei Kettenverlängerung zu einer kubischen A15-Phase und der Fünfeck-Wabenstruktur umwandelte, bis hin zu bikontinuierlichen kubischen Netzwerkstrukturen und nicht-kubischen Netzwerkstrukturen. Neben den beschriebenen flüssigkristallinen Phasen, sind zudem LC-Phasen aufgetreten deren Struktur zu diesem Zeitpunkt noch nicht aufgeklärt werden konnte. Diese gilt es in diesen Abschnitt vorzustellen und mögliche Strukturvorschläge zu liefern. Eine Übersicht der LC-Phasen ist in Abbildung 69 dargestellt.







**Abbildung 69:** Verbindung **H8**: Das DSC in a) zeigt die zweite Heiz- und Kühlkurve (Heizrate 10 K/min) Dabei konnte im Kühlzyklus keine Umwandlungsenthalpie am Cub-Col-Übergang detektiert werden. Durch optische Untersuchung konnte bei  $T = 165^\circ\text{C}$  das Einsetzen einer mosaikförmigen Textur beobachtet werden, welche mit Streifen durchzogen ist (e). Mit der Drehung des Polarisators konnte auf eine biaxiale Mesophase geschlossen werden. Diese kristallisiert bei  $T = 107^\circ\text{C}$  aus. Das dazugehörige Diffraktogramm im SAXS-Bereich bei  $T = 130^\circ\text{C}$  j) zeigt eine Vielzahl an Reflexen, was zusammen auf eine komplexe biaxiale kolumnare Mesophase deutet ( $\text{Col}_{\text{bi},1}$ ). Auch bei der Verbindung **H14** kann im DSC b) im ersten Kühlzyklus keine Umwandlungsenthalpie beim Übergang aus der kubischen A15-Phase bei  $T = 164^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Die Textur f) zeigt eine weitgehende optisch homöotrope Textur, was aus dem Übergang aus der kubischen Phase resultieren kann. Es bilden sich lediglich biaxiale rechteckige Strukturen aus. Das Diffraktogramm im SAXS-Bereich bei  $T = 140^\circ\text{C}$  k) zeigt fünf deutliche Reflexe, wobei der vierte Reflex den doppelten  $d$ -Wert des ersten Reflexes entspricht. Aufgrund der Phaseneigenschaften kann auch hier auf eine biaxiale kolumnare Phase gedeutet werden ( $\text{Col}_{\text{bi},2}$ ). Die Verbindung **H16** zeigt im DSC (10 K/min) c) im zweiten Heizzyklus bei  $T = 144^\circ\text{C}$  einen  $\text{Col}_{\text{squ}}$ - $M6$ -Übergang und bei  $T = 174^\circ\text{C}$  einen  $M9$ - $M7$ -Übergang. Die  $M7$ -Phase ist monotrop und wird nur im Heizen gebildet. Bei  $T = 190^\circ\text{C}$  bildet sich die  $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ -Phase aus. Im Kühlen kann eine weitere monotrope Mesophase ( $M8$ ) beobachtet werden, welche die  $\text{Col}_{\text{squ}}$ -Phase ersetzt. Die Texturen der  $M$ -Phasen g-i) zeigen mosaikförmige Texturen, welche sich nur in der Intensität der Doppelbrechung unterscheiden. Mit dem Synchrotron wurde im Heizen ein XRD-Scan durchgeführt (l), was die Umwandlungen der Mesophasen zeigt. Die Diffraktogramme n,o) zeigen komplexe Streubilder, wodurch die LC-Phasen mit dem beobachteten Eigenschaften nur als  $M9$ - $M11$ -Phasen beschrieben werden können. Bei der Verbindung **H18** kann neben der  $\text{Cub}/\text{Im}\bar{3}m$ -Phase mit dem DSC (10 K/min) eine weitere Mesophase detektiert werden. Die die TT-Phase zeigt in j) eine sehr schwache Textur, was auf eine Spannungsdoppelbrechung deuten lässt. Die SAXS-Aufnahme (o) zeigt drei deutliche Reflexe, wobei der Reflex bei  $d = 3.68$  nm eine Schulter aufweist. Dabei kann aufgrund der Phaseneigenschaften auf eine bikontinuierliche kubische Phase ( $\text{Cub}_{\text{bi},1}$ ) geschlossen werden.<sup>[116]</sup>



Die Verbindung **H8** zeigt als TT-Phase eine  $Col_{biax,1}$ -Phase, welche die Dreieck-Wabenstruktur ersetzt und sich zu der A15 FK-Phase umwandelt. Mit der Verbindung **H14** wird in der TT-Phase wieder einer  $Col_{biax,2}$ -Phase gebildet. Die Reflexe können dabei mit den (20)-, (02)-, (31)- und (40)-Reflex eines rechtwinkligen Gitter mit  $c2mm$ -Raumgruppe indiziert werden. Ein Strukturmodell konnte bisher aber nicht erstellt werden.

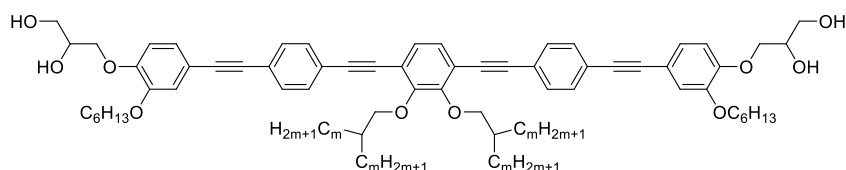
Die Verbindung **H16** zeigt sehr komplexe Streubilder und auch die Texturen geben keinen weiteren Aufschluss über die unbekannt Phasentypen. Die Phasen treten zwischen der Fünfeckwaben-Struktur und der kubischen  $Cub/Im\bar{3}m$ -Phase auf. Dabei könnte es sich um sehr komplexe nicht-kubische Netzwerkstrukturen handeln, welche die Wabenstrukturen ersetzen (M6-8). Diese können an dieser Stelle nur als *M*-Phasen benannt werden.

Die Verbindung **H18** bildet als TT-Phase eine  $Cub_{bi}$ -Phase. Analog zur Verbindung **H20** könnte es sich um eine 4-Netzwerk Phase oder eine andere polykontinuierliche kubische Phase handeln. Um dies zu prüfen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

### 5.10 Hexacatenare catecholbasierte OPE-Bolapolyphile Im

Mit der Verbindungsreihe **Im** wurden die catecholbasierten OPE-Mesogene um peripher verknüpfte *n*-Hexyloxyketten erweitert. Die verzweigten Ketten am zentralen Aromaten wurden dabei wieder schrittweise um acht  $CH_2$ -Gruppen verlängert. Die Phasensequenz und Umwandlungstemperaturen- und enthalpien sowie die Gitterparameter sind in der Tabelle 23 dargestellt.

**Tabelle 23:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ C$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/kJ$ ), Gitterparameter ( $a, c, d/nm$ ) der Verbindungen **Im**.



Verb.	$V_{mol}/nm^3$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ C$ [ $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$ ]	Gitterparameter $a, b/nm$ ( $T/^\circ C$ )
<b>I6</b>	1.88	H: Cr 143 [44.8] $3D_{Hex}$ 148 [1.1] $SmA^+$ 151 [0.9] Iso K: Iso147 $SmA^+$ [-0.9] 143 [-1.9] $3D_{Hex}$ 104 [-41.2] Cr	$a = 5.39$ , $c = 3.66$ (144) $d_1 = 3.66$ , $d_2 = 2.13$ (149)
<b>I8</b>	2.08	H: Cr 125 [38.4] $3D_{biax,6}$ 154 [5.2] $Col_{hex,\Delta}/p6mm$ 169 [1.1] Iso K: Iso 165 [-0.8] $Col_{hex,\Delta}/p6mm$ 145 [-0.9] $SmA^+$ 135 [-3.1] $3D_{biax,6}$ 70 [-30.9]	$a_{hex} = 4.56$ (155)
<b>I10</b>	2.28	H: Cr 117 [31.4] $3D_{biax,7}$ [1.0] $Col_{hex,\Delta}/p6mm$ 167 [1.1] Iso K: Iso 160 [-0.8] $Col_{hex,\Delta}/p6mm$ 153 [-1.1] $3D_{biax,7}$ 75 [-27.1] Cr	$a_{hex} = 4.48$ (160)
<b>I12</b>	2.48	H: Cr 97 [48.8] <i>M9</i> 148 [1.4] <i>M10</i> 151* [-] <i>M11</i> 160 [1.4] Iso K: Iso 155* [-] <i>M11</i> 138* [-] <i>M10</i> 130* [-] <i>M9</i> 53 [-41.8] Cr	
<b>I14</b>	2.68	H: Cr 101 [31.2] $3D_{biax,8}$ 136 [1.6] $Col_{biax,3}$ 144 [0.9] Iso K: Iso 127 [-0.5] $Col_{biax,3}$ 121* [-] $3D_{biax,8}$ 68 [-26.6] Cr	
<b>I16</b>	2.88	H: Cr 95 [66.3] $3D_{biax,9}$ 133 [1.4 kJ/mol] Iso K: Iso 121 [-1.5] $3D_{biax,9}$ 62 [-91.3] Cr	
<b>I18</b>	3.07	H: Cr 104 [120] $3D_1$ 124 [0.4] $Cub_{bi,2}$ 148 [2.5] Iso K: Iso 139m [-2.0] $Cub_{bi,2}$ 105* [-] $3D_1$ 71 [-118.8] Cr	
<b>I20</b>	3.27	H: Cr 97 [107.0] $3D_2$ 132* [-] $Cub_{bi,2}$ 149 [2.7] Iso K: Iso 133 [-1.5] $Cub_{bi,2}$ 110* [-] $3D_2$ 67 [-111.7] Cr	
<b>I22</b>	3.47	H: Cr 96 [144.6] Tet/ $P4_2/nmm$ 155 [3.7] Iso K: Iso 146 [-3.8] Tet/ $P4_2/nmm$ [-157.6] Cr	$a_{tet} = 5.83$ ; $c_{tet} = 4.11$ (130)

Die Strukturen vieler dieser LC-Phasen sind aber noch nicht oder nicht vollständig aufgeklärt. Im Folgenden werden die einzelnen Verbindungen, beginnend mit den kurzen hin zu den längeren Kettenlängen kurz diskutiert.

Mit der Verbindung **I6** kann in der HT-Phase (Abb. 70a,d) eine enantiotrope LC-Phase niedriger Viskosität beobachtet werden, welche sich bei  $T = 143^\circ\text{C}$  in eine sphärolithische Textur umwandelt (Abb. 70e-f). Für alle Verbindungen **Im** konnte bis zur Kristallisation im WAXS-Bereich eine diffuse Streuung bei  $d = 0.45\text{-}0.46$  nm detektiert werden, was kristalline Phasen ausschließt. Die fluide LC-Phase der Verbindung **I6** (Abb. 71a) zeigt bei  $d = 3.66$  nm einen Reflex im SAXS-Bereich. Die zusätzliche diffuse Streuung im SAXS-Bereich ist auf eine zusätzliche Periodizität mit  $d = 2.13$  nm und kurzer Korrelationslänge zurückzuführen. Dieses Bild ist typisch für gestörte Schichtstrukturen (Random Mesh-Phasen). Die TT-Phase konnte mit den (001)-, (110)-, (111)-, (201)- und (002)-Reflex eines hexagonalen 3D-Gitters indiziert werden (Abb. 71b). Dabei ist zu erkennen, dass der (10)-Reflex der HT-Phase den etwa gleichen  $d$ -Wert wie der (001)-Reflex der  $3D_{\text{hex}}$ -Phase besitzt. Die Gitterparameter der  $3D_{\text{hex}}$ -Phase konnten zu  $a = 5.39$  nm und  $c = 3.66$  nm bestimmt werden. Der Parameter  $c$  kann unter Berücksichtigung eines relativ geringen Orientierungsgrades der Moleküle mit der Moleküllänge korreliert werden, sodass eine koaxiale Wabenstruktur, wie von A. LEHMANN beschrieben<sup>[131]</sup> und in Abb. 71d/e dargestellt, möglich ist.

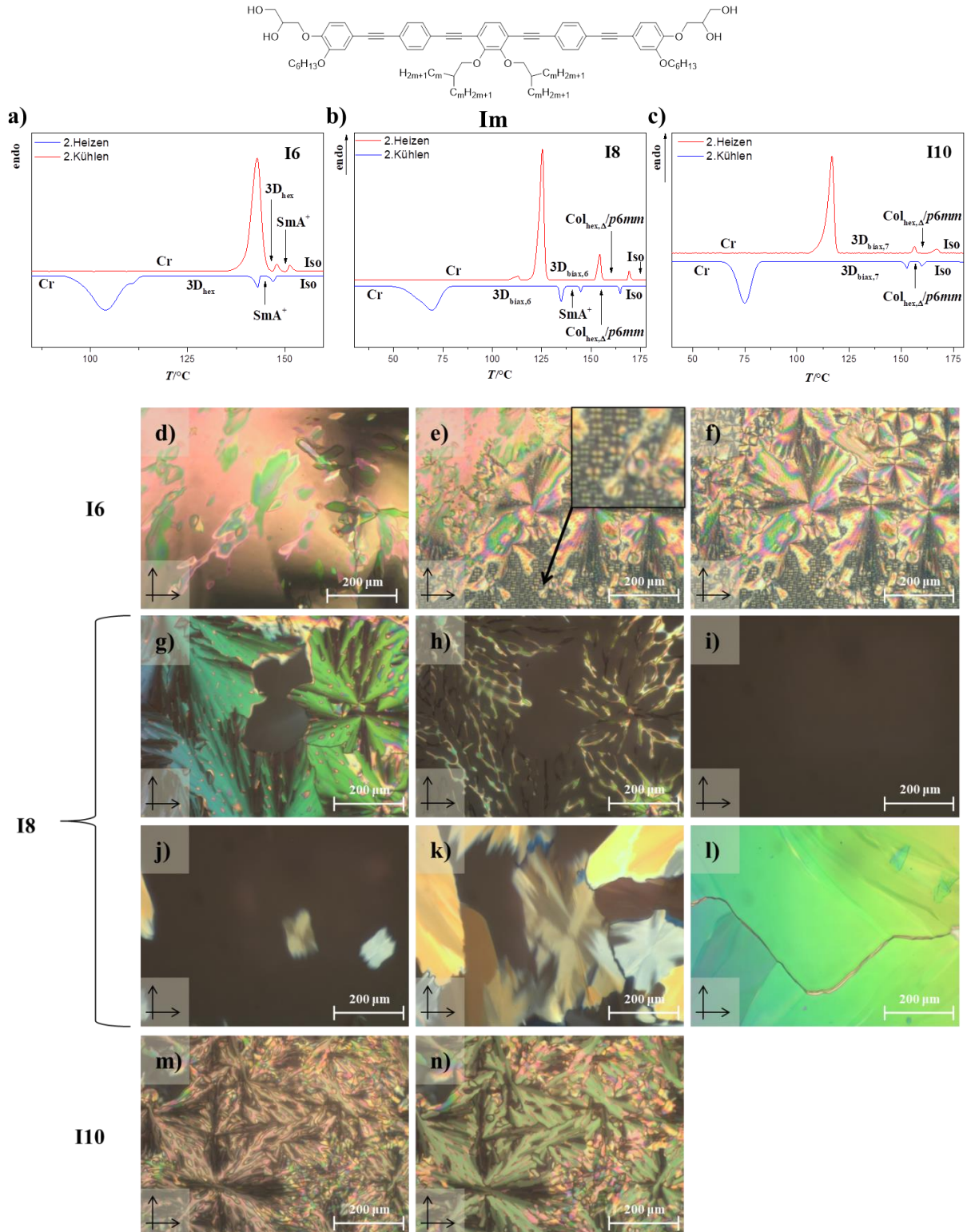
Beim Abkühlen der Verbindung **I8** (Abb. 70b) kann bei  $T = 165^\circ\text{C}$  eine sphärolithische Textur beobachtet werden, welche neben den doppelbrechenden Domänen homeotrope Bereiche zeigt, was auf eine uniaxiale kolumnare Phase deutet. Durch weiteres Abkühlen wird die Mesophase bei  $T = 145^\circ\text{C}$  optisch isotrop. Wird weiter gekühlt bildet sich bei  $T = 135^\circ\text{C}$  eine Mosaiktextur aus (Abb. 70g-l). Die optisch isotrope Phase ist niedrigviskos und stellt daher höchstwahrscheinlich eine homöotrop orientierte  $\text{SmA}^+$ -Phase dar, sodass die Phasensequenz  $\text{Col} \rightarrow \text{SmA}^+ \rightarrow 3D$  im Kühlzyklus beobachtet wird.

In der kolumnaren Phase der Verbindungen **I8** und **I10** können die SAXS-Reflexe mit den (10)-, (11)- und (20)-Reflex eines hexagonalen Gitters mit  $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden. Dabei können die Gitterparameter zu  $a_{\text{hex}} = 4.56$  nm (**I8**) und  $a_{\text{hex}} = 4.48$  nm (**I10**) bestimmt werden und entsprechen der etwaigen Länge der OPE-Mesogene. Mit den Strukturdaten aus Tabelle 24 kann eine hexagonale Wabenstruktur, welche aus Dreiecken gebildet wird, interpretiert werden. Für die Anzahl der Moleküle in den Waben ergeben sich für die Verbindung **I8** ca 3.1 und für die Verbindung **I10** 3.5 Moleküle, somit werden die Wabenwände der  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$ -Phase durch Einzelmoleküle gebildet.

Die genauen Strukturen der beiden Tieftemperaturphasen sind jedoch noch unbekannt. Die Hochtemperaturphase ist eine Dreieckwabenstruktur (Abb. 71c,f). Bei Temperaturverringern geht diese in eine  $\text{SmA}^+$ -Phase und schließlich in eine 3D-Phase über. Diese Sequenz könnte von der Verringerung der molekularen Dynamik bei Temperaturniedrigung getrieben sein. Zunächst führt die Verringerung des effektiven Kettenvolumens zum Übergang  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta} \rightarrow \text{SmA}^+$  und anschließend nehmen die willkürlich verteilten Domänen der Alkylketten eine Fernordnung auf einem 3D-Gitter ein. Für die Diffraktogramme im SAXS-Bereich (Abb. 72) der TT-Phasen der Verbindungen **I8** und **I10** konnten jedoch keinem hexagonalen Gitter zugeordnet werden, somit ist die genaue Struktur der 3D-Phasen bisher noch offen.

Die Verbindung **I10** zeigt im DSC nur noch zwei Mesophasen (Abb. 70c). Die HT-Phase ist wieder eine Dreieckwabenstruktur (Abb. 70m und 71f). Der LC-LC-Übergang zur TT-Phase

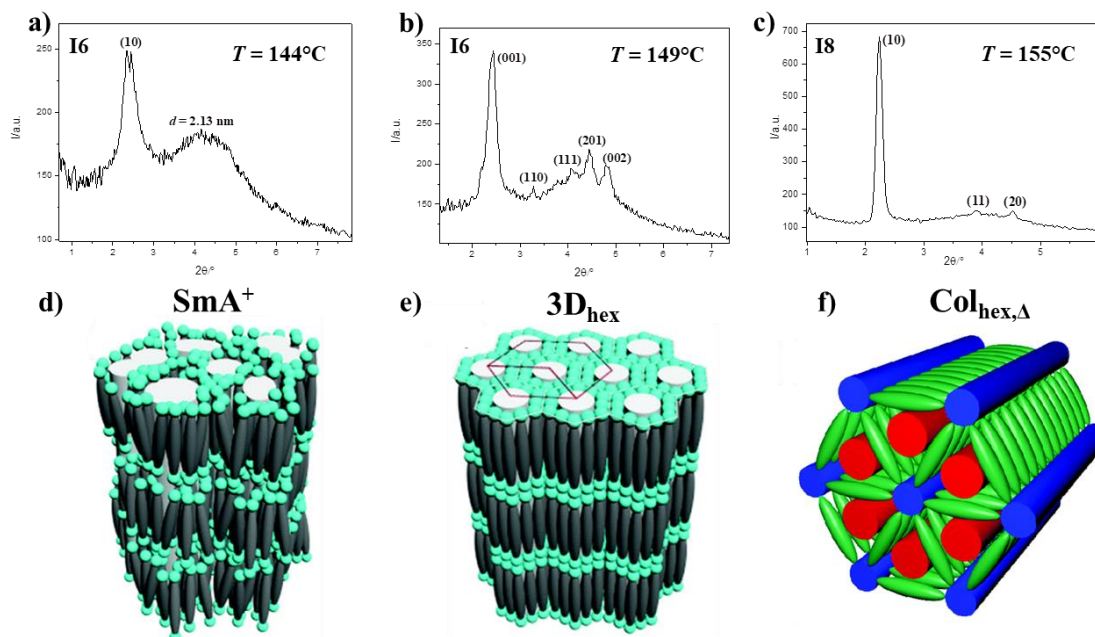
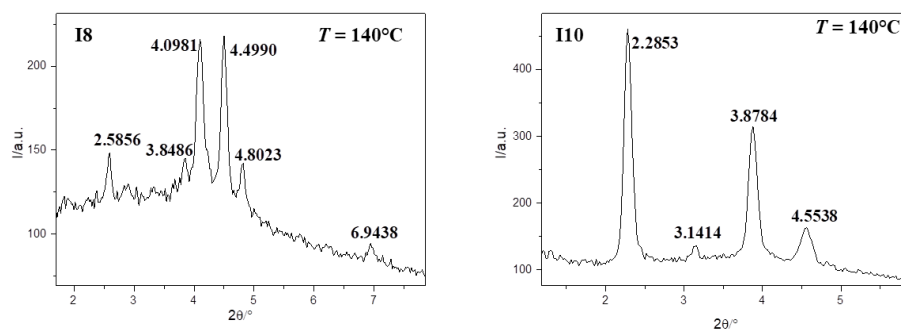
bei  $T = 153^\circ\text{C}$  kann optisch nur schwer erkannt werden. Die Viskosität nimmt zu und die Textur nimmt eine mosaikartige/sphärolithische Struktur an (Abb. 70m,n), was auf einen direkten Übergang von der  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$ -Phase zu einer 3D-Phase hindeudet.



**Abbildung 70:** DSC-Kurven aus dem zweiten Heiz- und Kühlzyklus (10 K/min): a) der Verbindung **I6**, b) der Verbindung **I8** und c) der Verbindung **I10**. Texturen unter gekreuzten Polarisatoren der Verbindung d-f) **I6** bei  $T = 145^\circ\text{C}$   $\text{SmA}^+$  (d),  $T = 143^\circ\text{C}$  (e),  $T = 140^\circ\text{C}$   $3\text{D}_{\text{hex}}$  (f), g-l) **I8** bei  $T = 160^\circ\text{C}$   $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$  (g),  $T = 144^\circ\text{C}$   $\text{SmA}^+$  (h),  $T = 140^\circ\text{C}$   $\text{SmA}^+$  (i),  $T = 135^\circ\text{C}$  (j),  $T = 133^\circ\text{C}$   $3\text{D}_{\text{biax},6}$  (k),  $T = 130^\circ\text{C}$  (l), m, n) **I10** bei  $T = 155^\circ\text{C}$   $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$  (m) und  $T = 150^\circ\text{C}$   $3\text{D}_{\text{biax},7}$  (n).

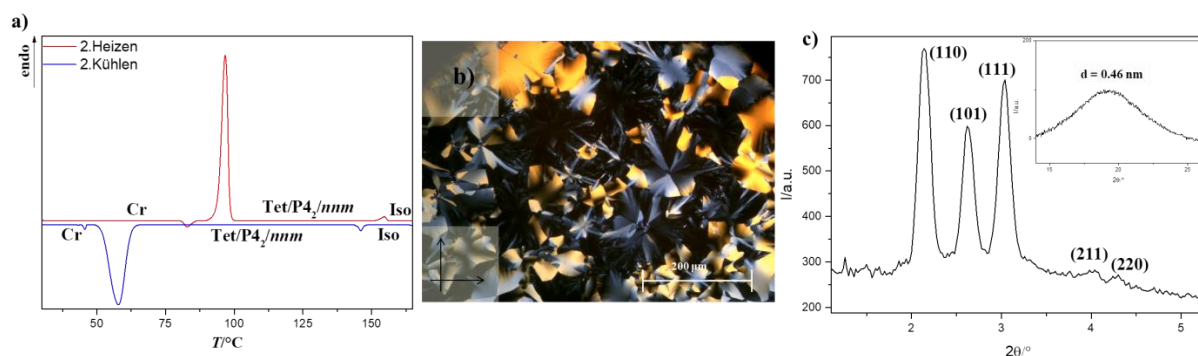
Tabelle 24: Strukturparameter der Verbindungen **I6**, **I8**, **I10** und **I22**.

Verb.	Mesophase	$T/^\circ\text{C}$	$d, a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	$n_{\text{Zelle}}$	$n_{\text{Wand}}/n_{\text{Bündel}}$
<b>I6</b>	SmA	149	2.13, 3.66	1.88	-	-	-
<b>I6</b>	$3D_{\text{hex}}$	144	5.39, 3.66	1.88	92.09	43.59	6.3
<b>I8</b>	$\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$	155	4.56	2.08	8.28	3.54	1.2
<b>I10</b>	$\text{Col}_{\text{hex},\Delta}/p6mm$	160	4.48	2.28	8.00	3.12	1.0
<b>I22</b>	Tet/ $P4_2/nm$	130	5.83, 4.11	3.47	98.48	25.26	3.2

Abbildung 71: Röntgenaufnahmen im SAXS-Bereich und die 3D-Strukturmodelle der Verbindungen a) **I6** bei  $T = 144^\circ\text{C}$  (d)  $\text{SmA}^+$ , b) bei  $T = 149^\circ\text{C}$  (e)  $3D_{\text{hex}}$ , und c) **I8** bei  $T = 155^\circ\text{C}$  (f)  $\text{Col}_{\text{hex},\Delta}$ .Abbildung 72: Diffraktogramme im Kleinwinkelbereich mit  $d$ -Werten der Reflexe (in nm) a)  $3D_{\text{biax},6}$ -Phase **I8** bei  $T = 140^\circ\text{C}$ , b)  $3D_{\text{biax},7}$ -Phase **I10** bei  $T = 140^\circ\text{C}$ .

Die Mesophasen der Verbindung **I12** bis **I20** konnten bisher nicht zugeordnet werden. Ausgewählte DSC-Kurven, Texturen und Röntgenbeugungsbilder, sowie eine kurze Beschreibung der Beobachtungen finden sich im Anhang (10.5-An-5).

Werden die verzweigten Alkylketten auf Docosyl-Äste weiter verlängert kann mit der Verbindung **I22** nur eine enantiotrope Mesophase beobachtet werden (Abb. 73a). Die optischen Untersuchungen zeigten eine stark doppelbrechende sphärolithische Textur. Diese ist in Abbildung 73b dargestellt.



**Abbildung 73:** Verbindung **I22**: a) DSC der zweiten Heiz- und Kühlkurve (10 K/min), b) Textur unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 145^{\circ}\text{C}$ , c) Röntgendiffraktogramm im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 130^{\circ}\text{C}$ .

Auch hier bestätigt die diffuse Streuung bei  $d = 0.46 \text{ nm}$  im XRD-Weitwinkelbereich das Vorliegen einer LC-Phase. Die Reflexe im SAXS-Bereich bei  $T = 130^{\circ}\text{C}$  konnten mit den (110)-, (101)-, (111)-, (211)- und (220)-Reflex eines tetragonalen Gitters mit  $P4_2/nmm$ -Raumgruppe indiziert werden (Abb. 73c). Dabei konnten die Gitterparameter zu  $a_{\text{tet}} = 5.83 \text{ nm}$  und  $c_{\text{tet}} = 4.11 \text{ nm}$  bestimmt werden. Mit den Strukturdaten aus der Tabelle 24 kann die Anzahl der Moleküle in der  $P4_2/nmm$ -Phase zu 28.6 Molekülen, welche sich auf 8 Netzwerksegmente aufteilen, berechnet werden. Die Bündel werden also aus etwa 3 Molekülen gebildet. Im Vergleich zur Verbindung **H22** ( $n_{\text{Bündel}} = 4$ ) werden die Bündel um 1 Molekül dünner, was auf die zusätzlichen peripheren Hexyloxyketten zurückzuführen ist. Insgesamt ergibt sich für die Verbindungsreihe **Im** mit Kettenverlängerung eine Phasensequenz von lamellaren random und geordneten Mesh-Phasen ( $\text{SmA}^+$ , 3D-Hex), welche mit Dreieckswabenstrukturen konkurrieren zu kubischen und nicht-kubischen Netzwerkstrukturen. Die peripheren Ketten destabilisieren offensichtlich die Wabenstrukturen bestehend aus polygonalen Zylindern und begünstigen Mesh-Phasen und 3D-Netzwerke.

### 5.11 Hexacatenare OPE-Mesogene mit perfluorierten Aromaten **J<sub>Fm</sub>**

Mit der Verbindungsreihe **J<sub>Fm</sub>** wurden die inneren Aromaten der rigiden OPE-Grundstruktur perfluoriert. Die am zentralen aromatischen Kern gebundenen verzweigten Alkylketten wurden dabei schrittweise verlängert. Im Vergleich zu den Verbindungen **Im** kann durch eine Fluorierung der beiden inneren Aromaten eine Mesophasendestabilisierung bei Erhöhung der Schmelzpunkte beobachtet werden, so sind die LC Phasen nur in einem Temperaturintervall von  $\Delta T = 10\text{-}20 \text{ K}$  stabil. Die Phasensequenzen der Verbindungen **J<sub>Fm</sub>** sind in der Tabelle 25 dargestellt.

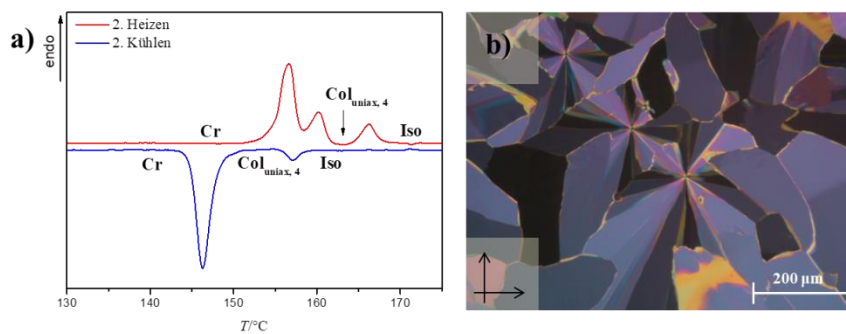


**Tabelle 25:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) der Verbindungen  $\mathbf{J_Fm}$ .

Verb.	$V_R/\text{nm}^3$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$		Gitterparameter $a/\text{nm}$
		[ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]		
$\mathbf{J_F6}$	1.93	H: Cr 188 [30.5] Iso		
		K: Iso 185 [-20.3] Cr		
$\mathbf{J_F12}$	2.53	H: Cr 157 [15.0] Col <sub>uniax,2</sub> 166 [2.6] Iso		
		K: Iso 157 [-1.0] Col <sub>uniax,2</sub> 147 [-15.1] Cr		
$\mathbf{J_F16}$	2.92	H: Cr 147 [40.4] Iso		
		K: Iso 143 [-2.6] 3D <sub>biax,11</sub> 135 [-2.7] 3D <sub>biax,10</sub> 128 [-0.5] Col <sub>biax,4</sub> + Cr		
		108 [-19.8] Cr		
$\mathbf{J_F22}$	3.52	H: Cr 141 [40.5] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 148 [6.3] Iso		5.35 (145)
		K: Iso 144 [-6.1] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 77 [-165.4] Cr		

Die Verbindung  $\mathbf{J_F6}$  zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Der beobachtete Schmelzpunkt bei  $T_{\text{Iso}} = 188^\circ\text{C}$  liegt im Vergleich zur Verbindung  $\mathbf{I6}$  ( $T_{\text{Iso}} = 151^\circ\text{C}$ ) deutlich höher. Erst bei der Verbindung  $\mathbf{J_F12}$  kann flüssigkristallines Verhalten in einen schmalen Temperaturbereich beobachtet werden.

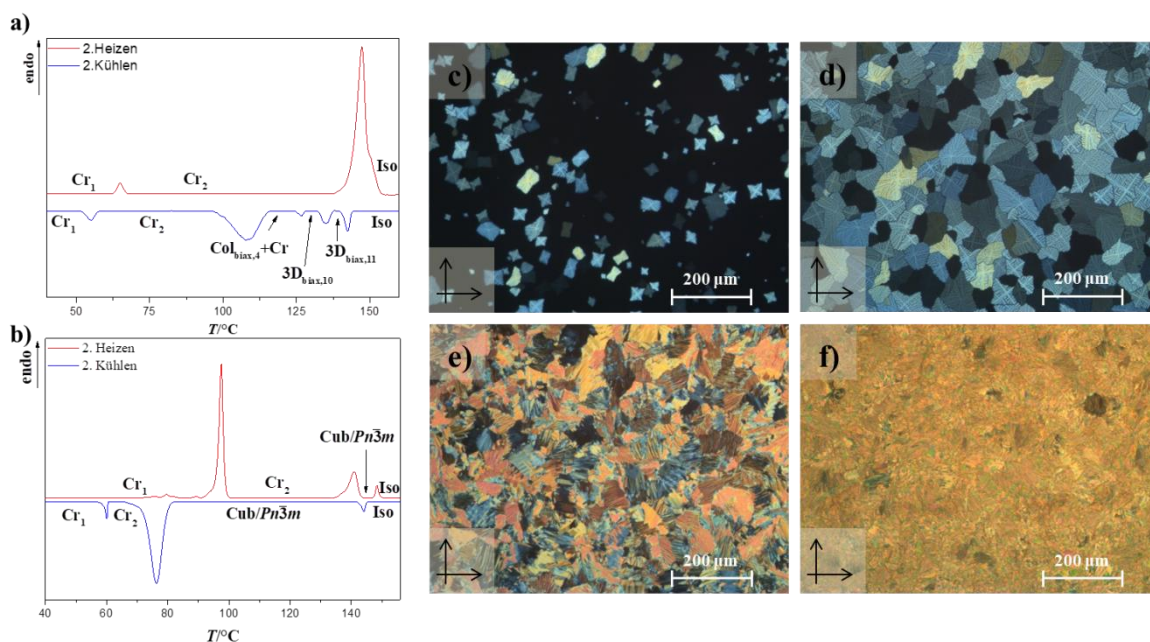
Für die Verbindung  $\mathbf{J_F12}$  (Abb.74a) kann beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei  $T = 157^\circ\text{C}$  eine sphärolithische Textur beobachtet werden (Col<sub>uniax,4</sub>, Abb. 74b). Durch rasche Kristallisation konnten keine röntgenographischen Untersuchungen durchgeführt werden.



**Abbildung 74:** Verbindung  $\mathbf{J_F12}$ : a) DSC-Thermogramm der zweiten Heiz- und Kühlkurve mit einer Heizrate von 10 K/min. b) Textur der Col<sub>uniax,4</sub> unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 153^\circ\text{C}$ .

Auch die Verbindung  $\mathbf{J_F16}$  bildet nur zwei monotrope Mesophasen (Abb. 75a). In diesen Fall mit einer Mosaiktextur (3D<sub>biax,11</sub>; Abb. 75c,d). Ähnlich der Verbindung  $\mathbf{J_F12}$  besitzt die Verbindung  $\mathbf{J_F16}$  nur sehr schmale monotrope LC-Bereiche, weshalb eine genaue Strukturaufklärung nicht möglich war.





**Abbildung 75:** DSC's der Verbindungen a)  $J_F16$  und b)  $J_F22$ . c-f) Texturen der Verbindung  $J_F16$  unter gekreuzten Polarisatoren: c) Iso- $3D_{biax,11}$ -Phasenübergang bei  $T = 144^\circ\text{C}$ , d)  $3D_{biax,10}$ -Phase bei  $T = 142^\circ\text{C}$ , e,f)  $Col_{biax,4}/Cr$ -Phase bei  $T = 134^\circ\text{C}$ .

Nur die Verbindung  $J_F22$  zeigt eine schmale enantiotrope LC-Phase (Abb.75b). Durch optische Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass an diesem Übergang die optische Isotropie beibehalten wird, die Viskosität sich jedoch deutlich erhöht, was auf eine kubische Mesophase hinweist.

Das bei  $T = 145^\circ\text{C}$  aufgenommene Diffraktogramm im Kleinwinkelbereich zeigt drei deutliche Reflexe, welche mit den (110)-, (111)- und (200)-Reflexen einer kubischen Zelle mit einer  $Pn\bar{3}m$ -Raumgruppe (DD-Phase) indiziert werden können. Die Struktur der DD-Phase ist analog zu der beschriebenen Struktur der Verbindung  $H22$ . Die Strukturparameter sind in der Tabelle 26. gegenübergestellt.

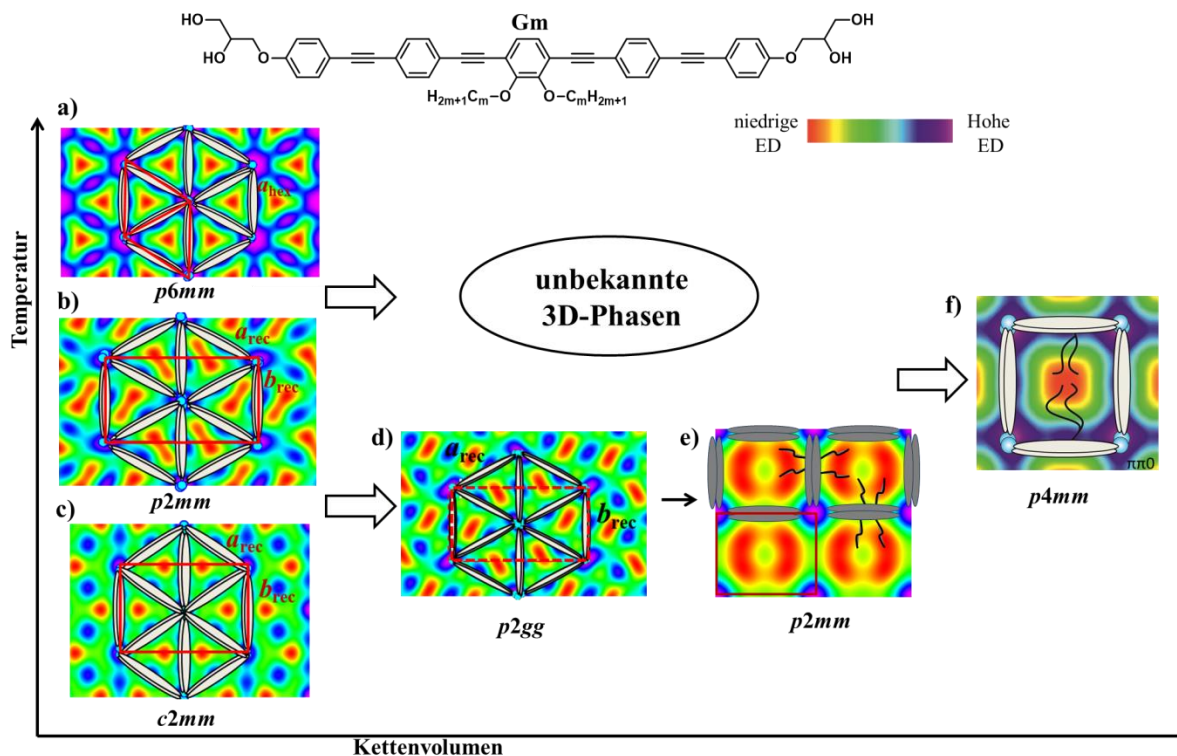
**Tabelle 26:** Strukturdaten der  $Cub/Pn\bar{3}m$ -Phase der Verbindung  $J_F22$  und der Verbindung  $H22$ .

Verb.	$T/^\circ\text{C}$	$a_{Cub}/\text{nm}$	$V_{mol}/\text{nm}^3$	$V_{Zelle}/\text{nm}^3$	$n_{Zelle}$	$n_{Bündel}$	$d_{Knoten}/\text{nm}$
$J_F22$	145	5.35	3.52	153.1	38.7	4.8	4.63
$H22$	170	5.33	3.15	151.42	42.8	5.4	4.62

$V_{Zelle}$  = Volumen einer Einheitszelle mit  $a_{Cub}^3$ ,  $n_{Zelle}$  = Anzahl der Moleküle in einer Einheitszelle ( $n_{Zelle} = 0.89 (V_{Zelle}/V_{mol})$ ) und  $n_{Bündel}$  = Anzahl der Moleküle in einem Molekülbündel – berechnet nach  $n_{Zelle}/8$ .

### 5.12 Zusammenfassung catecholbasierter OPE-Mesogene

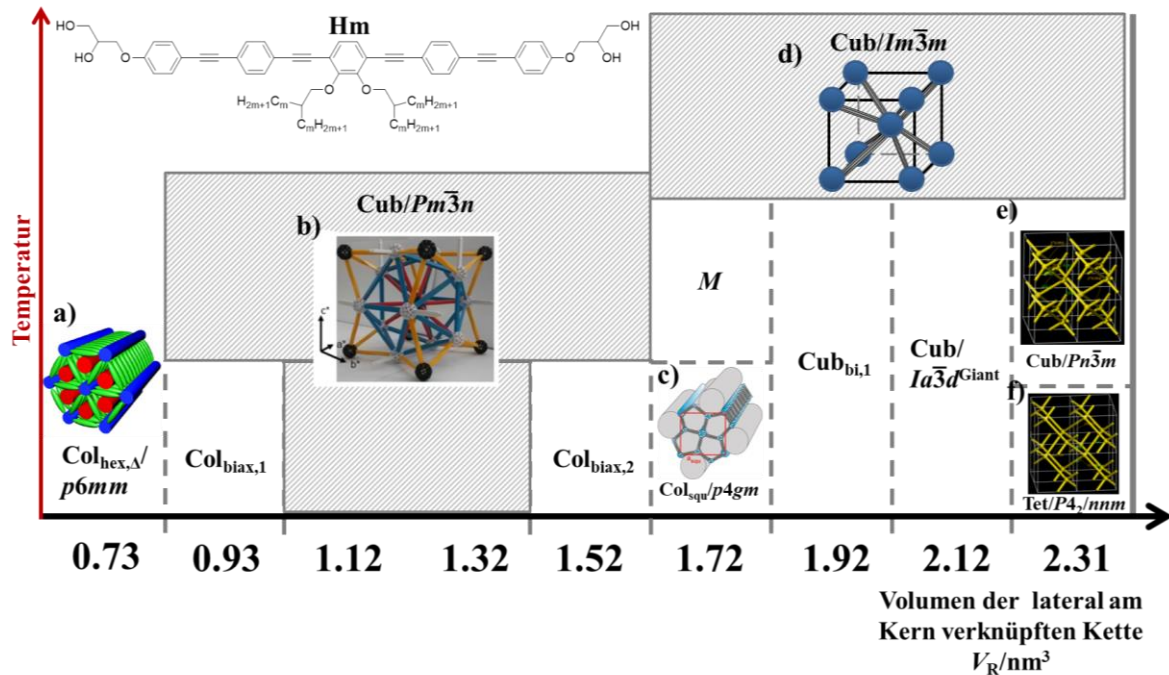
Das Ziel im dritten Kapitel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer di-, tetra- und hexacatenarer oligophenylethynylbasierter Bolapolyphile. Zudem wurde der Einfluss von perfluorierteren Aromaten der hexacatenaren Bolapolyphile untersucht.



**Abbildung 76:** Schema der Phasensequenz der LC-Wabenstrukturen der Verbindungsreihe **Gm** in Abhängigkeit des Kettenvolumens und der Temperatur).

Um den Einfluss der peripheren Hexyloxyketten zu untersuchen wurden zunächst di- und tetracatenare Bolapolyphile synthetisiert. Die dicatenaren OPE's **Gm** mit zwei linearen Alkylketten (Abb. 76) bilden überwiegend dreieckige und quadratische Zylinderstrukturen aus. Mit zunehmender Kettenlänge erfolgt zunächst eine Verzerrung der Dreieckswaben ( $p6mm$ -Phase Abb.76a), insbesondere bei Temperaturerniedrigung. Aus den ED-Karten ist abzulesen, dass dies entweder auf eine unzureichende Ausfüllung der dreieckigen prismatischen Zellen ( $c2mm$ -Phase, Abb. 76c) oder auf eine Kettenversteifung ( $p2mm$ - und  $p2gg$ -Phasen, Abb. 76b und 76d) zurückzuführen ist. Kettenverlängerung führt dann in der Reihe **Gm** über eine rechteckige  $p2mm$ -Phase (Abb. 76e) zu einer quadratischen ( $p4mm$ -Phase, Abb. 76f). Bei der Verbindung **H16** mit zwei verzweigten lateralen Ketten wird die  $Col_{hex}$ -Phase dann durch eine Fünfeckparkettierung ersetzt (Abb. 77c). Generell begünstigt die Kettenverzweigung bei der Reihe **Hm** jedoch das Auftreten von kubischen ( $Pm\bar{3}n \rightarrow Im\bar{3}m \rightarrow Ia\bar{3}d^{Giant} \rightarrow Pn\bar{3}m$  mit zunehmende Kettenvolumen) und verzerrten nicht-kubischen ( $P4_2/nm$ ) Netzwerkstrukturen (Abb. 77).

Die Verbindung **H6** mit den kürzesten lateralen Ketten zeigt eine Dreieck-Wabenstruktur mit hexagonalem Gitter (Abb. 77a). Die Verbindung **H8** zeigt eine Konkurrenz zwischen einer biaxialen kolumnaren Mesophase, welche in Konkurrenz zu der FRANK-KASPER  $Cub/Pm\bar{3}n$ -Phase steht (Abb. 77b).



**Abbildung 77:** Schema der Phasensequenz der Verbindungsreihe **Hm** ( $\text{Col}_{\text{biax}}$ ,  $M$ ,  $\text{Cub}/Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$  und  $\text{Cub}_{\text{bi}}$  sind LC-Phasen mit noch unbekannter Struktur).

Für höhere Homologe ist die FK-Phase thermodynamisch stabil, erst mit der Verbindung **H14** tritt erneut eine biaxiale kolumnare Phase als TT-Phase auf. In der weiteren Phasensequenz kann eine Fünfeckwabenstruktur und strukturunbekannte  $M$ -Phasen beobachtet werden, wobei die  $\text{Cub}/Pm\bar{3}n$ -Phase von der  $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ -Phase ersetzt wird (Abb. 77d). Im Prinzip werden dabei die Mizellen auf den Flächen der kubischen Einheitszelle entfernt, lediglich die Verknüpfungen über die Raumdiagonalen bleiben bestehen. Bei den Verbindungen mit hohem Kettenvolumen (**H18-H22**) können ausschließlich Netzwerkstrukturen beobachtet werden, wobei die  $\text{Cub}/Im\bar{3}m$ -Phase als HT-Phase erhalten bleibt. Hier konnte zusätzlich eine neue kubische Phase mit  $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe und sehr großem Gitterparameter ( $\text{Cub}/Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ ), beobachtet werden, sowie eine weitere noch unbekannt kubische Phase mit komplexer Struktur ( $\text{Cub}_{\text{bi},1}$ ). Mit der Verbindung **H20** kann eine nicht-kubischen Netzwerkstruktur beobachtet werden ( $\text{Tet}/P4_2/nmm$ ). Diese stellt eine verzerrte Variante des DD-Gitters der  $\text{Cub}_{\text{bi}}/Pn\bar{3}m$ -Phase dar und tritt bei Temperaturerniedrigung unter dieser auf.

In der Verbindungsreihe der hexacatenaren Bolapolyphile **Im** ist die Anzahl der lateralen Alkylketten durch die zwei peripheren Ketten weiter erhöht. Für diese Verbindungen konnte für relativ kleines Alkylkettenvolumen die Sequenz von  $3D_{\text{hex}} \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{Col}_{\text{hex},\Delta}$  beobachtet werden (s. Abb. 71d-f). Die  $3D_{\text{hex}}$ -Phasen werden in vielen Fällen durch andere biaxiale 3D-Phasen und unbekannte  $M$ -Phasen ersetzt, wobei eine Konkurrenz zwischen kubischen und nicht-kubischen LC-Phasen beobachtet wird.

Die Fluorierung der inneren Benzolringe führt für die Verbindungen **J<sub>F</sub>m** (s. Tab. 25) zu einer Mesophasendestabilisierung. Neben noch unbekannt uniaxial kolumnaren und biaxialen 3D-Phasen konnte hier nur die DD-Struktur gefunden werden. Für die Verbindung **J<sub>F</sub>22** konnte nur die  $\text{Cub}/Pn\bar{3}m$ -Phase beobachtet werden, wo hingegen die Verbindung **H22** auch die tetragonale Phase zeigte.

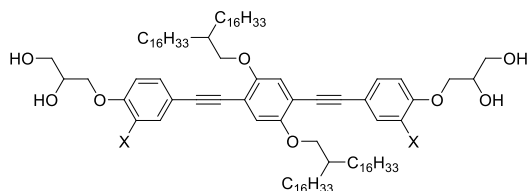
## 6 HEXACATENARE X-FÖRMIGE BOLAPOLYPHILE

In diesem Kapitel werden hexacatenare Bolapolyphile mit Bistolans-Grundstruktur **Km/16** und der längeren Oligophenylethylenen-Grundstruktur **Lm** vorgestellt. Dabei wurde die zentrale Catecholineinheit des Grundgerüsts durch eine Hydrochinoneinheit ersetzt, d.h. in diesen Verbindungen sind die lateralen Ketten auf entgegengesetzten Seiten der rigiden aromatischen Kernstruktur fixiert und nicht auf der gleichen Seite, wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen.

### 6.1 X-förmige bistolansbasierte Bolapolyphile Km/16

Die vom Bistolans abgeleiteten Verbindungen **Km/n** mit oder ohne peripheren Hexyloxyketten weisen nur Schmelzpunkte und keinerlei Mesophasen auf. In Tab. 27 sind sie den flüssigkristallinen Analogen mit Brenzcatechin Zentraleinheit gegenübergestellt.

**Tabelle 27:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a, c/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Km/16** und der Catechol-basierten Analoga **SP16** und **E6/16**.



Verb.	X	$V_R/\text{nm}^3$	$L_R/\text{nm}$	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	$a, b, c, d/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>K0/16</b>	H	1.90	2.35	H: Cr 98 [126.3] Iso K: Iso 12 [-24.0] Cr	-
<b>SP16</b> <sup>[50]</sup>	H	1.90	2.35	H: Cr 51 M9 145 Iso	-
<b>K6/16</b>	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	2.01	2.35	H: Cr 51 [63.3] Iso K: Iso 18 [-57.8] Cr	-
<b>E6/16</b>	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	2.01	2.35	H: Cr 50 [116.5] $3D_{\text{hex}}/P6_3/m$ 121 [5.3] Iso K: Iso 113 [-4.4] $3D_{\text{hex}}/P6_3/m < 20$ Cr	$a = 7.17, c = 5.84$ (100)

DSC-Peaktemperaturen des 2. Heizzyklus (Heizrata  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Die voluminösen Substituenten auf beiden Seiten der rigiden Einheit bewirken offensichtlich eine starke Störung der Packung dieser Einheiten, welche zu einer Destabilisierung von LC-Phasen führt. Erst durch Verlängerung des rigiden Strukturelements, konnten mit den Oligophenylethylenen **Lm** LC-Phasen beobachtet werden.

### 6.2 X-förmige hexacatenare OPE-Mesogene Lm

Die Phasenumwandlungen der Verbindungen **Lm** sind in der Tabelle 28 dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass die Verbindungen **L14** und **L16** jeweils eine monotrope hexagonal-kolumnare Phase ausbilden (Abb. 78e,f).

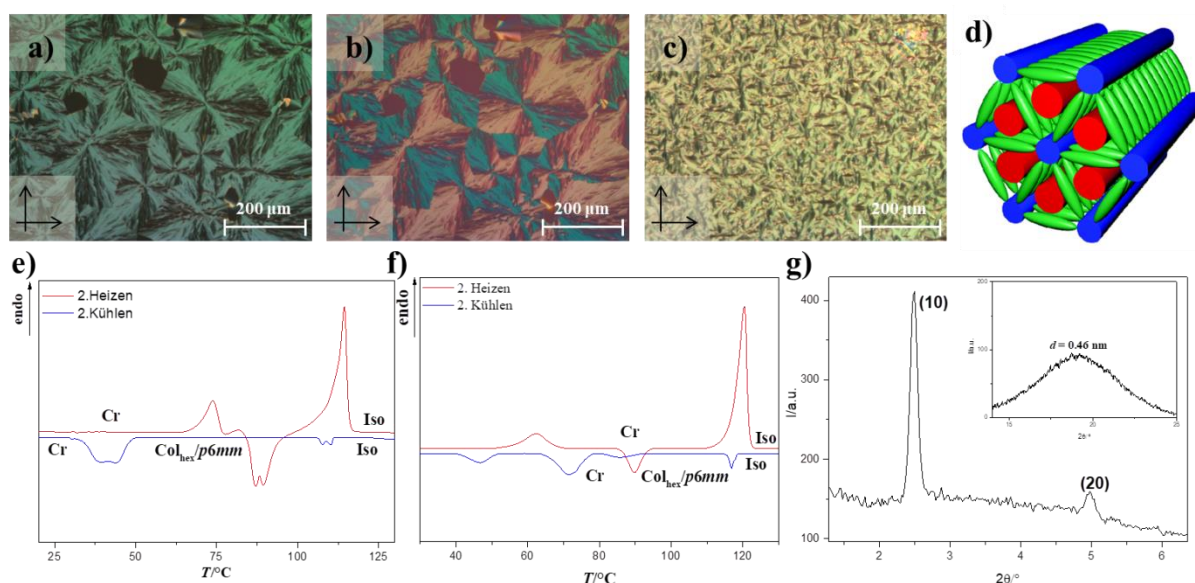
Die Doppelbrechung ist negativ (Abb.78b) und die Moleküllänge ( $L_{\text{mol}} = 4.0\text{-}4.4 \text{ nm}$ ) entspricht etwa dem Gitterparameter, was einer Dreieckstruktur mit einer Wanddicke von einem Molekül entspricht. Dies zeigt, dass die Moleküle in den Wänden der Waben nicht „Rücken zu Rücken“ ausgerichtet sind und Doppelmolekülwände bilden, sondern als Einzelmoleküle entlang der c-Achse in Einzelmolekülwänden angeordnet sind.



**Tabelle 28:** Phasenumwandlungstemperaturen ( $T/^\circ\text{C}$ ), Umwandlungsenthalpien ( $\Delta H/\text{kJ}$ ), Gitterparameter ( $a/\text{nm}$ ) der Verbindungen **Lm**.

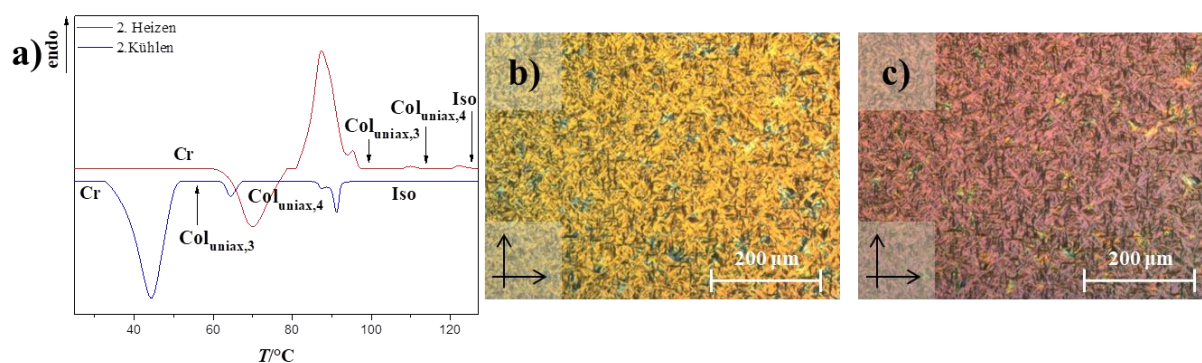
Verb.	$V_R/\text{nm}^3$	Umwandlungstemperaturen $T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	Gitterparameter $a/\text{nm}$ ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>L14</b>	2.68	H: Cr 120 [112.6] Iso K: Iso 117 [-5.4] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 72 [-50.5] Cr	
<b>L16</b>	2.88	H: Cr 114 [92.7] Iso K: Iso 108 [-4.5] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 44 [-55.2] Cr H: Cr 87 [47.8] $\text{Col}_{\text{uniax},3}$ 115 [1.1] $\text{Col}_{\text{uniax},4}$ 122 [0.2] Iso K: Cr 87 [47.8] $\text{Col}_{\text{uniax},3}$ 115 [1.1] $\text{Col}_{\text{uniax},4}$ 122 [0.2] Iso	$a_{\text{hex}} = 4.10$ (100)
<b>L18</b>	3.07	K: Iso 91 [-2.5] $\text{Col}_{\text{uniax},4}$ 65 [-1.5] $\text{Col}_{\text{uniax},3}$ 45 [-44.7] Cr	

DSC's der zweiten Heiz- und Kühlkurve (10 K/min).



**Abbildung 78:** Texturen der Verbindungen **L14** a) unter gekreuzten Polarisatoren bei  $T = 111^\circ\text{C}$  und b) unter Verwendung eines  $\lambda$ -Plättchens bei  $T = 111^\circ\text{C}$ , c) Textur der Verbindung **L16**, d) Struktur-Modell der hexagonalen Wabenstruktur. DSC's der Verbindungen e) **L14** und f) **L16**. g) Diffraktogramm der Verbindung **L16** im Klein- und Weitwinkelbereich bei  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Die Verbindung **L18** zeigt zwei enantiotrope Mesophasen (Abb. 79a) mit einer sphärolithischen Textur, welche höchstwahrscheinlich kolumnare Phasen darstellen, bisher aber noch nicht aufgeklärt wurden ( $\text{Col}_{\text{uniax},3}$  und  $\text{Col}_{\text{uniax},4}$ ; Abb. 79b,c).



**Abbildung 79:** Verbindung **L18**: a) DSC der 2. Heiz- und Kühlkurve (10 K/min), b,c) sphärolithische Texturen bei  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{Col}_{\text{uniax},3}$  (b) und  $75^\circ\text{C}$ ,  $\text{Col}_{\text{uniax},4}$  (c).

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

Das Design von Strukturen weicher Materie, welche trotz ihrer molekularen Mobilität im LC-Zustand eine Selbstassemblierung zu komplexen Überstrukturen zeigen, ist eine aktuelle Herausforderung der Forschung<sup>[24]</sup>. Bisher lag in LC-Systemen der Fokus auf Schicht- und Säulenstrukturen<sup>[40,131]</sup>. Neue Arbeiten mit T- und X-förmigen Bolapolyphilen<sup>[50,51,83,132]</sup> ermöglichen den Zugang zu komplexeren Strukturen, wie polygonale Waben<sup>[84,87,113,129]</sup>, jüngst aber auch zu neuen Netzwerkstrukturen, wie zum Beispiel die „single-diamond“ Phase<sup>[37]</sup>.

Ziel dieser Arbeit war es neue selbstassemblierende flüssigkristalline Netzwerkstrukturen zu generieren. Dazu wurden polycatenare Bolapolyphile synthetisiert und charakterisiert. Schwerpunktmäßig wurde dabei das Konzept der polyphilen Selbstorganisation von catecholbasierenden Derivaten erweitert. Alle in der Arbeit beschriebenen Bolapolyphile bestehen aus einer rigiden polyaromatischen Grundstruktur sowie zwei terminal angeknüpften Glycerolgruppen. Lateral gebundene lineare und/oder verzweigte Alkylketten befinden sich am zentralen Benzen-Ring der polyaromatischen Kernstruktur (Abb. 80). Zusätzliche lineare Alkylketten sind an den beiden peripheren Aromaten angeknüpft ( $R = OC_nH_{2n+1}$ ). Homologe Reihen dieser Verbindungen werden mit analogen Reihen ohne peripheren Ketten ( $R = H$ ) verglichen. Ein zentraler Punkt war dabei den Einfluss des Volumens und der Verteilung der Ketten auf die Selbstorganisation zu untersuchen. Dazu wurden di-, tri-, tetra- und hexacatenare Bolapolyphile synthetisiert, wobei das rigide  $\pi$ -konjugierte Grundgerüst schrittweise von *p*-Terphenyl- (**A-C**) auf 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (**D-F**)- und 1,4-Bis[(phenylethynyl)phenylethynyl]benzol (OPE, **G-L**) verlängert wurde. Eine Übersicht der synthetisierten Bolapolyphile ist in Abbildung 80 dargestellt.

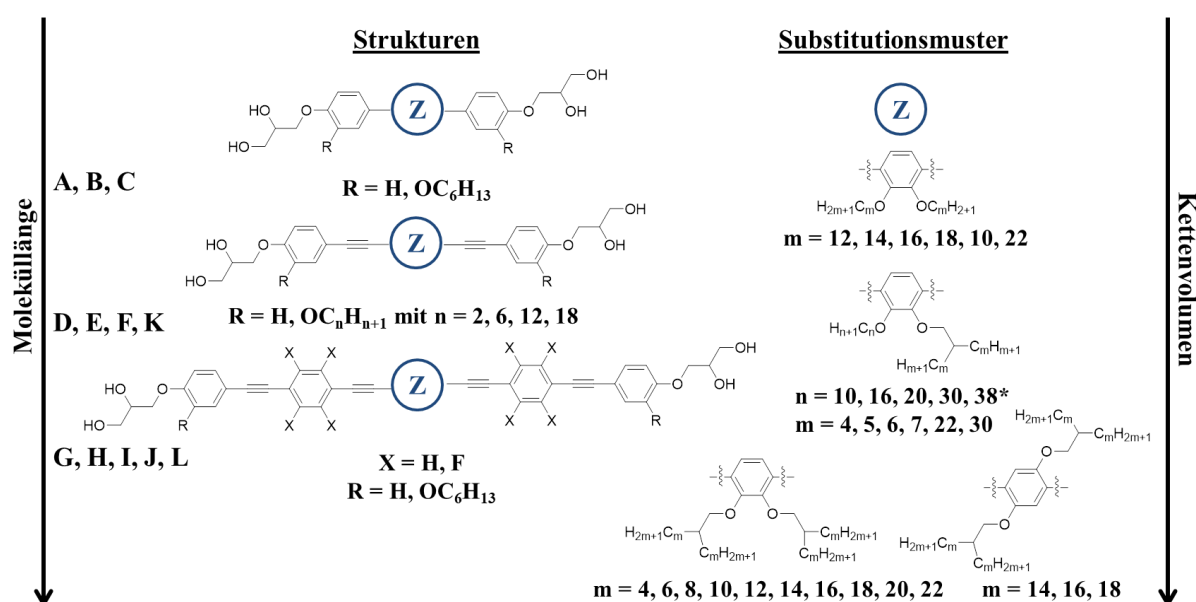


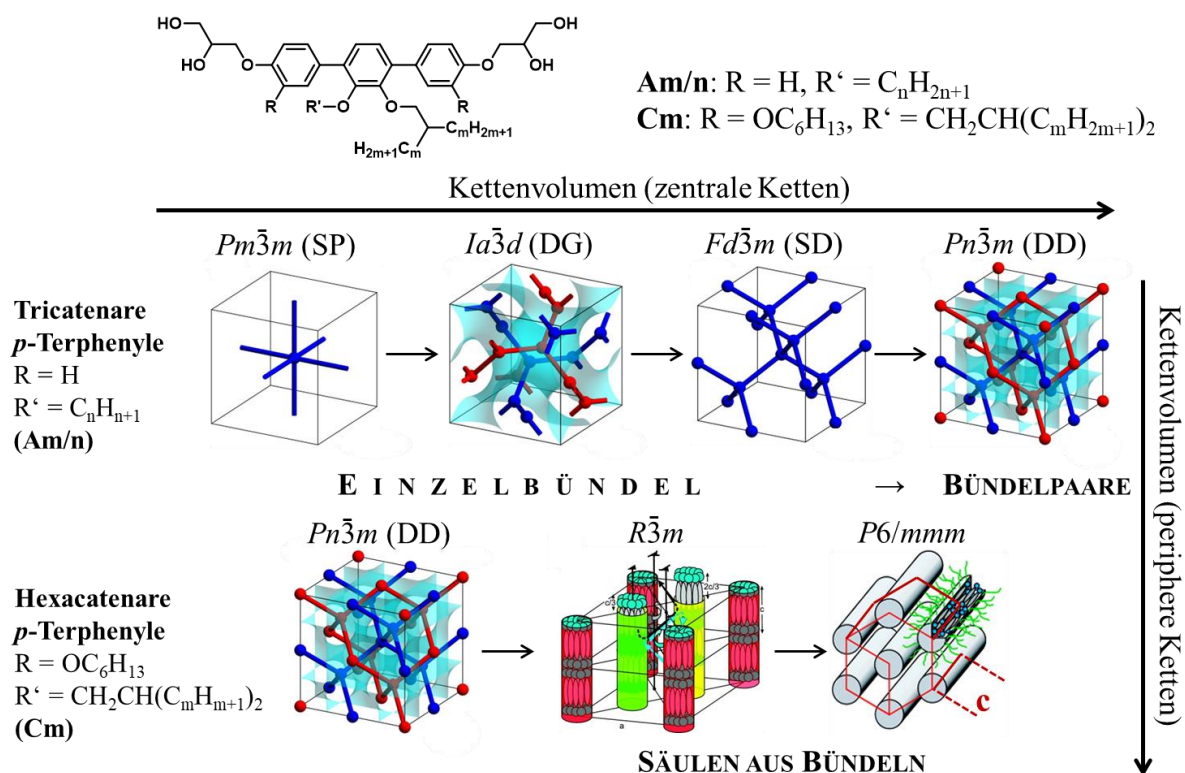
Abbildung 80: Übersicht der synthetisierten Bolapolyphile.

Die Synthese basierte im Wesentlichen auf SUZUKI und SONOGASHIRA Kreuzkupplungsreaktionen. Die Charakterisierung der LC-Phasen erfolgte mittels DSC, Polarisationsmikroskopie und XRD. Letztere wurde von DR. S. POPPE durchgeführt. Hochauflösende SAXS-



Untersuchungen wurden von PROF. F. LIU (Jiaotong-Universität Xi'an, P.R. China) im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes am Shanghai-Synchrotron durchgeführt und ausgewertet.

Die Serie der tricatenaeren bolapolyphilen Terphenyle **Am/n** wurde mit dem Ziel synthetisiert die nicht interpenetrierte Gyroid-Netzwerkphase (single-gyroid) zu generieren. Diese konnte jedoch selbst bei Verbindungen mit sehr langen Ketten und unterschiedlicher Kettenverteilung nicht gefunden werden. In dieser Reihe wurde mit zunehmenden Kettenvolumen die Phasensequenz  $Cub/Pm\bar{3}m$  (SP = single primitive),  $Cub/Ia\bar{3}d$  (DG = double gyroid),  $Cub/Fd\bar{3}m$  (SD = single diamond) und  $Cub/Pn\bar{3}m$  (DD = double diamond) beobachtet (Abb. 81). Bei diesen kubischen LC-Phasen handelt es sich um bikontinuierliche Netzwerke bestehend aus Bündeln der starren polyaromatischen Segmente, welche an den Knoten über die H-Brückennetzwerke der Glycerolgruppen verknüpft sind. Die lateralen Alkylketten füllen den Raum zwischen den Netzwerken aus. Die ersten drei Strukturen bestehen aus jeweils einen einzelnen Bündel zwischen zwei Knoten, wohingegen die kubische DD-Phase, bei größten Kettenvolumen, aus Paaren von Bündeln zwischen benachbarten Knoten besteht. Das heißt, das System weicht unter Ausbildung der Doppeldiamant Netzwerkstruktur mit vierbindigen Knoten ( $Cub/Pn\bar{3}m$ -Phase = DD), in der immer zwei Molekülbündel die Netzwerkknöten verknüpfen, der Netzwerkstruktur, bestehend aus nur einen Gyroidnetz mit dreibindigen Knoten (SG), aus.

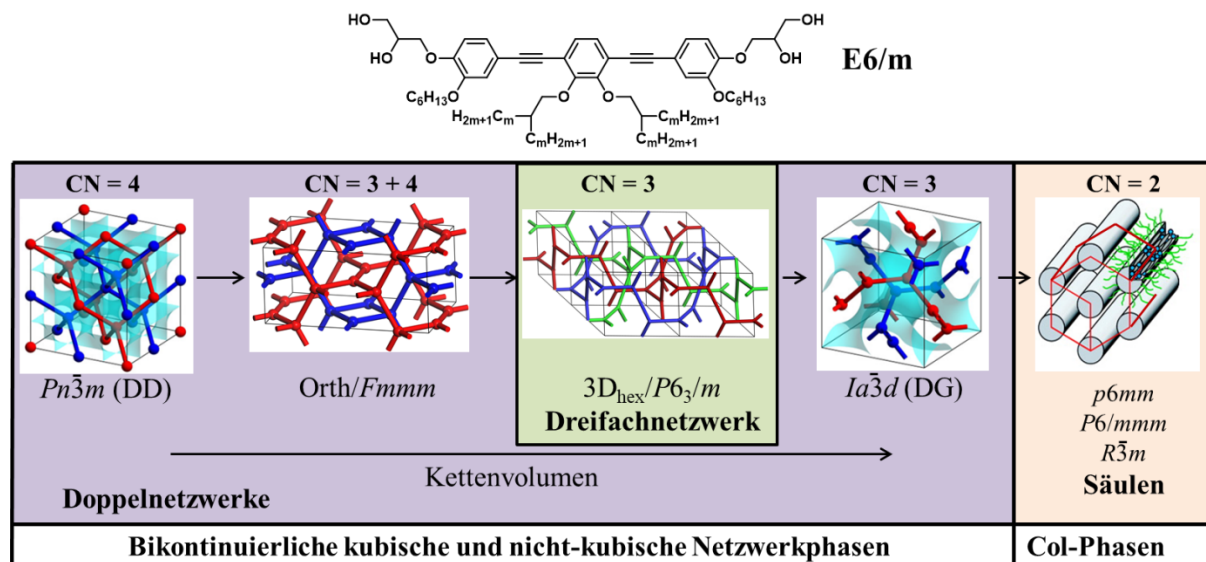


**Abbildung 81:** Phasensequenz der tri- und tetracatenaren *p*-terphenylbasierten Bolapolyphile **Am/n** und **Cm** mit steigendem Kettenvolumen. Die roten und blauen Netzwerke sind enantiomorphe (DG) bzw. identische (DD) aus Bündeln parallel geordneter *p*-Terphenyle, die Glycerole bilden die Knoten und die Kontinuen sind mit den lateralen Ketten gefüllt.

Durch Ersatz der linearen Kette R' der Verbindungen **Am/n** durch eine verzweigte Kette und das Einführen zweier peripherer Alkylketten in die *p*-Terphenylstruktur (**Cm**) konnte nur noch die DD-Netzwerkphase beobachtet werden, deren Knoten durch Einzelbündel verknüpft

sind. Mit Verlängerung der Alkylketten konnte ein Übergang zu nicht-kubischen Säulenstrukturen mit 3D-hexagonalem Gitter beobachtet werden ( $R\bar{3}m$ ,  $P6/mmm$ , Abb. 81). Das heißt, dass die peripheren Ketten die multivalenten Knoten stören und ein Übergang zu Säulen stattfindet. In diesen Säulen sind „unendlich“ viele Bündel longitudinal verknüpft. Die Periodizität der zweiwertigen Knoten entlang der Säulen führt dann zu einer AA ( $P6m$ ) – oder ABC ( $R\bar{3}m$ ) – Korrelation zwischen diesen. Gleichzeitig kann der Übergang  $Pn\bar{3}m$  (DD)– $R\bar{3}m$  als Übergang von bikontinuierliche kubischen zu kolumnaren LC-Phasen verstanden werden.

Eine Verlängerung des rigiden Grundgerüsts auf die Bistolanstruktur **E<sub>n</sub>/m** (Abb. 82) zeigte zunächst für kurze Alkylketten erneut die bei den analogen Terphenylen **C<sub>m</sub>** beobachtete DD-Phase. Mit steigender Kettenlänge bildeten sich aus der DD-Phase dreidimensionale nicht-kubische Netzwerkstrukturen mit orthorhombischen ( $Fmmm$ ) und hexagonalem ( $P6_3/m$ ) Gitter aus (Abb. 82). Diese 3D-Phasen konnten als Übergangsstrukturen zwischen der DD-Phase mit vierwertigen Knoten und der DG-Phase mit dreiwertigen Knoten interpretiert werden und zeigen somit eine interessante und neuartige Sequenz flüssigkristalliner Phasen mit Netzwerkstruktur.

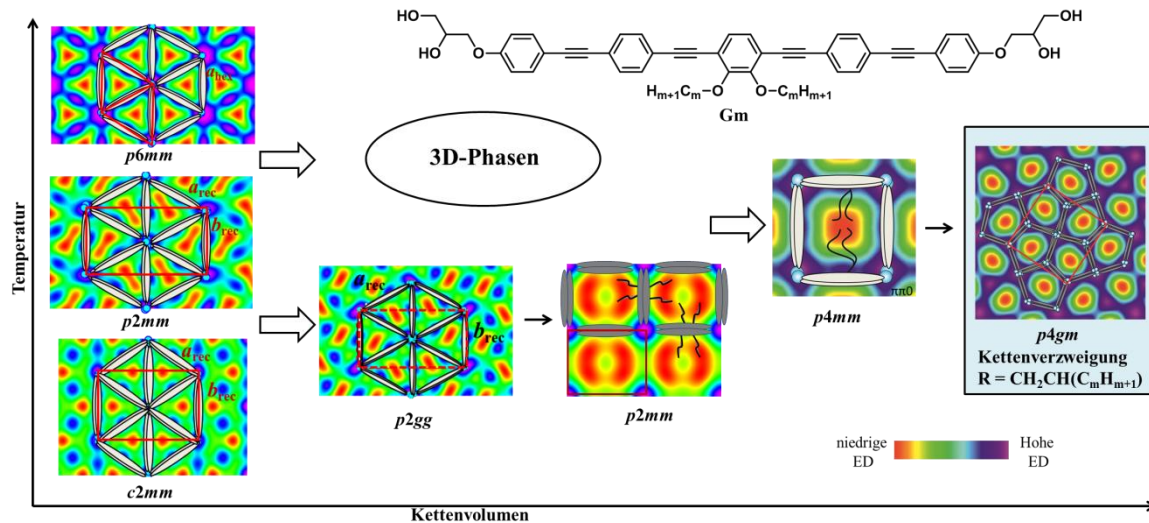


**Abbildung 82:** Phasensequenz mit steigendem Kettenvolumen der bistolanbasierten Bolopolyphile mit peripheren Hexyloxyketten **E<sub>6</sub>/m**. (CN = Koordinationszahl der Knoten).

Mit Verlängerung der peripheren Alkylketten wird die kubische DG Doppelnetzwerkphase von den  $3D_{hex}$ -Phasen mit korrelierten Säulen ( $P6/mmm$  oder  $R\bar{3}m$ ) verdrängt, bis schließlich für die volumenreichsten Ketten nur noch eine nicht-korrelierte  $Col_{hex}/p6mm$ -Phase beobachtet wird (Abb. 82, rechts).

Eine weitere Verlängerung des polyaromatischen  $\pi$ -Systems führt bei OPE-basierten polyphilen Mesogenen mit zwei linearen Ketten (**G<sub>m</sub>**, Abb. 83) zu Wabenstrukturen mit Dreieck- ( $Col_{hex,\Delta}$  und  $Col_{rec}$ ) und Viereckparkettierungen ( $Col_{rec}$ ,  $Col_{squ}$ ). In diesen kolumnaren LC-Phasen bilden die Glycerole Säulen auf einem hexagonalen, rechtwinkligen oder quadratischen 2D-Gitter und die linearen OPE-Einheiten liegen senkrecht zu den Säulen und verknüpfen diese zu polygonalen Waben, deren inneres durch die lateralen Ketten ausgefüllt ist. Eine Besonderheit der Wabenstrukturen der Verbindungen **G<sub>m</sub>** ist, dass diese nicht nur einen regulär polygonalen, sondern auch nicht regulär polygonale Querschnittsflächen haben können.

Während die Verzerrung der quadratischen Waben durch Neigung der Moleküle in zwei gegenüberliegenden Seiten erfolgt ( $p4mm \rightarrow p2mm$ ), ist die Verzerrung der Dreieckswaben auf die Deformation durch Kettenversteifung zurückzuführen. Dies führte zu neuen LC-Typen mit verzerrten Dreieckswaben ( $c2mm$ ,  $p2mm$ ,  $p2gg$ ).



**Abbildung 83:** Phasensequenz der kolumnaren Wabenstrukturen der Verbindungen **Gm** mit steigendem Kettenvolumen (Temperatur) und mit Kettenverzweigung der Verbindung **H16**. Die Modelle und Elektronendichtekarten zeigen die Querschnitte durch die Wabenstrukturen senkrecht zu den Längsachsen der polaren Kolumnen.

Mit der Modifikation des Kettentyps zu verzweigten Alkylketten (**Hm**, s. Abb. 84) konnte für OPE-Polyphile mit sehr kurzen Ketten eine Wabenstruktur aus Dreiecken ( $Col_{hex,\Delta}$ ) beobachtet werden, welche mit steigender Kettenlänge sich zur Netzwerkphase mit einem  $Pm\bar{3}n$ -Gitter umwandelt (Abb. 84, links). In dieser sind die Molekülbündel über 12- und 14-wertige Knoten zu einem Netzwerk verknüpft. Die Anordnung der multivalenten Knoten, in denen die Glycerole organisiert sind, entspricht hier der A15 Frank-Kasper-Phase. Bei Kettenverlängerung konnten für diese Verbindungsklasse der Übergang zu kubischen Doppelnetzwerkphasen, wie  $Cub/Im\bar{3}m$  (DP = double primitive) und  $Cub/Pn\bar{3}m$  (DD), beobachtet werden (Abb. 84). Neben diesen zeigte sich eine weitere bikontinuierliche kubische Phase mit einem ungewöhnlich großen  $Ia\bar{3}d$ -Gitter ( $Cub/Ia\bar{3}d^{Giant}$ ), welche einen weiteren Typ neuer Netzwerkstrukturen darstellen könnte. Weiterhin wurde eine nicht-kubische Netzwerkphase, welche als eine verzerrte DD-Phase interpretiert werden kann gefunden. Diese Übergangsstruktur mit tetraedrischer Einheitszelle ( $Tet/P4_2/nmm$ ) wurde in dieser Arbeit erstmals für flüssigkristalline Systeme beschrieben (Abb. 84). Somit findet bei Kettenverlängerung ein Übergang von Wabenstrukturen ( $Col_{hex,\Delta}$ ) über hochvalente ( $Pm\bar{3}n \rightarrow Im\bar{3}m$ ) zu niedervalenten ( $Pn\bar{3}m$ ,  $P4_2/nmm$ ) statt.

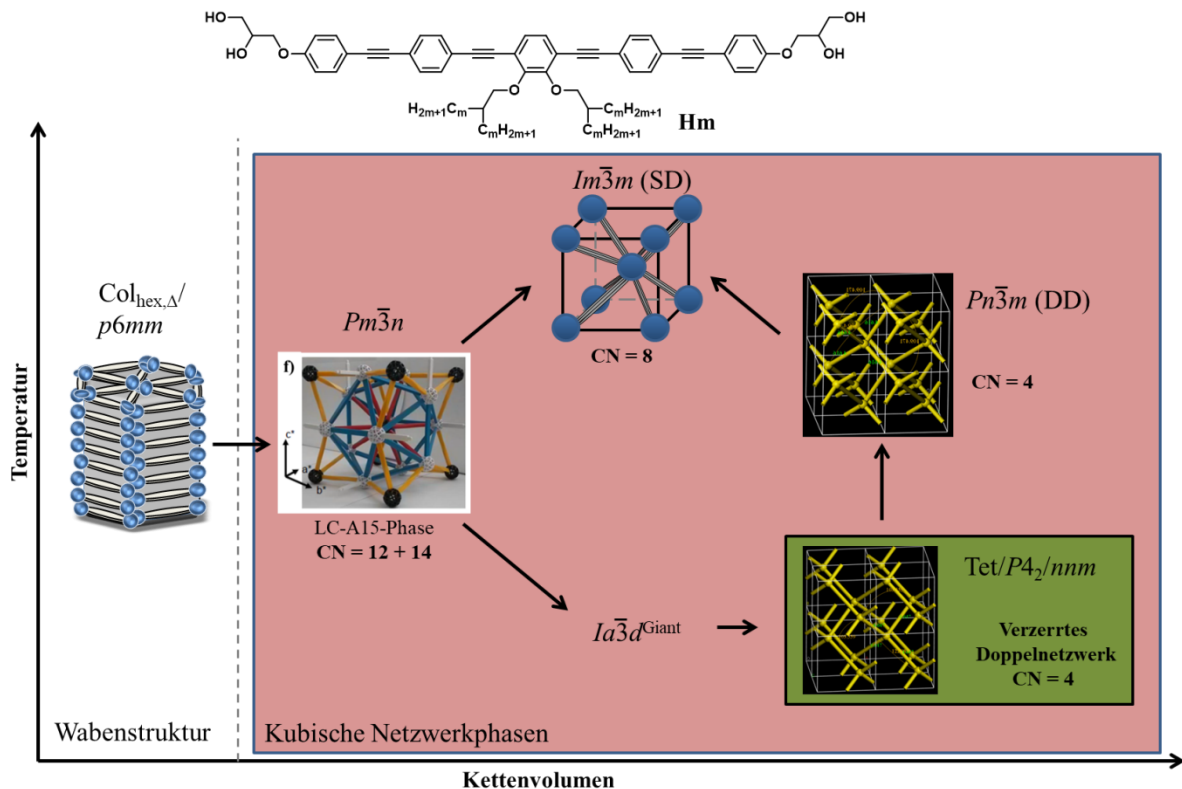


Abbildung 84: Phasensequenz der OPE-Mesogene **Hm** mit steigendem Kettenvolumen (Temperatur).

Die OPE basierte Verbindungsreihe **Im** (Abb. 85) mit zusätzlich angeknüpfte peripheren Ketten zeigte die Phasensequenz  $3D_{\text{hex}} \rightarrow \text{SmA}^+ \rightarrow \text{Col}_{\text{hex},\Delta} \rightarrow \text{Tet}$ . Wobei  $\text{SmA}^+$  und  $3D_{\text{hex}}$  lamellare (smektische) Phasen darstellen in denen die OPE-Einheiten in Schichten parallel zueinander und senkrecht zu den Schichten organisiert sind. Die lateralen Ketten stören diese Schichten und führen somit zu nicht-korrelierte bzw. AA-korrelierte hexagonale Mesh-Phasen (s. Abb. 72d,e) darstellen. Die lamellare Organisation der Moleküle wird also durch die peripheren Ketten begünstigt. Erst bei langen Mittelketten findet man wieder die Dreieckswaben ( $p6mm$ ) und die oben beschriebene tetragonale Netzwerkstruktur ( $\text{Tet}/P4_2/nmm$ ). Darüber hinaus sind viele Mesophasen dieser Reihe noch nicht aufgeklärt. Die Fluorierung der inneren Aromaten (**J<sub>F</sub>m**, Abb. 85) führte zu relativ hohen Schmelzpunkten, was die Aufklärung der Phasenstrukturen der meisten monotropen Phasen erschwerte. Allein für Verbindungen mit sehr langen Ketten konnte die  $\text{Cub}/Pn\bar{3}m$  (DD) Phase beobachtet werden.

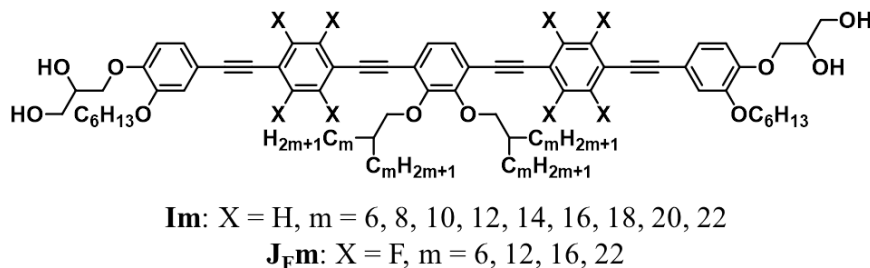


Abbildung 85: Strukturformel der Verbindungsreihe **Im** und **J<sub>F</sub>m**.

Insgesamt wurden 75 neue polyphile Mesogene synthetisiert und untersucht und insgesamt acht neue LC-Phasen gefunden, drei Typen verzerrter Dreieckszylinderphasen ( $c2mm$ ,  $p2mm$ ,  $p2gg$ ), zwei neue nicht-kubische Netzwerkphasen, darunter eine mit drei Netzwerken und

eine, welche verschiedene Valenzen der Knoten in einer Struktur vereint. Desweiteren eine kubische LC-Phase, ( $Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}$ ), diese muss aber noch genauer untersucht werden. Schließlich konnte eine verzerrte DD-Phase ( $Tet/P4_2/nm$ ) und eine neue DD-Phase mit Doppelbündelstruktur als neue netzwerkbasierter LC-Phase identifiziert werden. Lediglich die eigentlich anvisierte „single gyroid“ Phase konnte nicht beobachtet werden. Es scheint das Einzelnetzwerkphasen eine Mindestvalenz von  $CN = 4$  aufweisen müssen um stabil zu sein.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis der molekularen Selbstassemblierung in weicher Materie. Durch die Erarbeitung eines Konzepts, welches gezielt eine Störung der Wasserstoffbrückennetzwerke hervorruft, konnten bevorzugt LC-Netzwerkphasen mit kubischer und nicht-kubischer Symmetrie generiert werden, welche beispielsweise potentielle Anwendungen als photonische Materialien und als Gerüste für die periodische Organisation von Nanopartikeln finden können.



## 8 EXPERIMENTELLER TEIL

### 8.1 Physikalische Charakterisierungsmethoden der LC-Phasen

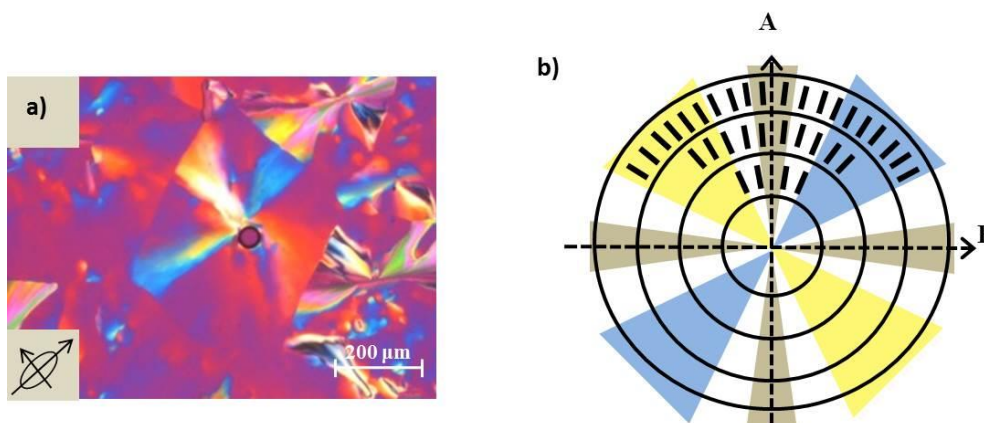
#### 8.1.1 DSC

Die DSC-Messungen wurden an dem Gerät DSC-7 der Firma PERKIN-ELMER, mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min, durchgeführt. Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden, falls nicht anders angegeben der 2. Heiz- bzw. Kühlkurve entnommen.

#### 8.1.2 POM

Für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Polarisationsmikroskop DMRXP der Firma LEICA MICROSYSTEMS und der Heiztisch FP 82 HAT, der Firma METTLER, als Heizquelle und Probenhalter verwendet. Mit Hilfe der Kamera LEICA MC 120 HD wurden die Texturfotos aufgenommen.

Um die Orientierung der Moleküle (z.B. in der  $Col_{hex}$  und  $Col_{squ}$ -Phase) zu bestimmen, wird ein  $\lambda$ -Plättchen eingesetzt. Dieses besteht aus einem optisch anisotropen Material (z.B. Quarz). In einem  $\lambda$ -Plättchen liegen zwei zueinander senkrechte Achsen vor, deren Brechungsindizes voneinander verschieden sind. Jene Achse die durch Einstrahlung von Licht eine schnellere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle zur Folge hat, wird als *schnelle Achse*, die zu dieser orthogonal befindliche Achse als *langsame Achse* bezeichnet. Trifft Licht auf das  $\lambda$ -Plättchen, so benötigt die Welle, die parallel zur schnellen Achse schwingt, weniger Zeit als die, die senkrecht verläuft. Nach Durchlaufen des Plättchens interferieren die zwei Teilstrahlen, durch eine induzierte Phasenverschiebung ( $\lambda$ -Plättchen = Phasenverschiebung um  $2\pi$ ) vom  $\lambda$ -Plättchen<sup>[133]</sup>. Dadurch kommt es zur Gelb- oder Blauverschiebung und gibt Aufschluss über die Orientierung der Säulen und Moleküle in dem Sphärolith.



**Abbildung 86:** a) Sphärolithische Textur (mit  $\lambda$ -Plättchen) einer  $Col_{squ}/p4mm$ -Phase, b) Modell der Organisation der Moleküle und Säulen in Domänen.

In den sphärolithischen Texturen kolumnarer Phasen liegen die Säulen parallel zu der Oberfläche und kreisförmig organisiert mit dem Defekt in der Mitte vor (Abbildung 85b). Somit ist die Ausrichtung der Säulen bekannt. Die Gelb-Blauverschiebung gibt Auskunft über die Orientierung des  $\pi$ -Systems in Bezug auf die Kolumnenachse. Ist das Vorzeichen der Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) positiv, so liegt eine Blauverschiebung von südöstlicher nach nordwestlicher Richtung vor, was bedeutet, dass das aromatische  $\pi$ -System parallel zur Achse der Kolumnen



liegt. Liegt das aromatische  $\pi$ -System senkrecht zur Achse der Kolumnen, kommt es zu einer Blauverschiebung von südwestlicher nach nordöstlicher Richtung und das Vorzeichen der Doppelbrechung ist negativ (Abb. 85a).

### 8.1.3 XRD

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden von Dr. S. Poppe durchgeführt. Die synthetisierten terphenylbasierten Bolapolyphile wurden durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase auf einem Glasträger präpariert und vermessen. Dabei wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.15418 nm benutzt. Dabei hatte die Probe einen Abstand zum Detektor von 9.0 cm (WAXD) bzw. 26.8 cm (SAXD). Die Reflexe wurden mit einem  $2\theta$ -Detektor (Vantec 500, Fa. BRUKER) detektiert.

## 8.2 Synthesen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren aufgereinigt und getrocknet<sup>[134]</sup>.

Die Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 M (Korngröße 0,04 – 0.63 mm, für Säulenchromatographie) der Firma MACHEREY-NAGEL durchgeführt. Zur Überprüfung der Reinheit der Substanzen wurden Dünnschichtchromatographieplatten bestehend aus kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F254, Fa. MERCK) benutzt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe von UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm bzw. 366 nm) oder durch Ansprühen mit einer Lösung von 12.5 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Cer(IV)-sulfat, 30 mL konz. Schwefelsäure in 470 mL Wasser und anschließender Erwärmung. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die nach Säulenchromatographie oder Umkristallisation erhaltenen Mengen.

Zur Prüfung der Reinheit und Identität der hergestellten Substanzen wurde die <sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C-Spektroskopie angewendet. Diese erfolgte an den Geräten VARIAN Gemini 2000 bzw. Unity Inova 500. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 27 °C durchgeführt. Als Standard wurde Trimethylsilan (TMS) verwendet. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Vario El der Firma Elementar durchgeführt.

### 8.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### Malonestersynthese (AAV1)<sup>[95]</sup>

NaH (1 eq. oder 2.5 eq, 60% in Mineralöl) wird in DMF (130 mL/ 0.1 mol NaH) vorgelegt und 30 min mit Argon entgast. Anschließend wird der Dimethylmalonester (1 eq.) bei 0 °C langsam zugetropft und solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Dann wird das Alkylbromid (0.8 eq oder 2.2 eq) portionsweise zugegeben und 8 h bei 80 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung vorsichtig mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und das Produkt dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das

Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: 100% *n*-Hexan [Entfernung Reste Alkylbromid] dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$ ) aufgereinigt.

#### **Krapcho Dealkoxycaronylierung (AAV2)<sup>[96]</sup>**

Der substituierte Malonester (1 eq.), Lithiumchlorid (3 eq.) und Wasser (1 eq.) werden in DMSO (40 mL/ 10 mmol Malonester) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Das Gemisch wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan:  $\text{CHCl}_3$ ; 1:1) aufgereinigt.

#### **Reduktion eines Esters zum Alkohol (AAV3)<sup>[87]</sup>**

$\text{LiAlH}_4$  (3 eq.) wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (abs.) suspendiert. Anschließend wird der in  $\text{Et}_2\text{O}$  (abs.) gelöste Ester (1 eq.) über einen Tropftrichter dazu getropft. Die Lösung wird für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig hydrolysiert und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (50 %ig) gelöst. Der entstandene Alkohol wird dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit 10%-iger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ) aufgereinigt.

#### **Bromierung verzweigter Alkohole (AAV4)<sup>[97]</sup>**

Der Alkohol (1eq.) sowie katalytische Mengen von an Tetrabutylammoniumsulfat und konz. Schwefelsäure werden in 48 %-iger Bromwasserstoffsäure (25 mL/ 10 mmol Alkohol) suspendiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei 100 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Das entstandene Bromid wird dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aus der Reaktionslösung extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan) aufgereinigt

#### **Bromierung langer linearer Alkylalkohole (AAV5)<sup>[84]</sup>**

Der Alkohol (1 eq.) wird in DMF (abs.) vorgelegt und der Kolben mit Aluminiumfolie ummantelt. Triphenylphosphan (1.2 eq.) und NBS (1.2 eq.) werden portionsweise der Suspension zugegeben und für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und das Rohprodukt abfiltriert. Dieses wird säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan) aufgereinigt.

**Silylierung (AAV6)<sup>[99]</sup>**

1,2-Dimethoxybenzol (1 äq) und TMEDA (1.3 äq, abs.) werden in *n*-Hexan (abs., 60 mL/ 0.1 mol *n*-BuLi) vorgelegt und mit Argon 30 min entgast. Anschließend wird bei Raumtemperatur *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 1.2 äq) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 28 h gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt und Trimethylsilylchlorid (1.2 äq) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über 5 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und in *n*-Hexan aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

**Demethylierung (AAV7)<sup>[100]</sup>**

Das geschützte Phenol (1 äq) wird in Dichlormethan (abs.; 150 mL) aufgenommen und auf -60 °C abgekühlt. Anschließend wird Bortribromid (3 äq), welches in Dichlormethan (abs.) aufgenommen wird, zugetropft und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 49:1) gereinigt.

**Williamson-Ethersynthese (AAV8a)<sup>[101]</sup>**

Das Phenol (1 äq), das Alkylbromid (1.2 äq) sowie Kaliumcarbonat (5 äq) werden vorgelegt und in DMF (20 mL/1 mmol Phenol) aufgenommen. Anschließend wird der Reaktionslösung eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle bei einer Temperatur von 80 °C für 6 h erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion, wird die Reaktionslösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Lithiumchlorid-Lösung, Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: 100% *n*-Hexan [Entfernung Reste Alkylbromid] dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

**Williamson-Ethersynthese (AAV8b)<sup>[102]</sup>**

Das Phenol (1 äq) und Kaliumcarbonat (3 äq) werden in DMF (30 mL/ 10 mmol Alkohol) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird das entsprechende *n*-Alkylbromid (1.05 äq) zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt

wird säulenchromatographisch (Eluent: 100% *n*-Hexan [Entfernung Reste Alkylbromid] dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

#### **Acetylierung (AAV9)<sup>[102]</sup>**

Das Phenol (äq) wird in Acetonitril (abs; 100 mL) gelöst und Essigsäureanhydrid (1 äq bei Monoacetylierung und 2 äq bei Vollacetylierung) zugetropft. Die Reaktionslösung wird 6 h unter Rückfluss gerührt und nach Beendigung der Reaktion auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

#### **Deacetylierung (AAV10)<sup>[103]</sup>**

Das Acetat (1 äq) sowie Kaliumhydroxid (5 äq) werden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1, 60 mL/ 10 mmol Acetat) gelöst und über Nacht bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%-iger Salzsäure neutralisiert und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan 1:1) aufgereinigt.

#### **Suzuki-Miyaura-Reaktion (AAV11)<sup>[108]</sup>**

Der Pinacolester (1 äq) und das Halogenaren (1.1 äq) werden in DMF gelöst, Kaliumacetat (3 äq) zugesetzt und die Lösung für 1h entgast. Anschließend wird [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II) dichlorid (3 mol%, ~0.03 äq) als Katalysator dem Reaktionsgemisch zugegeben und für 6 h unter Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Des Weiteren wird die vereinigte organische Phase mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) aufgereinigt.

#### **Sonogashira-Kupplung (AAV12)<sup>[109]</sup>**

Das Halogenaren (1 äq) und ein Acetylen (1.3 äq) werden in Triethylamin (abs.) vorgelegt. Die Reaktionslösung wird 1 h mit Argon entgast. Anschließend wird dem Gemisch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%, ~0.02 äq) als Katalysator und Kupfer(I)-iodid (3 mol%, ~0.02 äq) als co-Katalysator zugegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur (für Aryliodide) und 24 h unter Rückfluss (für Arylbromide) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) aufgereinigt.

Aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Diiodbenzole **15.X**, **19.X** und **22.X**, werden diese mit nur 2 äq. Acetylen umgesetzt (Verhältnis 1:2). Die Einsatzmenge des Katalysatorsystems wird dementsprechend auf 6 mol% (~0.04 äq) erhöht.

**Abspaltung einer TMS-Schutzgruppe (AAV13)<sup>[110]</sup>**

Das TMS-geschützte Acetylen (1 äq) und Kaliumcarbonat (5 äq) werden in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (2:1) suspendiert und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Entschützung wird die Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Die vereinigte organische Phase wird mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ) aufereinigt.

**Suzuki-Kupplung (AAV14)<sup>[111]</sup>**

Das Dihalogenaren (1 äq) und eine Boronsäure (2.3 äq) werden in einem THF/ $\text{NaHCO}_3$ -Gemisch (2:1, 80 mL/ 1 mmol Dihalogenaren) vorgelegt. Die Reaktionslösung wird 1 h mit Argon entgast. Anschließend wird dem Gemisch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%, ~0.03 äq) als Katalysator zugegeben. Die Reaktionslösung wird unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Chloroform aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent:  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt.

**Deacetalisierung (AAV15)<sup>[112]</sup>**

Das Acetonid (1 äq) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol (1:1) gelöst und PPTS (kat. Menge) hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Entschützung wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9:1), sowie aus einer Mischung von Tetrahydrofuran und Methanol umkristallisiert.

**8.3 Chemikalien**

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Malonsäuredimthylester ( <i>VEB</i> )	Butylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Pentylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Hexylbromid ( <i>Merck</i> )
Heptylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Octylbromid ( <i>Merck</i> )
Decylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Dodecylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Tetradecylbromid ( <i>Aldrich</i> )	Hexadecylbromid ( <i>Merck</i> )
Octadecylbromid ( <i>Merck</i> )	Eicosylbromid ( <i>Aldrich</i> )
Docosylbromid ( <i>ABCR</i> )	Triacontan-1-ol ( <i>Phygenera</i> )
Dotriacontan-1-ol ( <i>Terppon</i> )	Lithiumchlorid ( <i>Aldrich</i> )
Natriumhydrid (60% in Mineralöl) ( <i>Aldrich</i> )	Lithiumaluminiumhydrid ( <i>Aldrich</i> )
Bromwasserstoffsäure 48% ( <i>Aldrich</i> )	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat ( <i>Aldrich</i> )
Triphenylphosphan ( <i>Aldrich</i> )	Imidazol ( <i>Ferak Berlin</i> )
Iod ( <i>Aldrich</i> )	5- <i>n</i> -Hexyn-1-ol ( <i>TCI</i> )
2,3-Dihydro-4 <i>H</i> -pyran ( <i>Aldrich</i> )	<i>N</i> -Bromsuccinimid ( <i>ABCR</i> )

1,2-Dimethoxybenzol ( <i>Aldrich</i> )	TMEDA ( <i>Aldrich</i> )
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan) ( <i>Aldrich</i> )	Trimethylsilylchlorid ( <i>TCI</i> )
Iodchlorid ( <i>Aldrich</i> )	Bortribromid ( <i>ACROS</i> )
2,5-Dimethoxybenzol ( <i>Aldrich</i> )	Periodsäure
Tetrabutylammoniumiodid ( <i>Aldrich</i> )	Essigsäureanhydrid
2,3-Isopropylidenglycerol ( <i>Aldrich</i> )	Tosylchlorid ( <i>Aldrich</i> )
4-Bromphenol ( <i>Aldrich</i> )	5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd ( <i>Aldrich</i> )
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure ( <i>Aldrich</i> )	Ammoniak (2M in Methanol) ( <i>Fisher</i> )
Ethylbromid ( <i>VEB</i> )	Borsäuretrimethylester ( <i>Merck</i> )
Bis(pinacolato)diboron ( <i>ABCR</i> )	Trimethylsilylacetylen ( <i>ABCR</i> )
1,4-Dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzol ( <i>Aldrich</i> )	Kupfer(I)-iodid ( <i>Aldrich</i> )
[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) ( <i>Sigma-Aldrich</i> )	PPTS ( <i>Aldrich</i> )
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( <i>TCI</i> )	

Folgende Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden:

2-Decylmalonsäuredimethylester

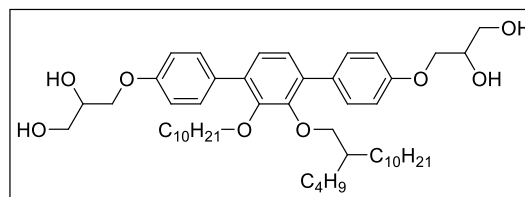


## 8.4 Analytische Daten der polycatenaren Bolopolyphile

### 8.4.1 Tri- und tetracatenare *p*-Terphenyle Am/n/o und B32/10

#### 2'-Decyloxy-3'-(2-hexyldodecyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **A10/4/10**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 2'-(Decyloxy)-3'-(2-hexyldodecyloxy)-4,4''-bis  
[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.1** 350 mg, 0.40 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 230 mg (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>8</sub>, M = 807.15 g/mol

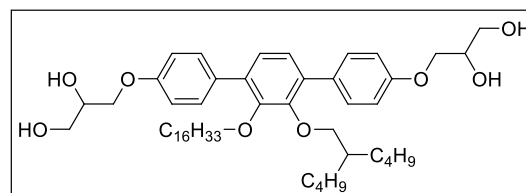
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83-7.73 (m, 4H, ArH), 7.31 (s, 2H, ArH), 7.29-7.23 (m, 4H, ArH), 6.88 (bs, 2H, OH), 6.48 (bs, 2H, OH), 4.66-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.53-4.45 (m, 2H, CH), 4.30-4.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.69 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.55-1.02 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.01, 158.99, 151.17, 150.86, 131.09, 131.07, 130.87, 130.78, 125.74, 125.50, 114.55, 114.51 (C<sub>ar</sub>), 76.60, 73.69 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.80, 70.78, 64.25, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.23 (CH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.90, 31.14, 30.46, 30.23, 29.83, 29.76, 29.71, 29.65, 29.58, 29.42, 29.37, 29.19, 27.11, 26.22, 23.19, 22.71, (CH<sub>2</sub>), 14.11, 14.04 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>8</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 73.58%, H 9.76%, gef. 73.56 C%, H 9.74%

#### 2'-Hexadecyloxy-3'-(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl **A16/4/4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis  
[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.2** 120 mg, 0.14 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

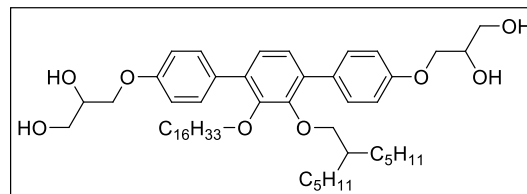
Ausbeute: 74 mg (65% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>O<sub>8</sub>, M = 807.15 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83-7.70 (m, 4H, ArH), 7.31 (s, 2H, ArH), 7.28-7.21 (m, 4H, ArH), 6.88 (bs, 2H, OH), 6.47 (bs, 2H, OH), 4.66-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.52-4.44 (m, 2H, CH), 4.31-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.63 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.49-1.01 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.80 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.01, 158.98, 151.15, 150.86, 131.07, 131.02, 130.86, 130.77, 125.72, 125.49, 114.56, 114.49 (C<sub>ar</sub>), 76.53, 73.68 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.79, 70.78, 64.24, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.18 (CH<sub>2</sub>CH), 31.88, 31.12, 29.77, 29.71, 29.57, 29.20, 26.21, 23.19, 22.70, (CH<sub>2</sub>), 14.12, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub>: C 74.40%, H 9.74%, gef. 74.17 C%, H 9.70%

2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-pentylheptyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl A16/5/5Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-pentylheptyloxy)-4,4''-bis<br>[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl | <b>35.3</b> | 400 mg, 0.44 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

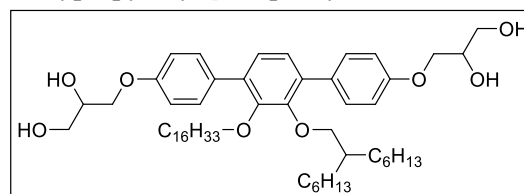
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 217 mg (59% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>, M = 835.20 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.82-7.72 (m, 4H, ArH), 7.31 (s, 2H, ArH), 7.29-7.23 (m, 4H, ArH), 6.88 (bs, 2H, OH), 6.48 (bs, 2H, OH), 4.66-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.52-4.44 (m, 2H, CH), 4.33-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.66 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.51-1.05 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.02, 158.99, 151.15, 150.85, 131.05, 131.03, 130.86, 130.78, 125.73, 125.48, 114.56, 114.47 (C<sub>ar</sub>), 76.54, 73.68 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.79, 70.77, 64.24, 64.19 (OCH<sub>2</sub>), 39.19 (CH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.13, 29.78, 29.73, 29.55, 29.24, 26.22, 23.17, 22.72, (CH<sub>2</sub>), 14.13, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>: C 74.78%, H 9.90%, gef. 74.95 C%, H 10.01%2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl A16/6/6Die Darstellung erfolgte nach **AVV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-<br>bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl | <b>35.4</b> | 370 mg, 0.39 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

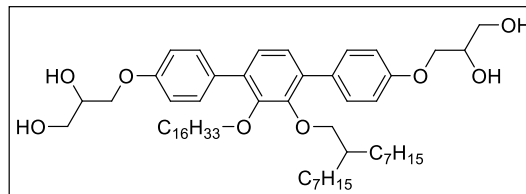
Ausbeute: 266 mg (79% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>86</sub>O<sub>8</sub>, M = 863.26 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.82-7.73 (m, 4H, ArH), 7.31 (s, 2H, ArH), 7.29-7.23 (m, 4H, ArH), 6.88 (d <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, 2H, OH), 6.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OH), 4.66-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.53-4.44 (m, 2H, CH), 4.30-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.67 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.54-1.04 (m, 46H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.01, 158.99, 151.18, 150.86, 131.07, 131.04, 130.86, 130.78, 125.74, 125.48, 114.56, 114.51 (C<sub>ar</sub>), 76.60, 73.70 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.80, 70.78, 64.26, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 39.25 (CH<sub>2</sub>CH), 31.97, 31.88, 31.46, 30.48, 29.85, 29.77, 29.69, 29.61, 29.37, 27.03, 26.24, 22.77, 22.70, (CH<sub>2</sub>), 14.10, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>54</sub>H<sub>86</sub>O<sub>8</sub>: C 75.13%, H 10.04%, gef. 75.09 C%, H 10.24%

2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-heptylnonyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl A16/7/7Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- 1) 2'-(Hexadecyloxy)-3'-(2-heptylnonyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.5** 150 mg, 0.15 mmol  
 2) PPTS kat. Menge  
 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

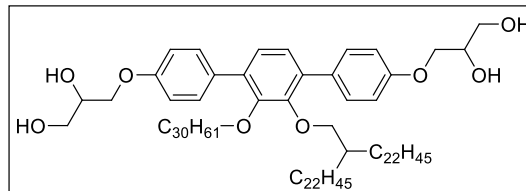
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 110 mg (80% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>, M = 891.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.84-7.73 (m, 4H, ArH), 7.32 (s, 2H, ArH), 7.30-7.22 (m, 4H, ArH), 6.88 (bs, 2H, OH), 6.47 (bs, 2H, OH), 4.66-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.53-4.45 (m, 2H, CH), 4.30-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81-1.70 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.55-1.05 (m, 50H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.80 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.01, 158.99, 151.19, 150.87, 131.07, 131.05, 130.87, 130.78, 125.75, 125.48, 114.56, 114.52 (C<sub>ar</sub>), 76.60, 73.70 (OCH<sub>2</sub>), 71.31, 71.29 (OCH), 70.81, 70.78, 64.26, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 39.25 (CH<sub>2</sub>CH), 31.97, 31.46, 30.50, 30.16, 29.79, 29.47, 27.09, 26.25, 22.76, 22.70, (CH<sub>2</sub>), 14.09, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>: C 75.46%, H 10.18%, gef. 75.22 C%, H 10.22%2'-(Triacontyloxy)-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenylA30/22/22Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- 1) 2'-(Triacontyloxy)-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.6** 300 mg, 0.19 mmol  
 2) PPTS kat. Menge  
 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 126 mg (44% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>100</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub>, M = 1508.48 g/mol

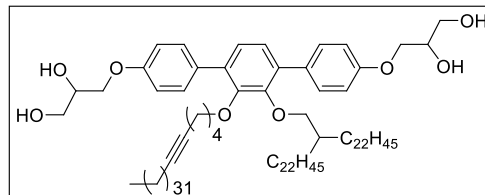
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.84-7.75 (m, 4H, ArH), 7.32 (s, 2H, ArH), 7.31-7.22 (m, 4H, ArH), 6.87 (bs, 2H, OH), 6.47 (bs, 2H, OH), 4.67-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.54-4.44 (m, 2H, CH), 4.32-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.86-1.72 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.58-1.03 (m, 138H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.81 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 159.01, 158.99, 151.18, 150.87, 131.09, 131.06, 130.87, 130.77, 125.75, 125.46, 114.56, 114.53 (C<sub>ar</sub>), 76.60, 73.70 (OCH<sub>2</sub>), 71.32, 71.29 (OCH), 70.81, 70.78, 64.26, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 39.25 (CH<sub>2</sub>CH), 31.97, 31.46, 30.46, 30.23, 30.14, 29.83, 29.47, 29.22, 27.11, 26.25, 22.76, 22.78, (CH<sub>2</sub>), 14.10, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>100</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 79.15%, H 11.89%, gef. 79.13 C%, H 12.23%

2'-(5-octatriacontynyloxy)-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl  
**A38/22/22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 2'-(5-octatriacontynyloxy)-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **35.7** 230 mg, 0.14 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 138 mg (61% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>108</sub>H<sub>190</sub>O<sub>8</sub>, M = 1616.66 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.79-7.73 (m, 4H, ArH), 7.30 (s, 2H, ArH), 7.28-7.21 (m, 4H, ArH), 6.86 (bs, 2H, OH), 6.46 (bs, 2H, OH), 4.65-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.53-4.43 (m, 2H, CH), 4.29-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.21 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 1H, CH), 1.68-1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.07 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.80 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

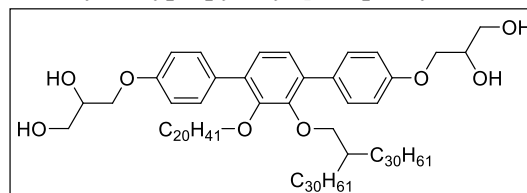
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.64, 150.31, 139.73, 139.64, 134.56, 133.48, 128.32, 127.56, 127.32, 120.17, 115.71, 113.97 (C<sub>ar</sub>), 81.14, 80.35 (C≡C), 77.26, 76.72 (O-CH<sub>2</sub>), 72.50, 71.52 (O-CH), 71.14, 69.44, 64.58, 64.39 (O-CH<sub>2</sub>), 39.59 (CH<sub>2</sub>-CH), 32.11, 29.97, 29.88, 29.84, 29.56, 29.55, 29.44, 29.20, 29.09, 26.20, 22.88, 19.09, 18.86, (CH<sub>2</sub>), 14.99, 14.83 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>108</sub>H<sub>190</sub>O<sub>8</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 79.79%, H 11.84%, gef. C 79.74%, H 12.22%

2'-Eicosyloxy-3'-(2-triacontyldotriacontyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl

**A20/30/30**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 2'-(Eicosyloxy)-3'-(2-triacontyldotriacontyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **35.8** 130 mg, 0.08 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus MeOH/THF

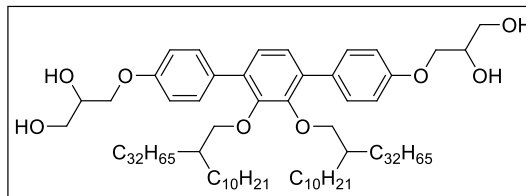
Ausbeute: 46 mg (36% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>106</sub>H<sub>190</sub>O<sub>8</sub>, M = 1592.64 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.84-7.77 (m, 4H, ArH), 7.33 (s, 2H, ArH), 7.31-7.24 (m, 4H, ArH), 6.88 (bs, 2H, OH), 6.48 (bs, 2H, OH), 4.67-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.55-4.46 (m, 2H, CH), 4.31-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.74 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.57-1.09 (m, 150H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.83 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.03, 158.98, 151.19, 150.88, 131.09, 131.05, 130.87, 130.78, 125.74, 125.46, 114.56, 114.53 (C<sub>ar</sub>), 76.60, 73.70 (OCH<sub>2</sub>), 71.32, 71.29 (OCH), 70.81, 70.78, 64.25, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 39.25 (CH<sub>2</sub>CH), 31.96, 31.46, 30.46, 30.19, 30.03, 29.81, 29.47, 29.22, 27.09, 26.23, 22.76, 22.72, (CH<sub>2</sub>), 14.11, 14.04 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>106</sub>H<sub>190</sub>O<sub>8</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 79.04%, H 12.02%, gef. 78.74 C%, H 12.18%

2',3'-Bis(2-dodecyltetracontyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl B32/10Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

214 mg, 0.12 mmol

kat. Menge

60 mL

Ansatz:

1) 2',3'-Bis(2-dodecyltetracontyloxy)-4,4''-

bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl **35.9**

2) PPTS

3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

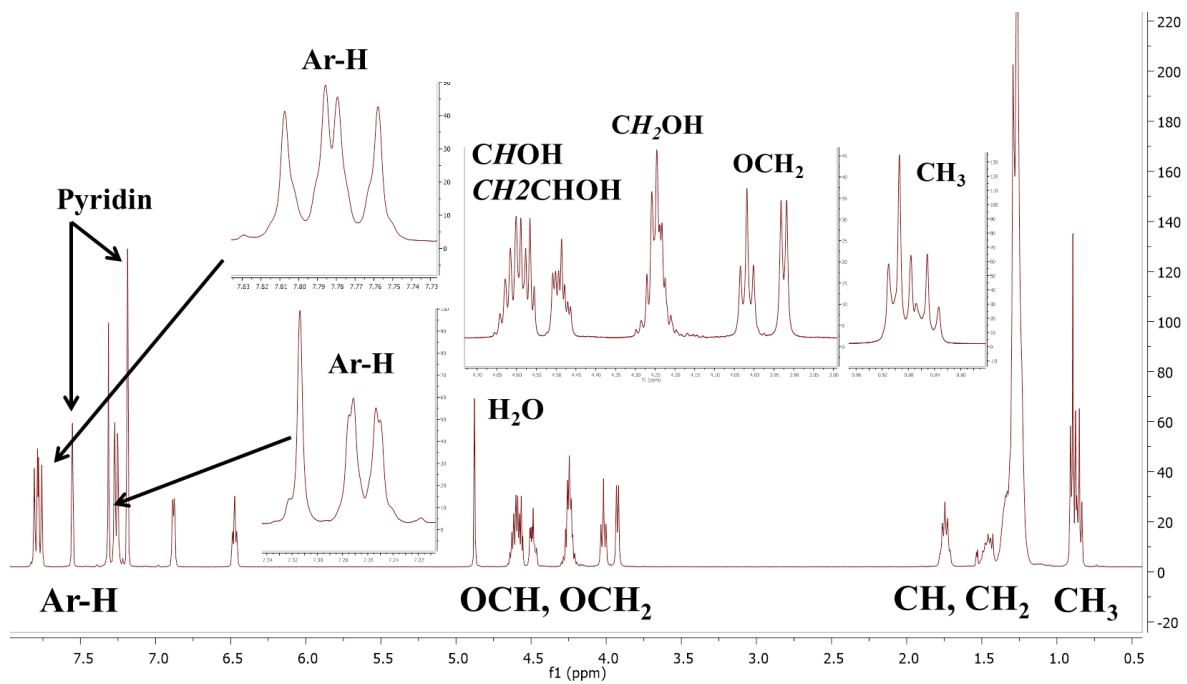
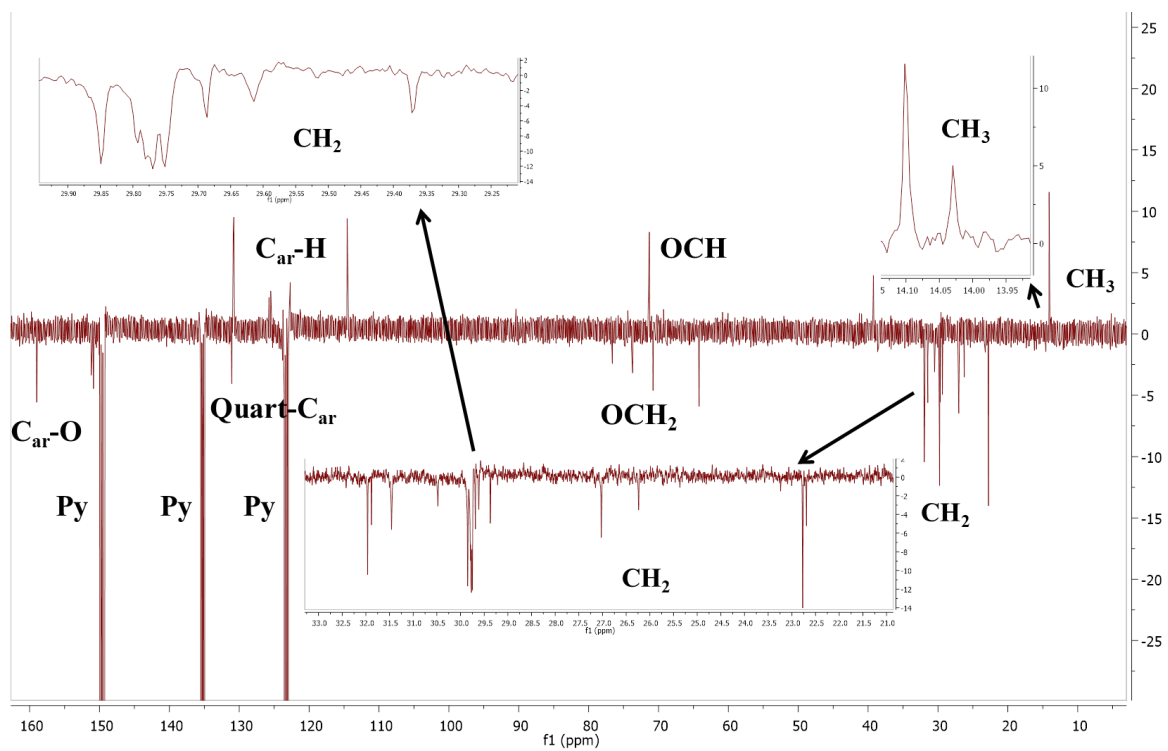
Ausbeute: 86 mg (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>112</sub>H<sub>202</sub>O<sub>8</sub>, M = 1676.80 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 7.30 (s, 2H, ArH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 4.63-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.51-4.46 (m, 2H, CH), 4.28-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.88-1.80 (m, 2H, CH), 1.56-1.16 (m, 160H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.81 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 158.98, 151.12, 131.11, 130.91, 125.62, 114.51 (C<sub>ar</sub>), 77.08 (OCH<sub>2</sub>), 71.27 (OCH), 70.79, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 39.20 (CH<sub>2</sub>CH), 31.95, 31.88, 31.41, 30.28, 29.90, 29.87, 29.83, 29.81, 29.75, 29.67, 29.46, 29.36, 27.11, 22.74, 22.69 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.02 (CH<sub>3</sub>).

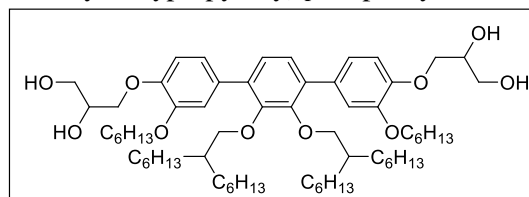
EA: ber. für C<sub>112</sub>H<sub>202</sub>O<sub>8</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 79.37%, H 12.13%, gef. 79.57 C%, H 12.25%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 87:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung A16/6 (400 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).Abbildung 88: APT-Spektrum von der Verbindung A16/6 (101 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).



8.4.2 Hexacatenare *p*-Terphenyle Cm2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl C6

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-<br>4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl <b>36.1</b> | 290 mg, 0.26 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 132 mg (49% d.Th.), farbloser Feststoff

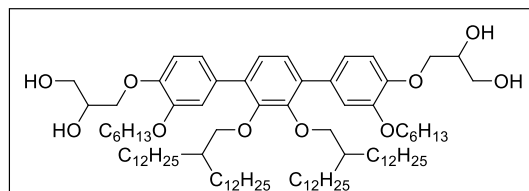
Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>106</sub>O<sub>10</sub>, M = 1035.52 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.56 (m, 2H, ArH, wird vom Pyridin-Signal verdeckt), 7.39 (s, 2H, ArH), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.66-4.51 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2H, CH), 4.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH), 4.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.75 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.53-1.40 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.12 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 151.16, 149.18, 149.12, 135.84, 132.00, 125.74, 122.32, 116.02, 114.30 (C<sub>ar</sub>), 77.18, 72.06 (OCH<sub>2</sub>), 71.25 (OCH), 69.26, 64.46 (OCH<sub>2</sub>), 39.29 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.99, 31.55, 31.42, 29.89, 29.56, 27.07, 25.82, 22.77, 22.59 (CH<sub>2</sub>), 14.08, 13.90 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>64</sub>H<sub>106</sub>O<sub>10</sub>: C 74.23%, H 10.32%, gef. C 74.04%, H 10.58%2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl C12

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 4,4''-1) 2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-<br>bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]- <i>p</i> -terphenyl <b>36.2</b> | 310 mg, 0.21 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 211 mg (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>, M = 1372.16 g/mol

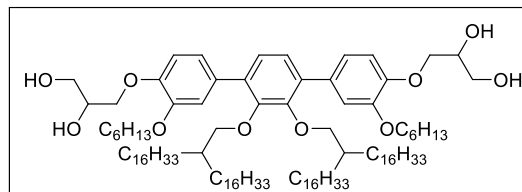
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.56 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.41-7.37 (m, 4H, ArH), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.67-4.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 4.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 2H, CH), 4.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, CH), 4.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.92-1.78 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.59-1.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.12 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.80 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 151.18, 149.21, 149.14, 135.84, 132.03, 125.67, 122.33, 116.06, 114.37 (C<sub>ar</sub>), 77.23, 72.09 (OCH<sub>2</sub>), 71.26 (OCH), 69.30, 64.46 (OCH<sub>2</sub>), 39.33 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.61, 31.46, 30.32, 29.93, 29.91, 29.89, 29.85, 29.76, 29.63, 29.42, 27.19, 25.87, 22.70, 22.63 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.94 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>88</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>: C 77.03%, H 11.31%, gef. C 76.91%, H 11.56%

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C16

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl <b>36.3</b> | 320 mg, 0.19 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 207 mg (68% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>104</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1596.58 g/mol

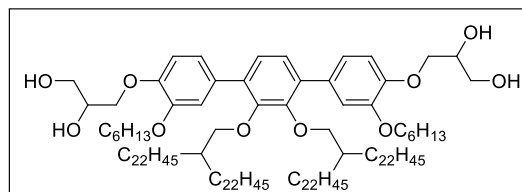
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.59 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.44-7.39 (m, 4H, ArH), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.70-4.55 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 4.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 2H, CH), 4.28 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, CH), 4.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.96-1.80 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.63-1.46 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.10 (m, 124H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 151.21, 149.24, 149.17, 135.87, 132.05, 125.80, 122.36, 116.09, 114.39 (C<sub>ar</sub>), 77.26, 72.12 (OCH<sub>2</sub>), 71.27 (OCH), 69.33, 64.48 (OCH<sub>2</sub>), 39.35 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.64, 31.49, 30.05, 29.96, 29.92, 29.89, 29.86, 29.83, 29.80, 29.73, 29.67, 29.41, 27.22, 25.90, 22.72, 22.67 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 13.98 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>104</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>: C 78.24%, H 11.74%, gef. C 77.94%, H 11.97%

2',3'-Bis(2-docosyltetracosyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl C22

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2',3'-Bis(2-docosyltetracosyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl <b>36.4</b> | 220 mg, 0.11 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

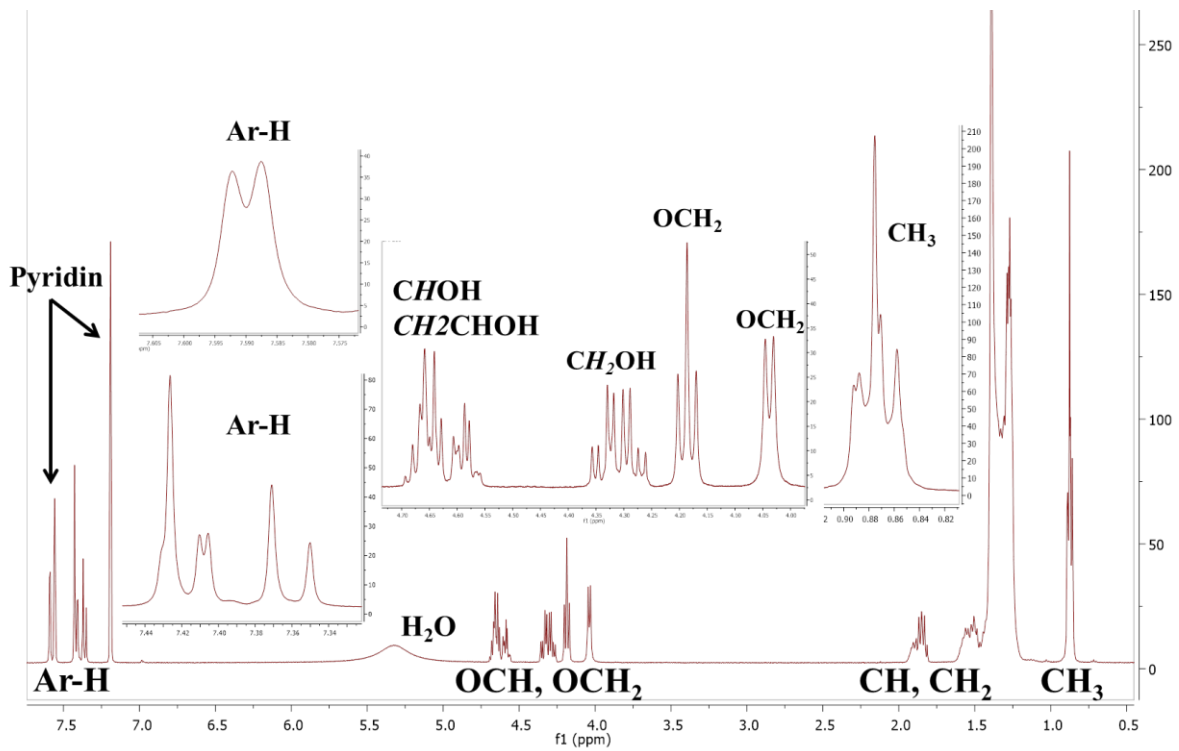
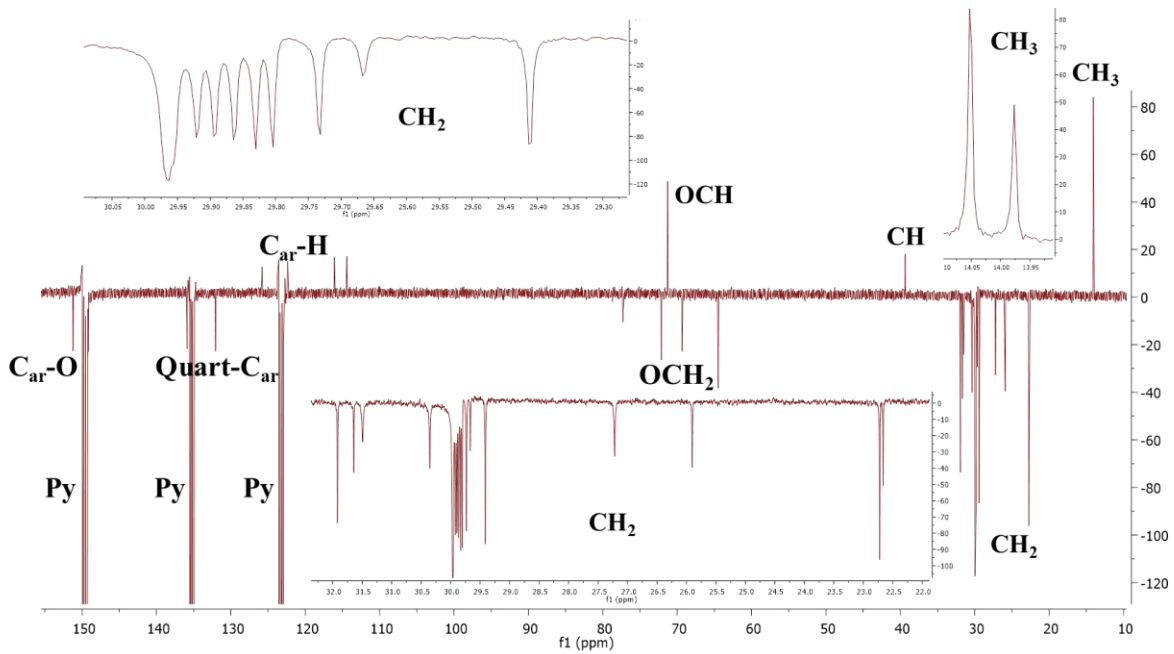
Ausbeute: 163 mg (77% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>128</sub>H<sub>234</sub>O<sub>10</sub>, M = 1933.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.59 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.44-7.41 (m, 4H, ArH), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, ArH), 4.71-4.55 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 4.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 2H, CH), 4.28 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, CH), 4.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.99-1.79 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.66-1.46 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.10 (m, 172H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.80 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 151.21, 149.23, 149.18, 135.87, 132.03, 125.81, 122.36, 116.09, 114.37 (C<sub>ar</sub>), 77.25, 72.14 (OCH<sub>2</sub>), 71.27 (OCH), 69.35, 64.46 (OCH<sub>2</sub>), 39.35 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.64, 31.49, 30.05, 29.96, 29.92, 29.89, 29.87, 29.86, 29.83, 29.80, 29.78, 29.73, 29.67, 29.41, 27.22, 25.90, 22.75, 22.68 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.97 (CH<sub>3</sub>).

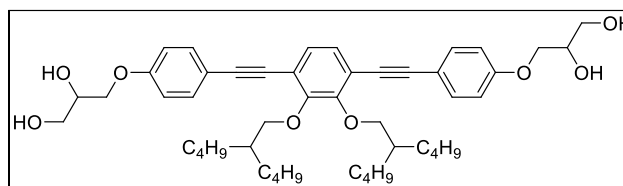
EA: ber. für C<sub>128</sub>H<sub>234</sub>O<sub>10</sub>: C 79.52%, H 12.20%, gef. C 79.18%, H 12.67%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 89:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung C16 (400 MHz, Pyridin- $d_5$ ).Abbildung 90: APT-Spektrum von der Verbindung C16 (101 MHz, Pyridin- $d_5$ ).

### 8.4.3 Tetra- und Hexacatenare Bistolane Dm, En/m und Fn

#### 1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)benzol **D4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)benzol <b>37.1</b> | 179 mg, 0.21 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 72 mg (44% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub>, M = 771.03 g/mol

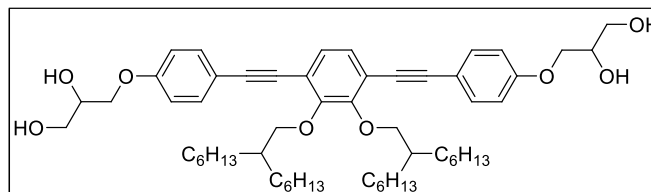
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 7.39 (s, 2H, ArH), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.59 - 4.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH), 4.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.22 - 4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.07 - 1.98 (m, 2H, CH), 1.81-1.71 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.60-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 - 1.28 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.06, 154.09, 133.26, 128.02, 119.55, 115.38, 115.20 (C<sub>ar</sub>), 95.59, 85.29 (C≡C), 77.57 (OCH<sub>2</sub>), 71.13 (OCH), 70.90, 64.04 (OCH<sub>2</sub>), 39.44 (CH<sub>2</sub>CH), 31.22, 29.39, 23.22 (CH<sub>2</sub>), 14.09 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 73.06%, H 8.69%, gef. C 73.13%, H 8.41%

#### 1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **D6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>37.2</b> | 168 mg, 0.17 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

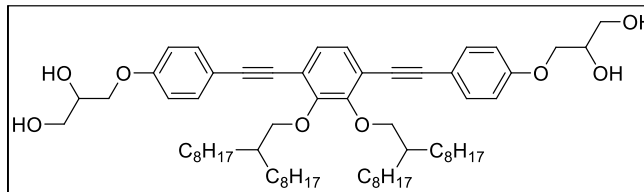
Ausbeute: 82 mg (53% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>, M = 883.25 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.39 (s, 2H, ArH), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.50 (bs, 2H, OH), 4.59 - 4.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH), 4.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.24 - 4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.13 - 2.03 (m, 2H, CH), 1.86-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.40 - 1.15 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.06, 154.12, 133.28, 128.03, 119.57, 115.41, 115.19 (C<sub>ar</sub>), 95.61, 85.30 (C≡C), 77.59 (OCH<sub>2</sub>), 71.12 (OCH), 70.90, 64.05 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (CH<sub>2</sub>CH), 31.98, 31.61, 29.95, 27.26, 22.78 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 75.38%, H 9.38%, gef. C 75.37%, H 9.57%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol D8Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4ylmethoxy)phenylethynyl]-<br>2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>37.3</b> | 195 mg, 0.18 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

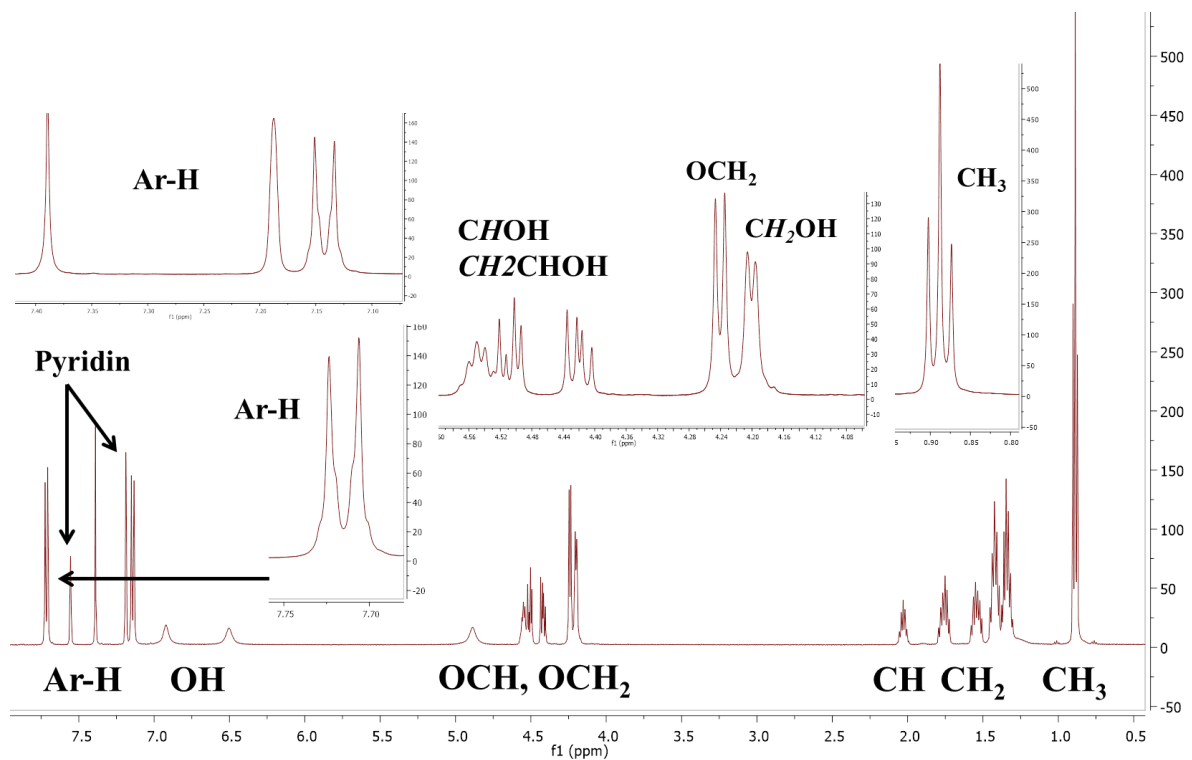
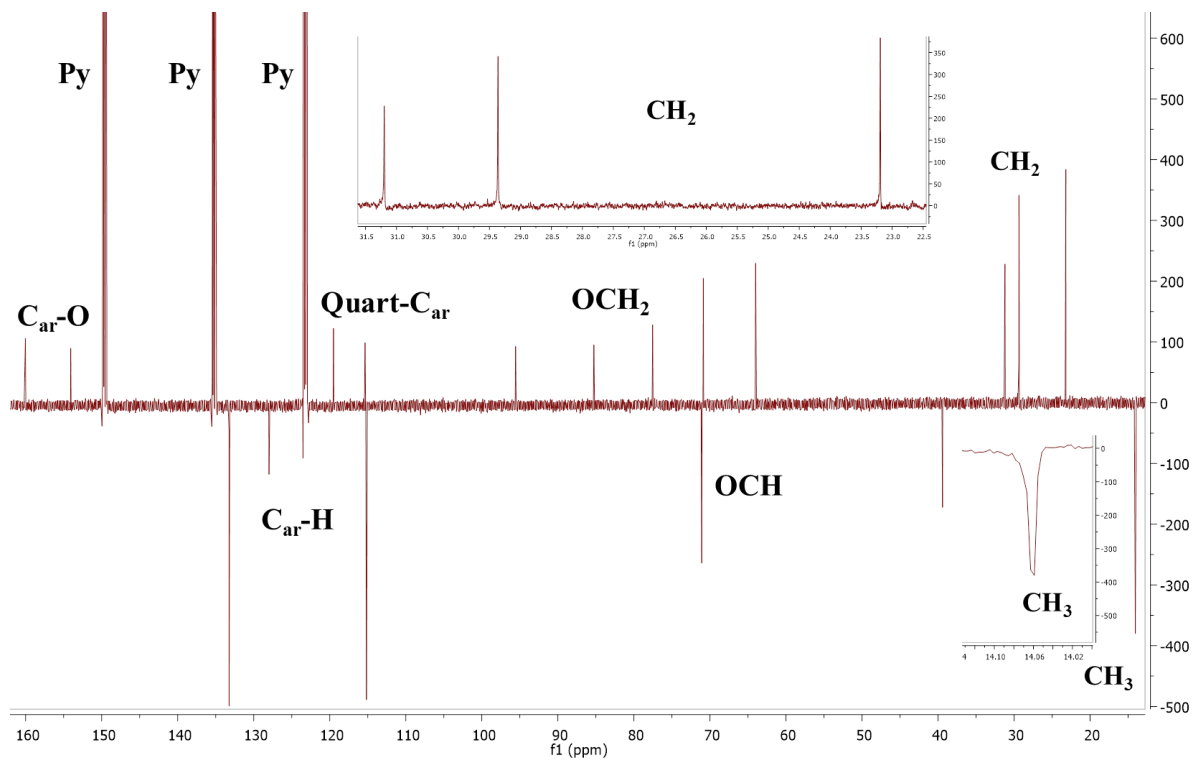
Ausbeute: 87 mg (48% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>64</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub>, M = 995.46 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.50 (bs, 2H, OH), 4.59 - 4.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH), 4.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.25 - 4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.16 - 2.06 (m, 2H, CH), 1.90-1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.47 (m, 8H CH<sub>2</sub>) 1.44 - 1.17 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.06, 154.11, 133.29, 128.05, 119.57, 115.42, 115.19 (C<sub>ar</sub>), 95.62, 85.33 (C≡C), 77.61 (OCH<sub>2</sub>), 71.13 (OCH), 70.90, 64.07 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (CH<sub>2</sub>CH), 31.95, 31.63, 30.32, 29.81, 29.48, 27.34, 22.74 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

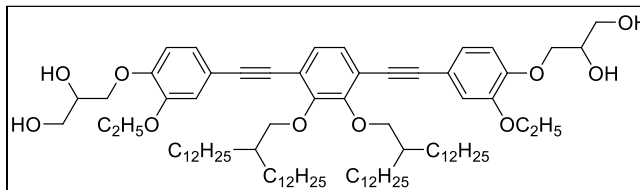
EA: ber. für C<sub>64</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 75.85%, H 9.95%, gef. C 76.01%, H 9.75%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 91:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **D4** (500 MHz, Pyridin- $d_5$ ).Abbildung 92: APT-Spektrum von der Verbindung **D4** (126 MHz, Pyridin- $d_5$ ).



1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol  
**E2/12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>39.1</b> | 280 mg, 0.20 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 90 mg (38% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub>, M = 1307.99 g/mol

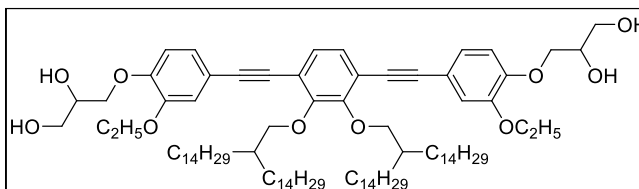
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.46-7.43 (m, 4H, ArH), 7.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.24-2.13 (m, 2H, CH), 1.97-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.53 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.17 (m, 78H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.41, 150.88, 128.31, 125.59, 119.82, 117.11, 115.97, 114.17 (C<sub>ar</sub>), 96.24, 85.32 (C≡C), 77.90, 72.06 (OCH<sub>2</sub>), 71.33 (OCH), 64.89, 64.50 (OCH<sub>2</sub>), 39.81 (OCH<sub>2</sub>CH), 32.17, 31.90, 30.61, 30.15, 30.11, 30.08, 30.00, 29.68, 27.61, 22.97 (CH<sub>2</sub>), 15.00, 14.30 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 76.09%, H 10.64%, gef. C 76.19%, H 10.55%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-benzol  
**E2/14**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>39.2</b> | 194 mg, 0.13 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 101 mg (55% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>, M = 1420.20 g/mol

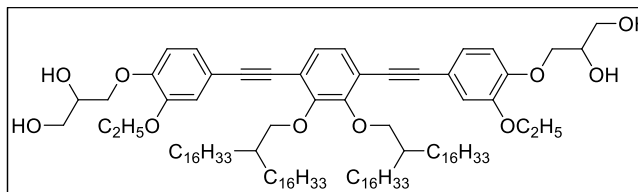
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47-7.43 (m, 4H, ArH), 7.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.23-2.12 (m, 2H, CH), 1.96-1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.53 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.17 (m, 94H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.65, 128.31, 125.36, 119.59, 116.90, 115.74, 113.95 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.67, 71.83 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 64.66, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.93, 30.67, 30.37, 29.92, 29.89, 29.86, 29.85, 29.83, 29.75, 29.42, 27.38, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.77, 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 76.83%, H 10.93%, gef. C 76.50%, H 10.90%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-benzol E2/16

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>39.3</b> | 265 mg, 16 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge      |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 171 mg (68% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>100</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub>, M = 1532.41 g/mol

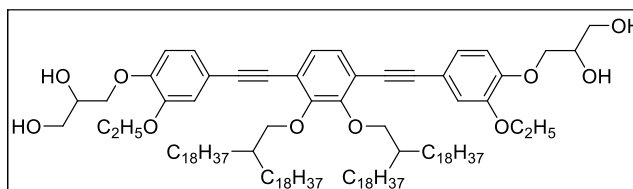
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48-7.43 (m, 4H, ArH), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.23-2.13 (m, 2H, CH), 1.96-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.17 (m, 110H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.65, 128.07, 125.36, 119.59, 116.90, 115.74, 113.95 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.68, 71.83 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 64.66, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 30.67, 30.37, 29.94, 29.92, 29.90, 29.87, 29.85, 29.83, 29.74, 29.42, 27.38, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.78, 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>100</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 77.47%, H 11.18%, gef. C 77.28%, H 11.18%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol E2/18

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>39.4</b> | 230 mg, 0.13 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 129 mg (59% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1644.63 g/mol

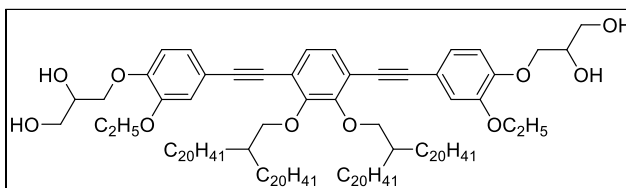
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48-7.44 (m, 4H, ArH), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.29-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.22-2.14 (m, 2H, CH), 1.96-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.55 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.19 (m, 126H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.66, 128.08, 125.34, 119.59, 116.90, 115.74, 113.95 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.68, 71.83 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 64.66, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.91, 30.67, 30.37, 29.93, 29.88, 29.85, 29.80, 29.79, 29.72, 29.40, 27.38, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.78, 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 78.02%, H 11.40%, gef. C 77.94%, H 11.56%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol  
**E2/20**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol | <b>39.5</b> | 240 mg, 0.13 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 165 mg (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub>, M = 1756.84 g/mol

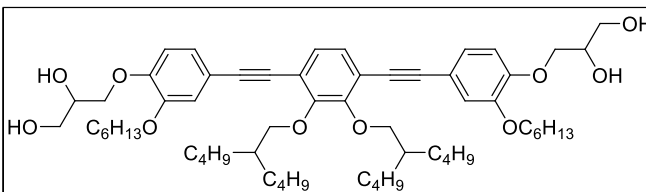
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48-7.43 (m, 4H, ArH), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.29-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.23-2.13 (m, 2H, CH), 1.96-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.16 (m, 142H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.66, 128.08, 125.36, 119.59, 116.91, 115.75, 113.96 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.68, 71.83 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 64.66, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.67, 30.37, 29.93, 29.89, 29.87, 29.86, 29.84, 29.83, 29.80, 29.78, 29.72, 29.40, 27.38, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.78, 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 78.90%, H 11.59%, gef. 78.90%, H 11.78%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)benzol  
**E6/4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)benzol | <b>40.1</b> | 256 mg, 0.24 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

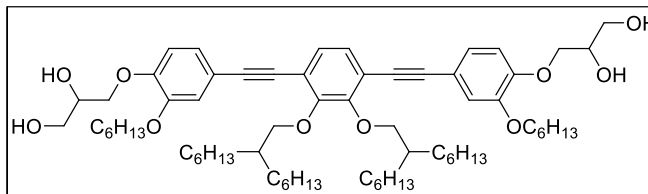
Ausbeute: 90 mg (38% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>90</sub>O<sub>10</sub>, M = 971.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47-7.40 (m, 6H, ArH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 6.83 (bs, 2H, OH), 6.41 (bs, 2H, OH), 4.63-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.27-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.13-2.01 (m, 2H, CH), 1.85-1.70 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.14 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.17, 150.66, 128.04, 125.29, 119.57, 116.91, 115.77, 114.11 (C<sub>ar</sub>), 95.98, 85.07 (C≡C), 77.62, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.22, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.45 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.46, 31.25, 29.42, 29.33, 25.73, 23.25, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 14.11, 13.90 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>60</sub>H<sub>90</sub>O<sub>10</sub>: C 72.84%, H 9.37%, gef. C 72.96%, H 8.99%

**1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloxy)benzol E6/6**Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |             |                   |
|---|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloxy)benzol | <b>40.2</b> | 150 mg, 0.13 mmol |
| 2) PPTS   |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

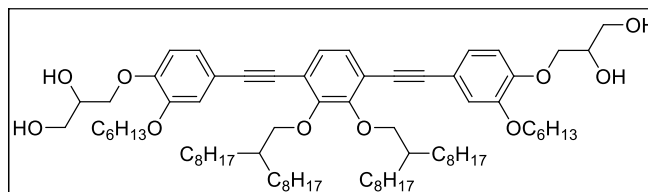
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 101 mg (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>O<sub>10</sub>, M = 1083.56 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.45-7.38 (m, 6H, ArH), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.61-4.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.27-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.14-2.04 (m, 2H, CH), 1.88-1.69 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.12 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.65, 128.03, 125.29, 119.58, 116.88, 115.77, 114.07 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.07 (C≡C), 77.63, 71.76 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.22, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.58 (OCH<sub>2</sub>CH), 32.01, 31.63, 31.50, 29.98, 29.36, 27.29, 25.76, 22.79, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.08, 13.91 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 74.75%, H 9.87%, gef. C 74.56%, H 9.48%**1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol E6/8**Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol | <b>40.3</b> | 230 mg, 0.18 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

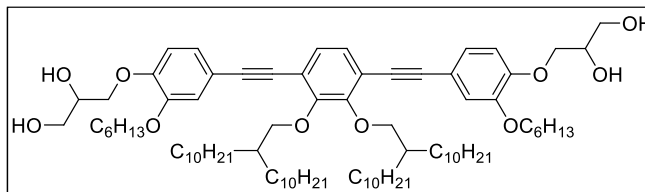
Ausbeute: 134 mg (62% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>122</sub>O<sub>10</sub>, M = 1195.78 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47-7.40 (m, 6H, ArH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 4.63-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH), 4.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.26-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.13-2.03 (m, 2H, CH), 1.89-1.70 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.12 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.19, 150.64, 128.03, 125.27, 119.56, 116.87, 115.76, 114.07 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.07 (C≡C), 77.63, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.22, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.58 (OCH<sub>2</sub>CH), 32.02, 31.63, 31.49, 29.98, 29.89, 29.35, 27.28, 25.76, 22.79, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.09, 13.90 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>76</sub>H<sub>122</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 75.20%, H 10.28%, gef. C 75.18%, H 10.43%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol**E6/10**Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol | <b>40.4</b> | 195 mg, 0.14 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

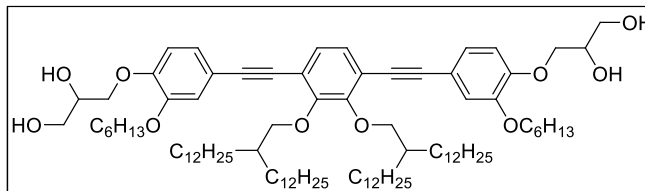
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 140 mg (76% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub>, M = 1307.99 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47-7.39 (m, 6H, ArH), 7.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, ArH), 4.61-4.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.20-2.10 (m, 2H, CH), 1.94-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.80-0.99 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.78 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.17, 150.62, 128.02, 125.27, 119.57, 116.86, 115.77, 114.04 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.64, 71.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.21, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.93, 31.65, 31.50, 30.35, 29.90, 29.87, 29.78, 29.44, 29.37, 27.35, 25.77, 22.72, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 13.90 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 76.61%, H 10.64%, gef. C 76.40%, H 10.59%1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **E6/12**Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |             |                   |
|---|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol | <b>40.5</b> | 110 mg, 0.07 mmol |
| 2) PPTS   |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 78 mg (75% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>, M = 1420.20 g/mol

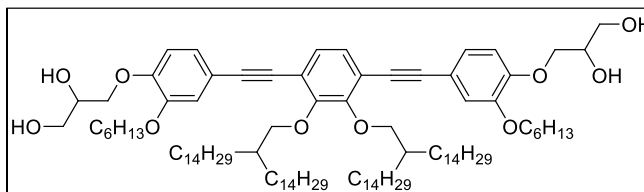
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.46-7.38 (m, 6H, ArH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2H, ArH), 4.62-4.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.27-4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.21-2.10 (m, 2H, CH), 1.94-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.01 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.18, 150.62, 128.03, 125.27, 119.57, 116.87, 115.76, 114.04 (C<sub>ar</sub>), 96.01, 85.09 (C≡C), 77.63, 71.72 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.21, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.93, 31.65, 31.50, 30.35, 29.90, 29.89, 29.86, 29.79, 29.44, 29.38, 27.35, 25.77, 22.72, 22.59 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.89 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 77.31%, H 10.93%, gef. C 77.08%, H 10.81%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-benzol **E6/14**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>40.6</b> | 460 mg, 0.29 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 250 mg (57% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>100</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub>, M = 1532.41 g/mol

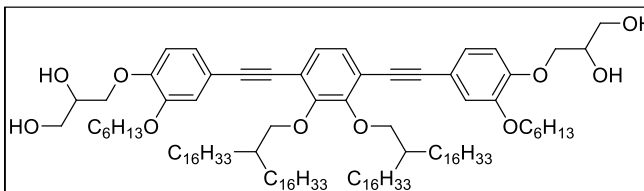
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.49-7.42 (m, 6H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 6.83 (bs, 2H, OH), 6.40 (bs, 2H, OH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.32-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.26-2.13 (m, 2H, CH), 1.97-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.84-1.14 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.65, 128.03, 125.30, 119.60, 116.89, 115.79, 114.07 (C<sub>ar</sub>), 96.03, 85.01 (C≡C), 77.67, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.011 (OCH), 69.24, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.93, 31.68, 31.55, 30.38, 29.95, 29.91, 29.88, 29.86, 29.83, 29.76, 29.43, 27.38, 25.81, 22.73, 22.62 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.94 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>100</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 77.92%, H 11.18%, gef. C 77.97%, H 11.12%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-benzol **E6/16**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>40.7</b> | 340 mg, 0.20 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 156 mg (48% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1644.63 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.46-7.39 (m, 6H, ArH), 7.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 6.80 (bs, 2H, OH), 6.37 (bs, 2H, OH), 4.62-4.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.29-4.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.21-2.11 (m, 2H, CH), 1.94-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.14 (m, 124H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.78 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

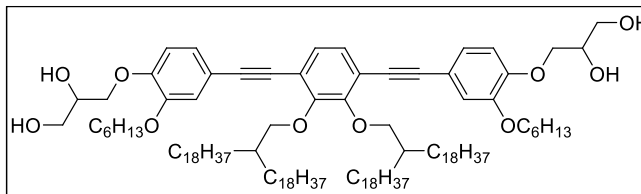
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.17, 150.62, 128.03, 125.27, 119.57, 116.86, 115.77, 114.04 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.08 (C≡C), 77.65, 71.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.21, 64.24 (OCH<sub>2</sub>), 39.54 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.65, 31.53, 30.35, 29.92, 29.91, 29.89, 29.87, 29.86, 29.83, 29.81, 29.78, 29.71, 29.39, 27.36, 25.78, 22.70, 22.60 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.91 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 78.44%, H 11.40%, gef. C 78.63%, H 11.22%



1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)]-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)-benzol E6/18

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>40.8</b> | 220 mg, 0.12 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 90 mg (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub>, M = 1756.84 g/mol

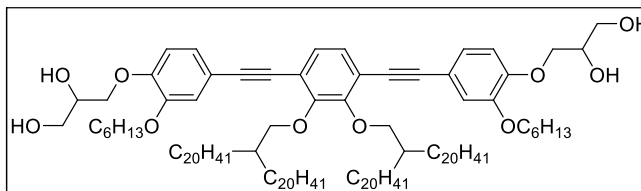
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.49-7.42 (m, 6H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 2H, OH), 6.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OH), 4.65-4.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.33-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.25-2.14 (m, 2H, CH), 1.97-1.86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.17 (m, 140H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.21, 150.17, 128.03, 125.30, 119.58, 116.89, 115.80, 114.08 (C<sub>ar</sub>), 96.01, 85.10 (C≡C), 77.67, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.25, 64.28 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.68, 31.56, 30.38, 29.95, 29.90, 29.87, 29.86, 29.83, 29.81, 29.80, 29.73, 29.68, 29.41, 27.39, 25.81, 22.72, 22.63 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.95 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 78.50%, H 11.59%, gef. C 78.45%, H 11.23%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)]-3-hexyloxy phenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol E6/20

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol <b>40.9</b> | 328 mg, 0.17 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 176 mg (56% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>124</sub>H<sub>218</sub>O<sub>10</sub>, M = 1869.05 g/mol

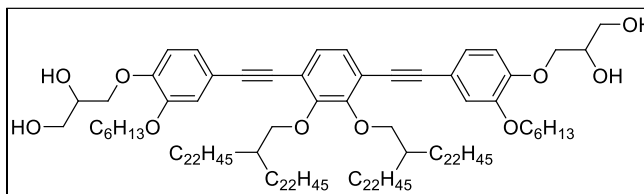
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.50-7.42 (m, 6H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, ArH), 6.83 (bs, 2H, OH), 6.40 (bs, 2H, OH), 4.66-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.32-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.26-2.15 (m, 2H, CH), 1.98-1.86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.84-1.12 (m, 156H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.21, 150.65, 128.07, 125.30, 119.61, 116.89, 115.80, 114.07 (C<sub>ar</sub>), 96.03, 85.11 (C≡C), 77.69, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.25, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.68, 31.56, 30.38, 29.95, 29.90, 29.86, 29.85, 29.82, 29.80, 29.78, 29.72, 29.40, 27.39, 25.81, 22.72, 22.64 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.96 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>124</sub>H<sub>218</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 78.92%, H 11.75%, gef. C 79.08%, H 11.73%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol E6/22

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |   |              |                   |
|---|--------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol | <b>40.10</b> | 470 mg, 0.23 mmol |
| 2) PPTS   |              | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   |              | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 300 mg (66% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>132</sub>H<sub>234</sub>O<sub>10</sub>, M = 1981.26 g/mol

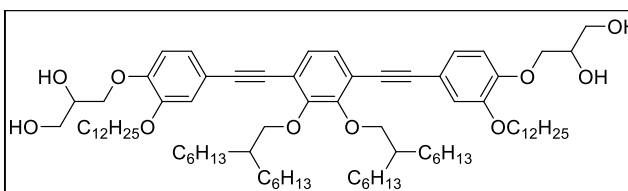
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.46-7.41 (m, 6H, ArH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.61-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.22-2.13 (m, 2H, CH), 1.95-1.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.81-1.10 (m, 172H, CH<sub>2</sub>), 0.88-0.79 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.09, 150.55, 128.03, 125.19, 119.48, 116.81, 115.69, 114.04 (C<sub>ar</sub>), 96.03, 85.11 (C≡C), 77.66, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.10 (OCH), 69.23, 64.26 (OCH<sub>2</sub>), 39.55 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.91, 31.67, 31.56, 30.38, 29.95, 29.90, 29.86, 29.85, 29.82, 29.79, 29.78, 29.72, 29.40, 27.39, 25.81, 22.72, 22.64 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.95 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>132</sub>H<sub>234</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 79.30%, H 11.90%, gef. C 79.48%, H 12.06%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol E12/6

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol | <b>41.1</b> | 168 mg, 0.13 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

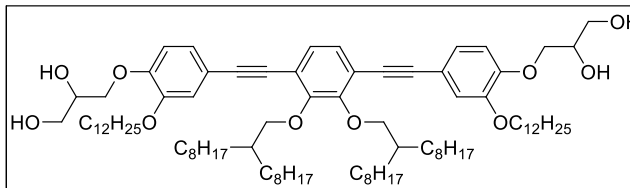
Ausbeute: 100 mg (63% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>130</sub>O<sub>10</sub>, M = 1251.88 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.45-7.42 (m, 4H, ArH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.63-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.22 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.17-2.09 (m, 2H, CH), 1.90-1.77 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.11 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.17, 150.65, 128.00, 125.62, 119.56, 116.89, 115.76, 114.06 (C<sub>ar</sub>), 95.98, 85.05 (C≡C), 77.60, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.23, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.99, 31.86, 31.62, 29.96, 29.70, 29.65, 29.64, 29.41, 29.35, 27.27, 26.12, 22.77, 22.68 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.01 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>80</sub>H<sub>130</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 75.66%, H 10.48%, gef. C 75.90%, H 10.52%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzolE12/8Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol | <b>41.2</b> | 212 mg, 0.15 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

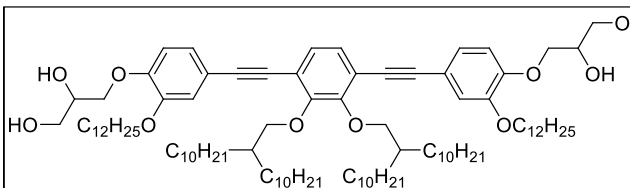
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 122 mg (61% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>88</sub>H<sub>146</sub>O<sub>10</sub>, M = 1364.09 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.45-7.41 (m, 4H, ArH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.31-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.22-2.11 (m, 2H, CH), 1.94-1.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.14 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.66, 128.05, 125.30, 119.59, 116.91, 115.78, 114.05 (C<sub>ar</sub>), 96.02, 85.10 (C≡C), 77.65, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.26, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.59 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.99, 31.90, 31.67, 30.36, 29.86, 29.74, 29.69, 29.52, 29.47, 29.39, 27.38, 26.17, 22.76, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.09, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>88</sub>H<sub>146</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 76.47%, H 10.79%, gef. C 76.46%, H 10.80%1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzolE12/10Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol | <b>41.3</b> | 260 mg, 0.17 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 175 mg (71% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>, M = 1476.31 g/mol

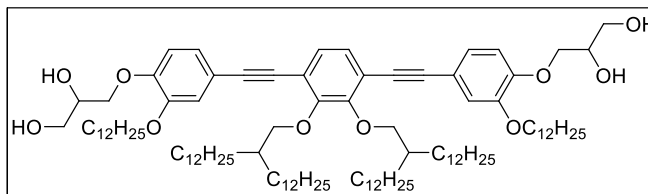
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.45-7.42 (m, 4H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.22 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.22-2.13 (m, 2H, CH), 1.95-1.79 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.15 (m, 104H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.17, 150.64, 128.02, 125.28, 119.57, 116.89, 115.77, 114.05 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.64, 71.74 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.25, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.94, 31.88, 31.66, 30.36, 29.91, 29.88, 29.79, 29.72, 29.68, 29.46, 29.37, 27.36, 26.15, 22.73, 22.69 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 14.02 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 77.63%, H 11.06%, gef. C 77.45%, H 11.13%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)-benzol E12/12

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>41.4</b> | 300 mg, 0.18 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 138 mg (48% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>104</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>, M = 1588.52 g/mol

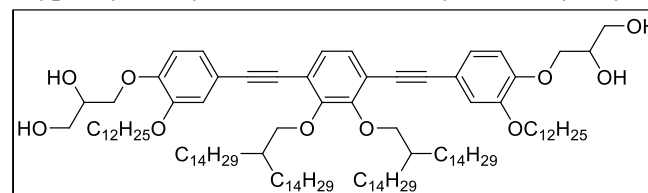
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.45-7.42 (m, 4H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.31-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.26-2.13 (m, 2H, CH), 1.97-1.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.09 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.66, 128.05, 125.30, 119.59, 116.91, 115.80, 114.07 (C<sub>ar</sub>), 96.02, 85.11 (C≡C), 77.67, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.10 (OCH), 69.27, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.58 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.95, 31.91, 31.68, 30.39, 29.95, 29.93, 29.90, 29.87, 29.79, 29.76, 29.71, 29.50, 29.46, 27.39, 26.19, 22.74, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>104</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>: C 78.63%, H 11.29%, gef. C 78.68%, H 11.15%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)-benzol E12/14

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>41.5</b> | 410 mg, 0.23 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 150 mg (38% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>112</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1700.73 g/mol

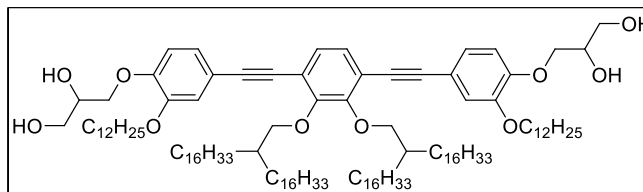
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.45 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.43-7.40 (m, 4H, ArH), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 6.81 (bs, 2H, OH), 6.38 (bs, 2H, OH), 4.62-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH), 4.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.29-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.21-2.13 (m, 2H, CH), 1.94-1.77 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.11 (m, 136H, CH<sub>2</sub>), 0.89-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.18, 150.64, 128.05, 125.28, 119.57, 116.90, 115.78, 114.06 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.65, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.26, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.90, 31.66, 30.37, 29.94, 29.90, 29.87, 29.85, 29.82, 29.75, 29.70, 29.48, 29.42, 29.39, 27.37, 26.17, 22.73, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>112</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>: C 79.10%, H 11.50%, gef. C 79.29%, H 11.57%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-benzol **E12/16**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>41.6</b> | 296 mg, 0.16 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 133 mg (47% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>120</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1812.95 g/mol

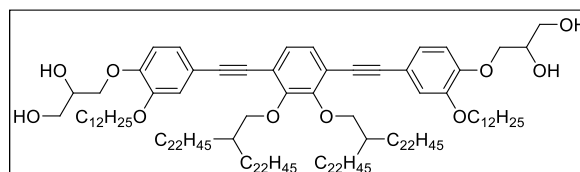
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.46-7.43 (m, 4H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.65-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.31-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.24-2.14 (m, 2H, CH), 1.99-1.80 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.07 (m, 152H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.18, 150.64, 128.02, 125.29, 119.57, 116.90, 115.78, 114.05 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.66, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.26, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 39.55 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.66, 30.37, 29.93, 29.91, 29.89, 29.87, 29.85, 29.83, 29.80, 29.76, 29.73, 29.70, 29.48, 29.40, 27.37, 26.17, 22.73, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>120</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>: C 79.50%, H 11.68%, gef. C 79.32%, H 11.93%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)-benzol **E12/22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>41.7</b> | 105 mg, 0.05 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 74 mg (73% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>144</sub>H<sub>258</sub>O<sub>10</sub>, M = 2149.58 g/mol

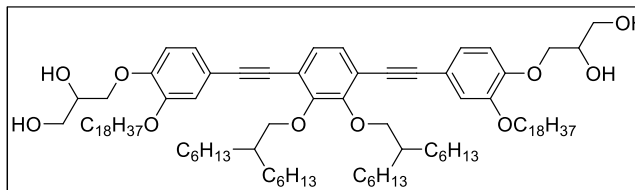
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.49 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.46-7.42 (m, 4H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.66-4.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH), 4.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.32-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.23-2.14 (m, 2H, CH), 1.97-1.79 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.05 (m, 200H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.19, 150.62, 128.02, 125.28, 119.57, 116.90, 115.79, 114.04 (C<sub>ar</sub>), 96.00, 85.09 (C≡C), 77.66, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.06 (OCH), 69.26, 64.24 (OCH<sub>2</sub>), 39.55 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.79, 31.66, 30.37, 29.92, 29.91, 29.89, 29.88, 29.87, 29.85, 29.80, 29.76, 29.73, 29.71, 29.49, 29.40, 27.38, 26.17, 22.72, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 14.03 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>144</sub>H<sub>258</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 79.79%, H 12.09%, gef. C 79.88%, H 12.20%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol  
**E18/6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |             |                   |
|--|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol | <b>42.1</b> | 300 mg, 0.20 mmol |
| 2) PPTS  |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 136 mg (48% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>, M = 1420.20 g/mol

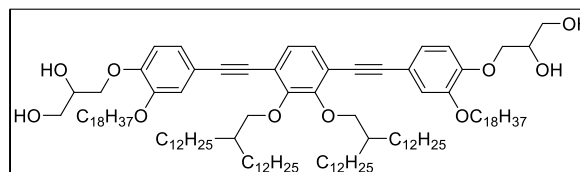
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 2H, ArH), 7.47-7.42 (m, 4H, ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.31-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.24-2.14 (m, 2H, CH), 1.97-1.79 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.12 (m, 96H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.20, 150.67, 128.03, 125.33, 119.61, 116.93, 115.80, 114.08 (C<sub>ar</sub>), 96.01, 85.10 (C≡C), 77.68, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.12 (OCH), 69.32, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.55 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.94, 31.70, 30.39, 29.96, 29.94, 29.88, 29.87, 29.85, 29.76, 29.74, 29.53, 29.51, 29.40, 27.39, 26.21, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.07, 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>92</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 77.31%, H 10.93%, gef. C 77.17%, H 11.14%

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)-benzol **E18/12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |             |                   |
|---|-------------|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol | <b>42.2</b> | 210 mg, 0.11 mmol |
| 2) PPTS   |             | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   |             | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 104 mg (52% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub>, M = 1756.84 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.47-7.42 (m, 4H, ArH), 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.65-4.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH), 4.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.32-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H CH<sub>2</sub>), 2.25-2.14 (m, 2H, CH), 1.99-1.81 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.08 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

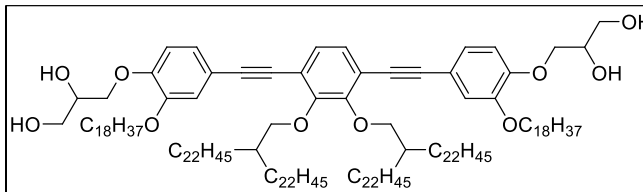
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.21, 150.67, 128.04, 125.33, 119.61, 116.93, 115.80, 114.08 (C<sub>ar</sub>), 96.02, 85.11 (C≡C), 77.68, 71.77 (OCH<sub>2</sub>), 71.11 (OCH), 69.30, 64.27 (OCH<sub>2</sub>), 39.57 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.94, 31.70, 30.39, 29.96, 29.93, 29.88, 29.87, 29.84, 29.76, 29.74, 29.52, 29.51, 29.41, 27.39, 26.21, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>116</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 78.50%, H 11.59%, gef. C 78.52%, H 11.71%



1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetraicosyloxy)-benzol **E18/22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetraicosyloxy)benzol <b>42.3</b> | 197 mg, 0.08 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)

Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

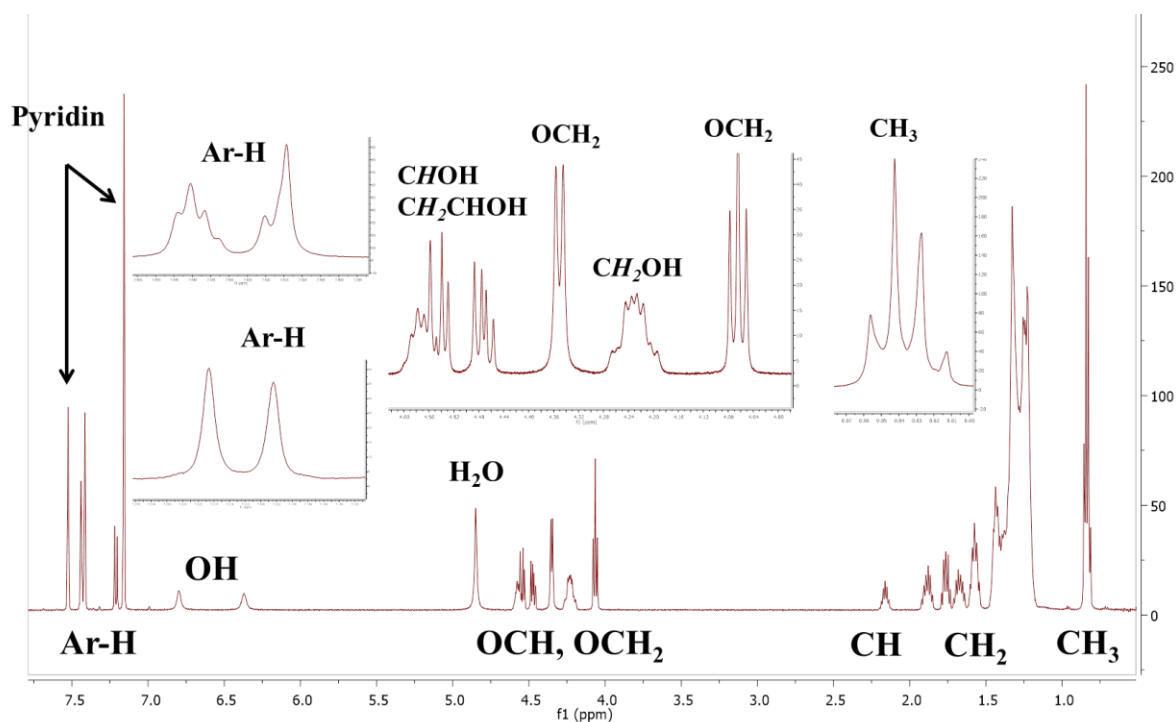
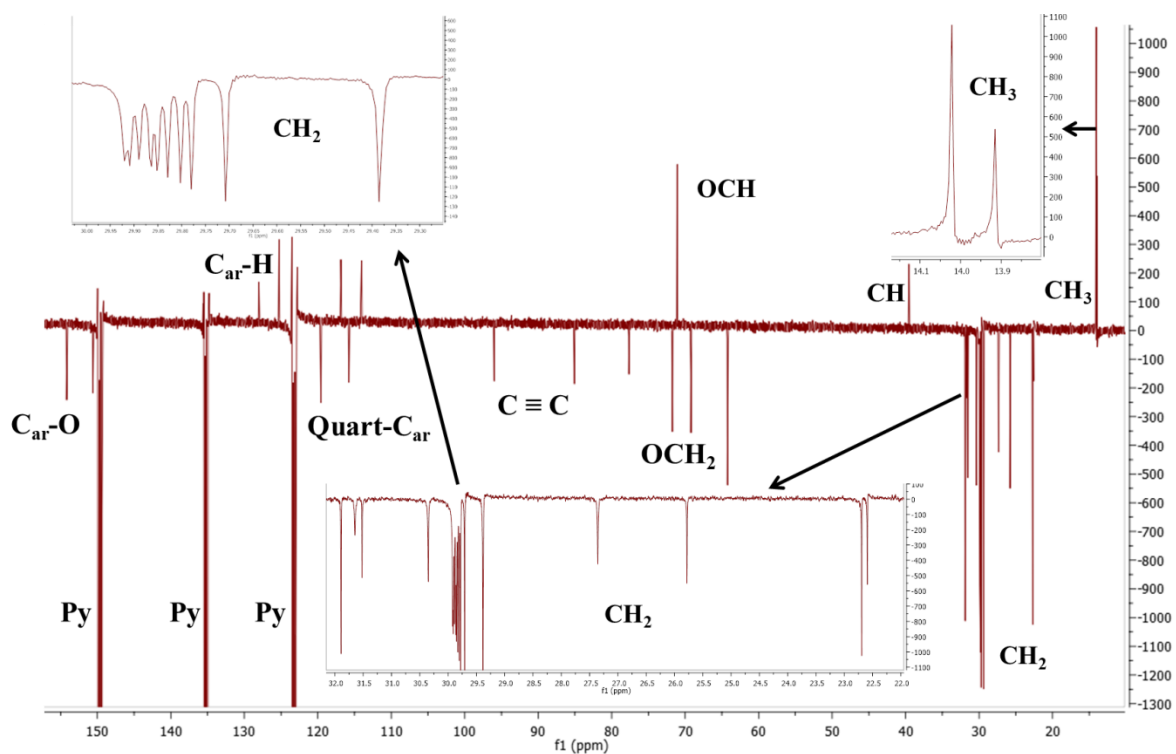
Ausbeute: 118 mg (62% d.Th.), farbloser Feststoff

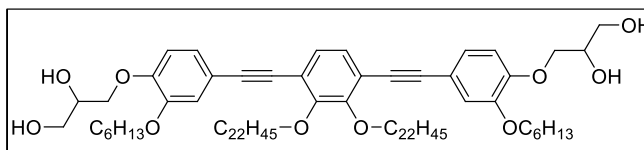
Analytik:  $\text{C}_{156}\text{H}_{282}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2317.90 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.48$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.48-7.41 (m, 4H, ArH), 7.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.83 (bs, 2H, OH), 6.40 (bs, 2H OH), 4.65-4.56 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.51 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H, CH), 4.39 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.32-4.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 4H  $\text{CH}_2$ ), 2.26-2.13 (m, 2H, CH), 1.98-1.81 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.10 (m, 224H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93-0.81 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 154.21$ , 150.67, 128.03, 125.33, 119.61, 116.93, 115.80, 114.08 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 96.02, 85.11 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.68, 71.77 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.11 (OCH), 69.30, 64.27 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.57 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 31.93, 31.68, 30.39, 29.97, 29.93, 29.89, 29.88, 29.84, 29.80, 29.77, 29.74, 29.53, 29.51, 29.42, 27.40, 26.21, 22.73, ( $\text{CH}_2$ ), 14.06, 14.04 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{156}\text{H}_{282}\text{O}_{10} \times 1 \text{ H}_2\text{O}$ : C 80.21%, H 12.25%, gef. C 80.36%, H 12.26%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 93: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung E16/6 (500 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>).Abbildung 94: APT-Spektrum der Verbindung E16/6 (126 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>).

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxybenzol F6Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxy-benzol <b>38.1</b> | 350 mg, 0.33 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

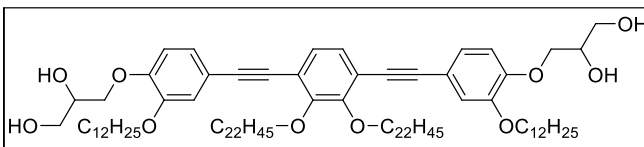
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 270 mg (62% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub>, M = 1307.99 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.43-7.40 (m, 4H, ArH), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, 2H, ArH), 6.81 (bs, 2H, OH), 6.39 (bs, 2H, OH), 4.61-4.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 4.46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H CH), 4.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.04-1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.64 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.13 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.78 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.07, 150.60, 128.00, 125.24, 119.75, 116.86, 115.75, 114.10 (C<sub>ar</sub>), 95.97, 85.00 (C≡C), 74.34, 71.72 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 69.14, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 31.87, 31.49, 30.72, 29.82, 29.79, 29.78, 29.77, 29.76, 29.74, 29.73, 29.67, 29.36, 29.33, 26.43, 25.74, 22.68, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 14.02, 13.90 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>84</sub>H<sub>138</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 76.61%, H 10.64%, gef. C 76.54%, H 10.66%1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxybenzol F12Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxy-benzol <b>38.2</b> | 252 mg, 0.26 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

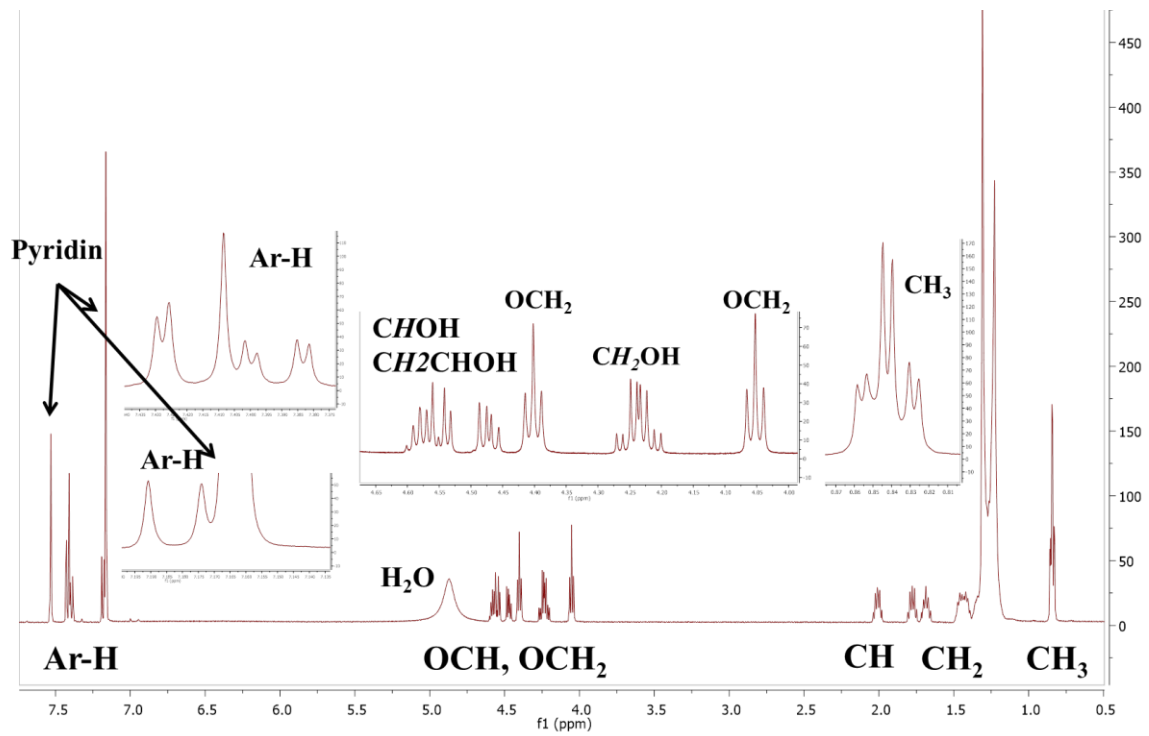
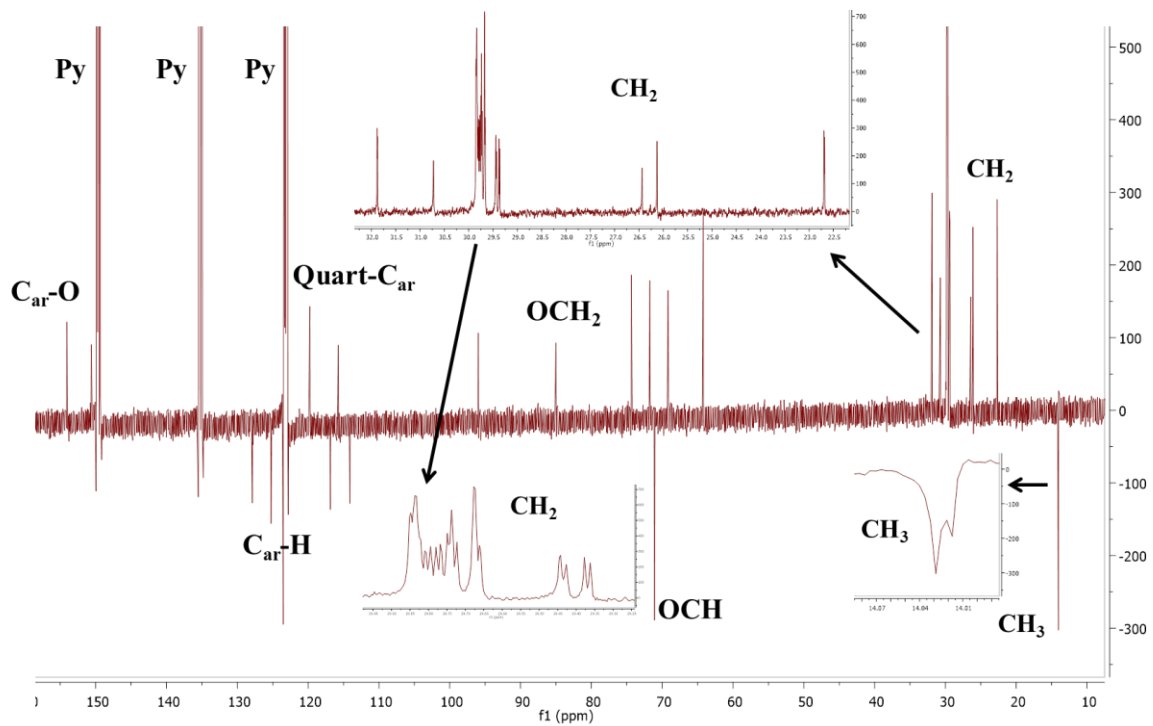
Ausbeute: 270 mg (62% d.Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>, M = 1476.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.41 (s, 2H, ArH), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.00 (bs, 2H, OH), 6.95 (bs, 2H, OH), 4.61-4.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H CH), 4.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.05-1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.15 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.86-0.81 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.08, 150.61, 127.90, 125.23, 119.75, 115.74, 114.09 (C<sub>ar</sub>), 95.97, 85.00 (C≡C), 74.34, 71.73 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.19, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 31.89, 31.88, 31.49, 30.73, 29.85, 29.84, 29.81, 29.80, 29.78, 29.75, 29.74, 29.73, 29.68, 29.67, 29.45, 29.43, 26.44, 26.13, 22.70, 22.69 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 14.02 (CH<sub>3</sub>).

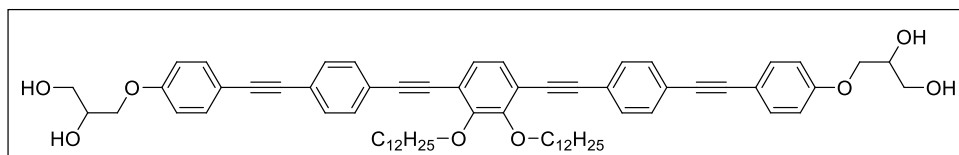
EA: ber. für C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>: C 78.10 %, H 11.06%, gef. C 78.19%, H 10.98%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 95:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung F12 (500 MHz,  $\text{Pyridin-d}_5$ ).Abbildung 96: APT-Spektrum der Verbindung F12 (126 MHz,  $\text{Pyridin-d}_5$ ).

### 8.4.4 Di-tetra- und hexacatenare OPE-Bolapolyphile Gm, Hm, Im und kernfluorierte hexacatenare Bolapolyphile J<sub>Fm</sub>

#### 1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-didodecyloxybenzol **G12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-didodecyloxybenzol **43.1** 420 mg, 0.38 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 296 mg (76% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>68</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>, M = 1027.37 g/mol

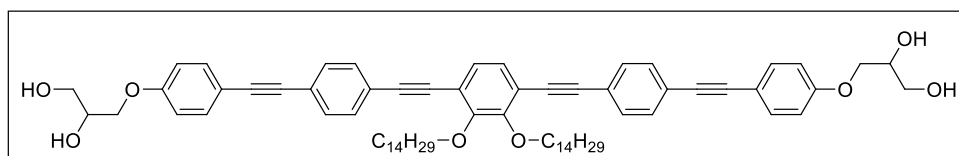
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.43 (s, 2H, ArH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.59-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.43-4.35 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.23-4.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.02-1.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.10 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 160.07, 154.20, 133.38, 131.86, 131.77, 128.15, 124.20, 119.67, 115.18, 114.93 (C<sub>ar</sub>), 95.17, 92.55, 88.32, 88.26 (C≡C), 74.46, 71.11 (OCH<sub>2</sub>), 70.86 (OCH), 64.03 (OCH<sub>2</sub>), 31.93, 30.67, 29.80, 29.76, 29.74, 29.66, 29.43, 26.42, 22.73 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>62</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 78.81%, H 8.07%, gef. C 78.77%, H 7.76%

#### 1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-ditetradecyloxybenzol **G14**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-ditetradecyloxybenzol **43.2** 248 mg, 0.21 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 157 mg (68% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>, M = 1083.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.43 (s, 2H, ArH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, ArH), 6.91 (bs, 2H, OH), 6.49 (bs, 2H, OH), 4.58-4.52 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.43-4.35 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.23-4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.02-1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.13 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

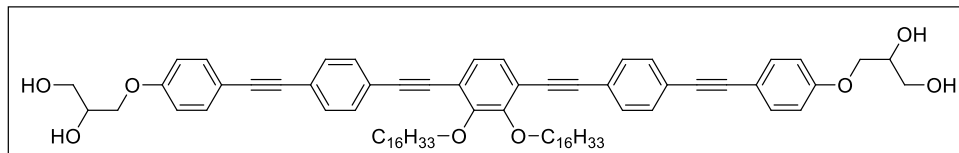
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 160.07, 154.19, 133.37, 131.84, 131.76, 128.13, 124.19, 119.65, 115.16, 114.92 (C<sub>ar</sub>), 95.16, 92.54, 88.32, 88.25 (C≡C), 74.45, 71.10 (OCH<sub>2</sub>), 70.85 (OCH),

64.02 (OCH<sub>2</sub>), 31.90, 30.66, 29.81, 20.80, 28.79, 29.76, 29.73, 29.65, 29.41, 26.41, 22.71 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>72</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>: C 79.81%, H 8.37%, gef. C 79.58%, H 8.24%

**1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dihexadecyloxybenzol G16**

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dihexadecyloxybenzol <b>43.3</b> | 410 mg, 0.34 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 290 mg (76% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>76</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub>, M = 1139.59 g/mol

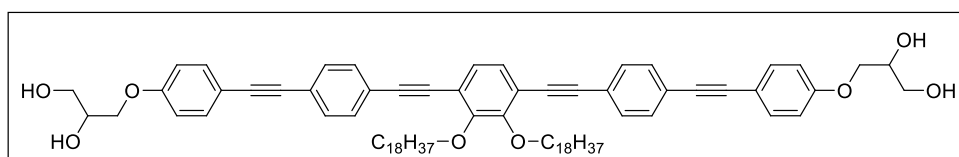
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.43 (s, 2H, ArH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.50 (bs, 2H, OH), 4.59-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.43-4.35 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.23-4.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.03-1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.13 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 160.07, 154.20, 133.38, 131.86, 131.77, 128.15, 124.20, 119.67, 115.18, 114.93 (C<sub>ar</sub>), 95.17, 92.55, 88.33, 88.27 (C≡C), 74.46, 71.11 (OCH<sub>2</sub>), 70.86 (OCH), 64.04 (OCH<sub>2</sub>), 31.90, 30.68, 29.84, 20.80, 28.73, 29.67, 29.41, 26.43, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>76</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub>: C 80.10%, H 8.67%, gef. C 79.95%, H 8.53%

**1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dioctadecyloxybenzol G18**

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dioctadecyloxybenzol <b>43.4</b> | 250 mg, 0.20 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 136 mg (58% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub>, M = 1195.69 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.43 (s, 2H, ArH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.89 (bs, 2H, OH), 6.49 (bs, 2H, OH), 4.58-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.43-4.35 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.24-4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.04-1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.10 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

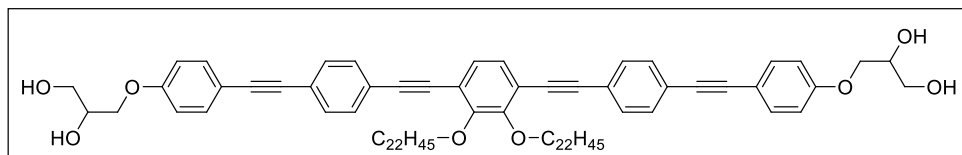


$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.07, 154.20, 133.39, 131.86, 131.78, 128.17, 124.20, 119.67, 115.18, 114.93 (C_{\text{ar}}), 95.18, 92.56, 88.32, 88.26 (C\equiv C), 74.47, 71.11 (OCH_2), 70.84 (OCH), 64.03 (OCH_2), 31.90, 30.68, 29.83, 20.82, 29.80, 28.78, 29.71, 29.67, 29.39, 26.43, 22.72 (CH_2), 14.06 (CH_3)$ .

**EA:** ber. für  $C_{80}H_{106}O_8 \times 1 H_2O$ : C 79.17%, H 8.97%, gef. 78.99%, H 8.74%

**1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-didocosoxybenzol G22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-didocosoxybenzol <b>43.5</b> | 170 mg, 0.12 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  9/1 (v/v)

Umkristallisation aus  $MeOH/THF$

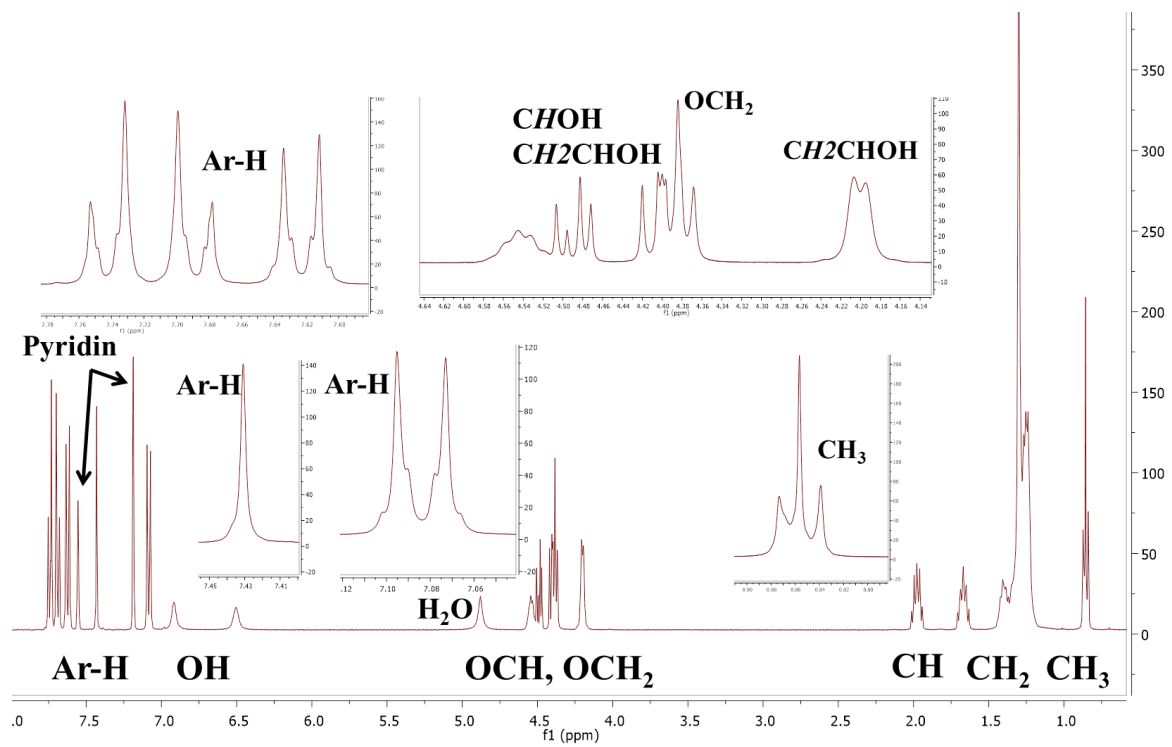
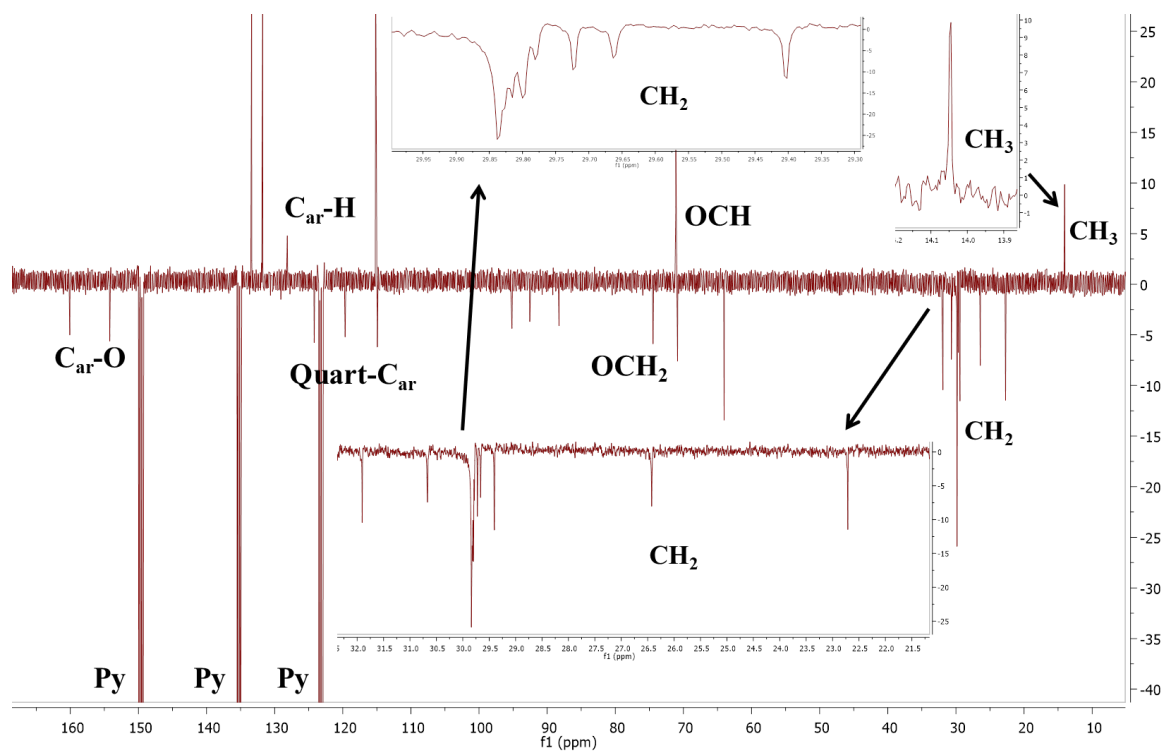
Ausbeute: 128 mg (80% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{88}H_{122}O_8$ ,  $M = 1307.91 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.74 (d, {}^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.69 (d, {}^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.62 (d, {}^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.43 (s, 2\text{H}, \text{ArH}), 7.08 (d, {}^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArH}), 6.90 (bs, 2\text{H}, \text{OH}), 6.50 (bs, 2\text{H}, \text{OH}), 4.58-4.52 (m, 2\text{H}, \text{CH}), 4.49 (dd, {}^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{H,H}} = 4.3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_2), 4.43-4.35 (m, 6\text{H}, \text{CH}_2), 4.24-4.15 (m, 4\text{H}, \text{CH}_2), 2.03-1.93 (m, 4\text{H}, \text{CH}_2), 1.72-1.62 (m, 4\text{H}, \text{CH}_2), 1.47-1.08 (m, 72\text{H}, \text{CH}_2), 0.86 (t, {}^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3)$ .

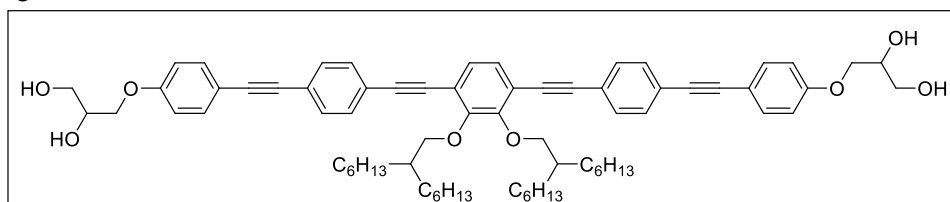
$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.07, 154.20, 133.39, 131.86, 131.78, 128.17, 124.20, 119.67, 115.18, 114.93 (C_{\text{ar}}), 95.18, 92.56, 88.32, 88.26 (C\equiv C), 74.47, 71.11 (OCH_2), 70.84 (OCH), 64.03 (OCH_2), 31.90, 30.68, 29.82, 20.81, 29.80, 28.78, 29.71, 29.68, 29.39, 26.41, 22.72 (CH_2), 14.05 (CH_3)$ .

**EA:** ber. für  $C_{88}H_{122}O_8 \times 0.5 H_2O$ : C 80.26%, H 9.41%, gef. 80.43 C%, H 9.07%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 97:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **G16** (400 MHz, Pyridin- $d_5$ ).Abbildung 98: APT-Spektrum der Verbindung **G16** (101 MHz, Pyridin- $d_5$ ).

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol  
**H6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-<br>2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>44.1</b> | 190 mg, 0.16 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 87 mg (49% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>72</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>, M = 1083.48 g/mol

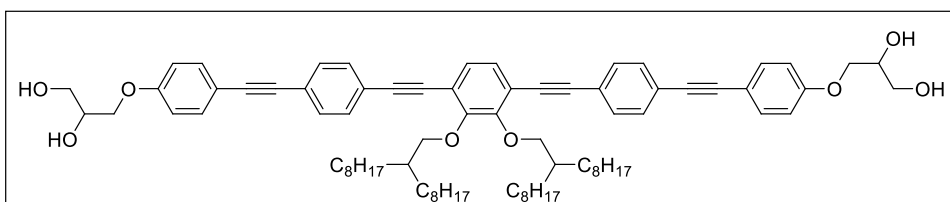
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.44 (s, 2H, ArH), 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 2H, OH), 6.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OH), 4.58-4.51 (m, 2H, CH), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.24-4.15 (m, 4H, CH), 2.12-2.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.86-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.20 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 160.07, 154.30, 133.38, 131.87, 131.76, 128.26, 124.25, 119.49, 115.18, 114.92 (C<sub>ar</sub>), 95.20, 92.55, 88.40, 88.25 (C≡C), 77.72, 71.11 (OCH<sub>2</sub>), 70.86 (OCH), 64.03 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.99, 31.59, 29.95, 27.25, 22.79 (CH<sub>2</sub>), 14.07 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>72</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>: C 79.81%, H 8.37%, gef. C 79.84%, H 8.07%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol  
**H8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-<br>2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>44.2</b> | 300 mg, 0.24 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 149 mg (53% d.Th.), gelblicher Feststoff

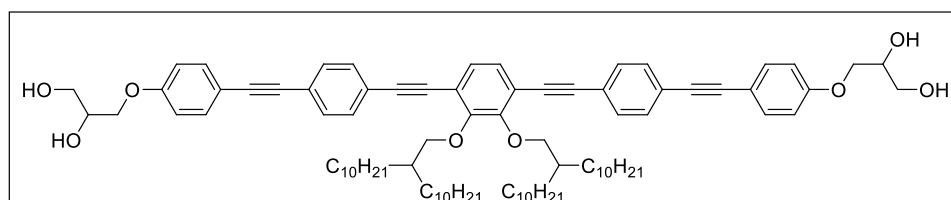
Analytik: C<sub>80</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub>, M = 1195.69 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.44 (s, 2H, ArH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.50 (bs, 2H, OH), 4.58-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.24-4.15 (m, 4H, CH), 2.16-2.05 (m, 2H, CH), 1.90-1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.13 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 160.07, 154.31, 133.37, 131.88, 131.77, 128.27, 124.25, 119.51, 115.18, 114.93 ( $C_{\text{ar}}$ ), 95.20, 92.54, 88.40, 88.25 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.74, 71.11 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.86 ( $\text{OCH}$ ), 64.03 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.57 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 31.98, 31.62, 30.34, 29.83, 29.52, 27.35, 22.78 ( $\text{CH}_2$ ), 14.09 ( $\text{CH}_3$ ).  
**EA:** ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{106}\text{O}_8$ : C 80.36%, H 8.94%, gef. C 80.26%, H 8.79%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **H10**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>44.3</b> | 250 mg, 0.18 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

Ausbeute: 137 mg (58% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{88}\text{H}_{122}\text{O}_8$ ,  $M = 1307.91$  g/mol

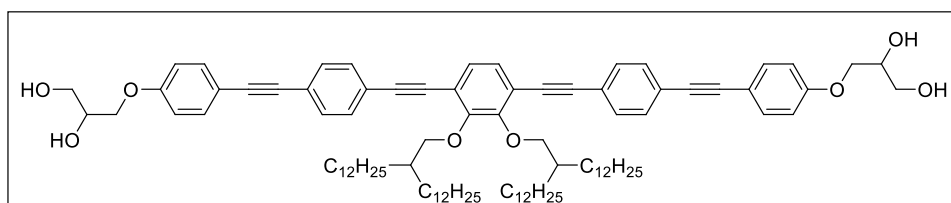
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 7.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 4H, ArH), 7.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 4H, ArH), 7.62 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.57-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.33 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.24-4.15 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16-2.08 (m, 2H, CH), 1.90-1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.14 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 160.05, 154.29, 133.36, 131.86, 131.74, 128.25, 124.23, 119.48, 115.15, 114.91 ( $C_{\text{ar}}$ ), 95.20, 92.54, 88.40, 88.23 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.71, 71.09 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.84 ( $\text{OCH}$ ), 64.00 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.55 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 31.94, 31.60, 30.33, 29.87, 29.78, 29.46, 27.34, 22.73 ( $\text{CH}_2$ ), 14.05 ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{88}\text{H}_{122}\text{O}_8$ : C 80.81%, H 9.40%, gef. C 80.78%, H 9.60%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)-benzol **H12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>44.4</b> | 250 mg, 0.18 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)  
 Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

Ausbeute: 137 mg (58% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{96}\text{H}_{138}\text{O}_8$ ,  $M = 1420.12$  g/mol

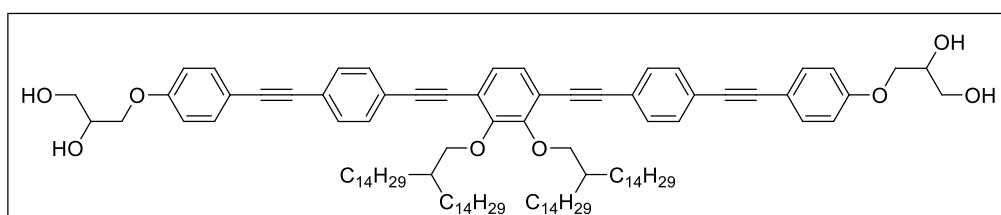
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.78$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 4H, ArH), 7.73 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 4H, ArH), 7.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 6.91 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.58-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.33 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.23-4.16 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18-2.07 (m, 2H, CH), 1.91-1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.09 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.08, 154.30, 133.39, 131.90, 131.79, 128.32, 124.27, 119.52, 115.19, 114.93$  ( $C_{\text{ar}}$ ), 95.23, 92.56, 88.41, 88.26 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.75, 71.11 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.83 ( $\text{OCH}$ ), 64.02 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.57 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 31.95, 31.64, 30.36, 29.92, 29.89, 29.80, 29.46, 27.37, 22.75 ( $\text{CH}_2$ ), 14.08 ( $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{138}\text{O}_8 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ : C 80.68%, H 9.80%, gef. C 80.93%, H 9.77%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol H14

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>44.5</b> | 220 mg, 0.14 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

Ausbeute: 153 mg (73% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{104}\text{H}_{154}\text{O}_8$ , M = 1532.33 g/mol

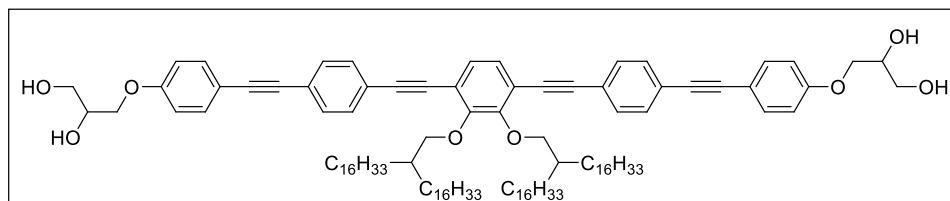
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.79$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 4H, ArH), 7.73 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 4H, ArH), 7.62 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 6.91 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.59-4.52 (m, 2H, CH), 4.48 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.24-4.17 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16-2.06 (m, 2H, CH), 1.91-1.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.09 (m, 100H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.07, 154.30, 133.38, 131.91, 131.80, 128.32, 124.26, 119.51, 115.19, 114.93$  ( $C_{\text{ar}}$ ), 95.23, 92.56, 88.40, 88.27 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.73, 71.10 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.83 ( $\text{OCH}$ ), 64.01 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.57 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 31.95, 31.64, 30.38, 29.93, 29.91, 29.89, 29.80, 29.46, 27.38, 22.75 ( $\text{CH}_2$ ), 14.09 ( $\text{CH}_3$ ).

EA: ber. für  $\text{C}_{104}\text{H}_{154}\text{O}_8$ : C 81.52%, H 10.13%, gef. C 81.61%, H 10.15%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **H16**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>44.6</b> | 330 mg, 0.19 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 151 mg (48% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>112</sub>H<sub>170</sub>O<sub>8</sub>, M = 1644.54 g/mol

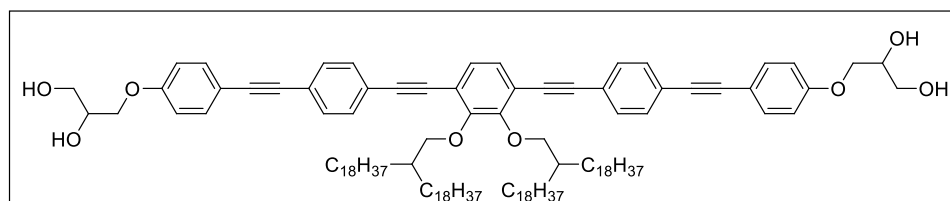
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 4H, ArH), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.58-4.52 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.25-4.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.18-2.09 (m, 2H, CH), 1.91-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.09 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 160.08, 154.31, 133.39, 131.88, 131.77, 128.30, 124.27, 119.51, 115.17, 114.95 (C<sub>ar</sub>), 95.21, 92.56, 88.42, 88.26 (C≡C), 77.77, 71.11 (OCH<sub>2</sub>), 70.87 (OCH), 64.04 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.63, 30.35, 29.93, 29.91, 29.88, 29.86, 29.83, 29.81, 29.74, 29.42, 27.36, 22.72 (CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>112</sub>H<sub>170</sub>O<sub>8</sub>: C 81.80%, H 10.42%, gef. C 81.66%, H 10.46%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **H18**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>44.7</b> | 400 mg, 0.22 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 290 mg (76% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>120</sub>H<sub>186</sub>O<sub>8</sub>, M = 1756.76 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 4H, ArH), 7.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4H, ArH), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 4H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.92 (bs, 2H, OH), 6.51 (bs, 2H, OH), 4.59-4.51 (m, 2H, CH), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.26-4.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.16-2.07 (m, 2H, CH), 1.90-1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.07 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

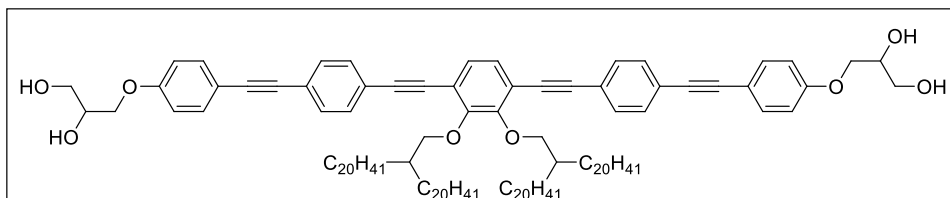


$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.11, 154.34, 133.42, 131.92, 131.82, 128.35, 124.31, 119.55, 115.21, 114.98$  ( $C_{\text{ar}}$ ),  $95.25, 92.60, 88.45, 88.29$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $77.79, 71.15$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $70.87$  ( $\text{OCH}$ ),  $64.06$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $39.58$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ),  $31.96, 31.67, 30.38, 29.95, 29.93, 29.91, 29.89, 29.87, 29.85, 29.83, 29.77, 29.45, 27.39, 22.76$  ( $\text{CH}_2$ ),  $14.10$  ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{120}\text{H}_{186}\text{O}_8 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ : C 81.62%, H 10.67%, gef. C 81.63%, H 10.67%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **H20**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol <b>44.8</b> | 400 mg, 0.21 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

Ausbeute: 252 mg (66% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $\text{C}_{128}\text{H}_{202}\text{O}_8$ ,  $M = 1868.97 \text{ g/mol}$

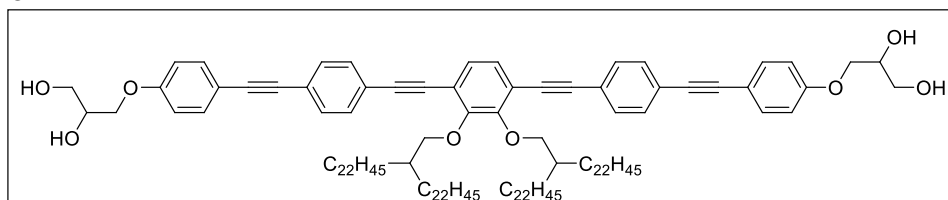
$^1\text{H-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.79$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $7.73$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $7.64$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $7.46$  (s, 2H, ArH),  $7.10$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9 \text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $6.91$  (bs, 2H, OH),  $6.50$  (bs, 2H, OH),  $4.58\text{-}4.52$  (m, 2H, CH),  $4.49$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $4.40$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $4.34$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $4.24\text{-}4.16$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.19\text{-}2.09$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.93\text{-}1.79$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.73\text{-}1.05$  (m, 148H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.87$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.08, 154.32, 133.39, 131.88, 131.77, 128.32, 124.27, 119.52, 115.17, 114.96$  ( $C_{\text{ar}}$ ),  $95.21, 92.56, 88.43, 88.27$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $77.75, 71.11$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $70.86$  ( $\text{OCH}$ ),  $64.04$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $39.55$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ),  $31.92, 31.64, 30.36, 29.91, 29.89, 29.88, 29.86, 29.82, 29.79, 29.73, 29.41, 27.36, 22.73$  ( $\text{CH}_2$ ),  $14.06$  ( $\text{CH}_3$ ).

**EA:** ber. für  $\text{C}_{128}\text{H}_{202}\text{O}_8 \times 1 \text{H}_2\text{O}$ : C 81.47%, H 10.90%, gef. C 81.24%, H 10.73%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **H22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>44.9</b> | 324 mg, 0.16 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{THF}$

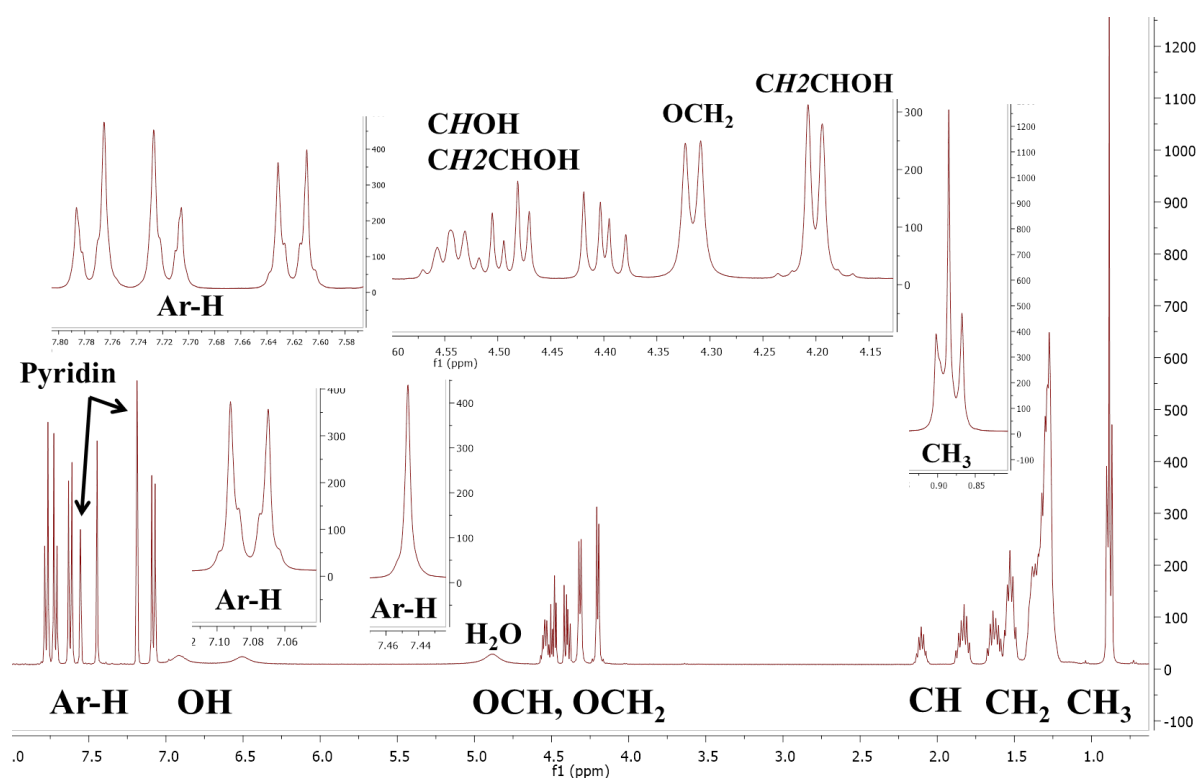
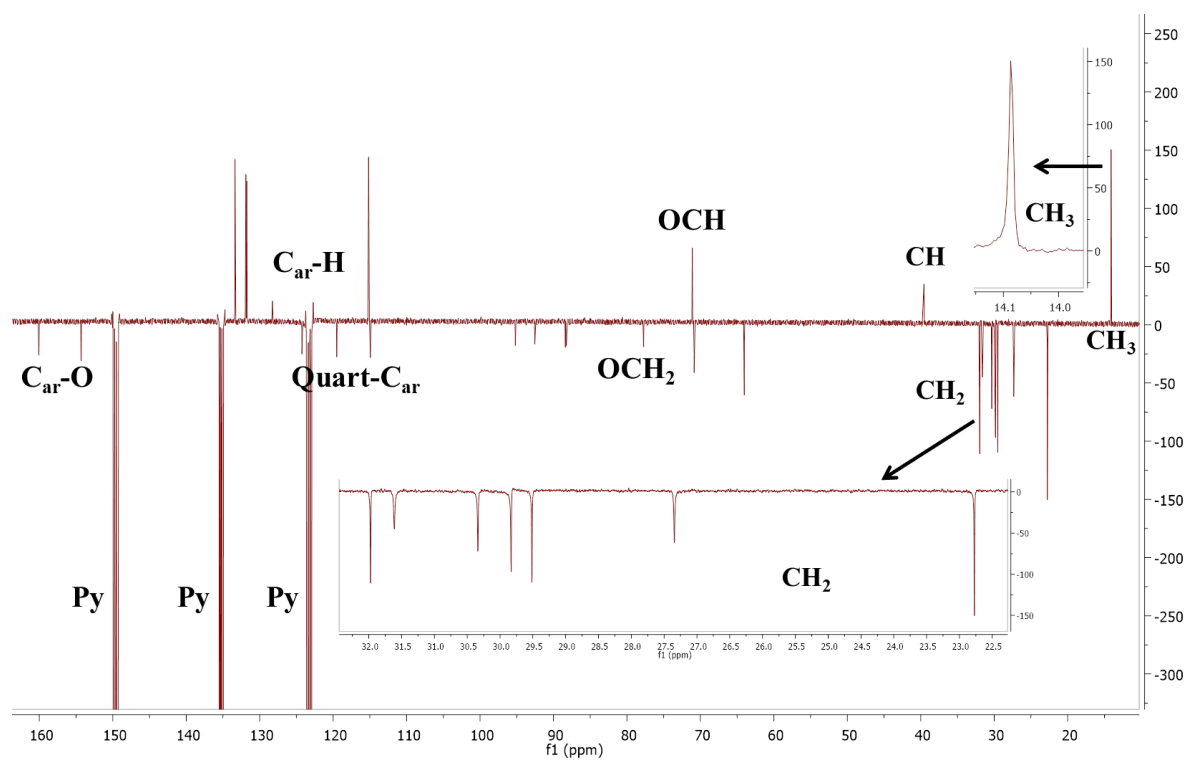
Ausbeute: 200 mg (64% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{136}H_{218}O_8$ ,  $M = 1981.18 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.78$  (d,  $^3J_{H,H} = 8.3 \text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.73 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.64 (d,  $^3J_{H,H} = 8.7 \text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.09 (d,  $^3J_{H,H} = 8.9 \text{ Hz}$ , 4H, ArH), 6.91 (bs, 2H, OH), 6.49 (bs, 2H, OH), 4.58-4.53 (m, 2H, CH), 4.48 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{H,H} = 4.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2$ ), 4.40 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{H,H} = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2$ ), 4.34 (d,  $^3J_{H,H} = 5.6 \text{ Hz}$ , 4H,  $CH_2$ ), 4.26-4.18 (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.18-2.09 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.94-1.80 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.73-1.03 (m, 164H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 12H,  $CH_3$ ).

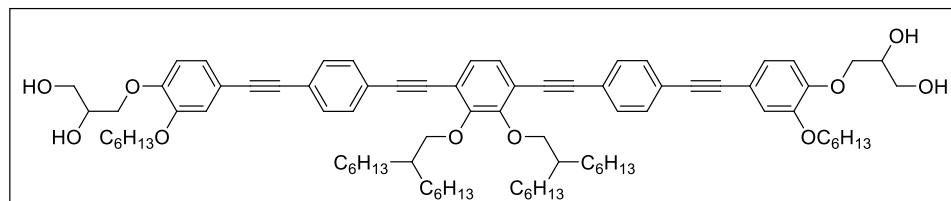
$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 160.09$ , 154.31, 133.39, 131.88, 131.76, 128.32, 124.26, 119.52, 115.16, 114.97 ( $C_{ar}$ ), 95.21, 92.56, 88.42, 88.26 ( $C\equiv C$ ), 77.73, 71.10 ( $OCH_2$ ), 70.85 (OCH), 64.02 ( $OCH_2$ ), 39.54 ( $OCH_2CH$ ), 31.91, 31.65, 30.36, 29.92, 29.91, 29.89, 29.88, 29.86, 29.84, 29.81, 29.78, 29.72, 29.70, 29.40, 27.36, 22.73 ( $CH_2$ ), 14.06 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{136}H_{218}O_8$ : C 82.45%, H 11.09%, gef. C 82.20%, H 11.05%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 99:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **H8** (400 MHz,  $\text{Pyridin-d}_5$ ).Abbildung 100: APT-Spektrum der Verbindung **H8** (101 MHz,  $\text{Pyridin-d}_5$ ).

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **I6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>45.1</b> | 150 mg, 0.11 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 78 mg (55% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>84</sub>H<sub>114</sub>O<sub>10</sub>, M = 1283.80 g/mol

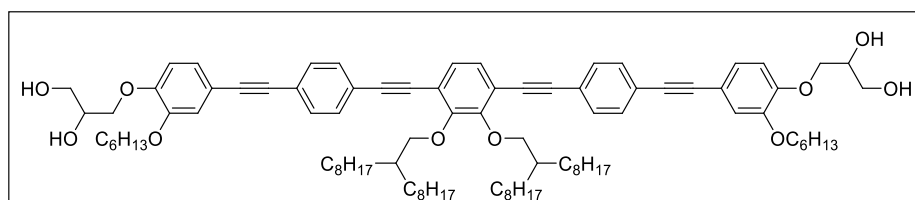
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.80-7.72 (m, 8H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.62-4.52 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.13-2.02 (m, 2H, CH), 1.85-1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.13 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.28, 150.61, 131.88, 131.75, 128.24, 124.23, 119.47, 116.85, 115.27, 113.98 (C<sub>ar</sub>), 95.18, 92.91, 88.41, 88.00 (C≡C), 77.70, 71.67 (OCH<sub>2</sub>), 71.06 (OCH), 69.06, 64.17 (OCH<sub>2</sub>), 39.53 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.95, 31.56, 31.42, 29.92, 29.24, 27.22, 25.67, 22.76, 22.53 (CH<sub>2</sub>), 14.05, 13.87 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>84</sub>H<sub>114</sub>O<sub>10</sub>: C 78.59%, H 8.95%, gef. C 78.54%, H 8.73%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol **I8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>45.2</b> | 150 mg, 0.10 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 88 mg (62% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>92</sub>H<sub>130</sub>O<sub>10</sub>, M = 1396.01 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.82-7.73 (m, 8H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 2H, ArH), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 2H, ArH), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 6.85 (bs, 2H, OH), 6.42 (bs, 2H, OH), 4.63-4.52 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz,

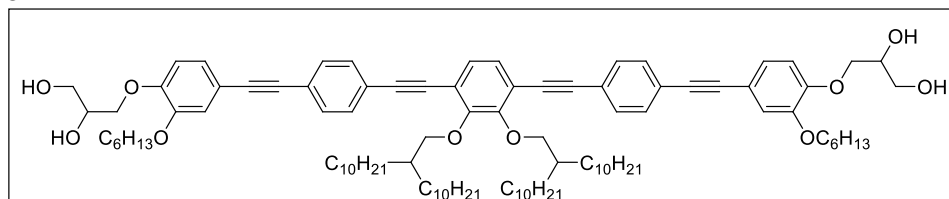
4H,  $CH_2$ ), 2.10-2.06 (m, 2H,  $CH$ ), 1.90-1.78 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.76-1.11 (m, 68H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta/ppm = 154.31, 150.64, 131.92, 131.78, 128.28, 124.26, 119.51, 116.87, 115.31, 113.99$  ( $C_{ar}$ ), 95.20, 92.92, 88.44, 88.03 ( $C\equiv C$ ), 77.72, 71.70 ( $OCH_2$ ), 71.10 ( $OCH$ ), 69.10, 64.21 ( $OCH_2$ ), 39.57 ( $OCH_2CH$ ), 31.98, 31.61, 31.45, 30.34, 29.83, 29.51, 29.28, 27.35, 25.70, 22.78, 22.56 ( $CH_2$ ), 14.10, 13.89 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{92}H_{130}O_{10} \times 0.5 H_2O$ : C 78.65%, H 9.40%, gef. C 78.70%, H 9.08%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **I10**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>45.3</b> | 160 mg, 0.10 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus  $MeOH/THF$

Ausbeute: 87 mg (57% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{100}H_{146}O_{10}$ ,  $M = 1508.22$  g/mol

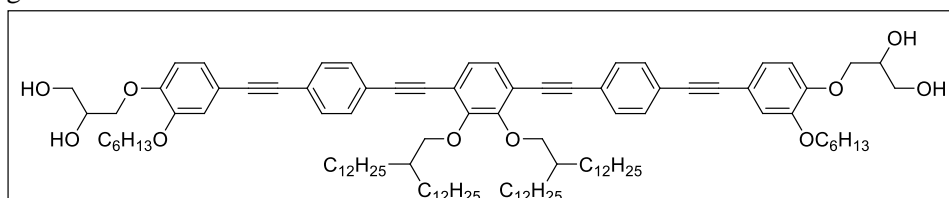
$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.83-7.73$  (m, 8H,  $ArH$ ), 7.46 (s, 2H,  $ArH$ ), 7.40 (d,  $^4J_{H,H} = 1.8$  Hz, 2H,  $ArH$ ), 7.34 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.8$  Hz, 2H,  $ArH$ ), 7.16 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 2H,  $ArH$ ), 4.63-4.52 (m, 4H,  $CH, CH_2$ ), 4.47 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.5$  Hz,  $^3J_{H,H} = 5.9$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 4.33 (d,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 4.30-4.20 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.00 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.18-2.07 (m, 2H,  $CH$ ), 1.91-1.80 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.77-1.12 (m, 84H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 154.29, 150.61, 131.90, 131.77, 128.28, 124.25, 119.49, 116.86, 115.29, 113.96$  ( $C_{ar}$ ), 95.19, 92.90, 88.42, 88.01 ( $C\equiv C$ ), 77.72, 71.68 ( $OCH_2$ ), 71.08 ( $OCH$ ), 69.11, 64.18 ( $OCH_2$ ), 39.54 ( $OCH_2CH$ ), 31.94, 31.61, 31.43, 30.32, 29.87, 29.77, 29.46, 29.25, 27.33, 25.68, 22.74, 22.54 ( $CH_2$ ), 14.06, 13.88 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{100}H_{146}O_{10} \times 0.5 H_2O$ : C 79.16%, H 9.77%, gef. C 79.01%, H 9.78%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **I12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>45.4</b> | 252 mg, 0.15 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 168 mg (70% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{108}H_{162}O_{10}$ ,  $M = 1620.44$  g/mol

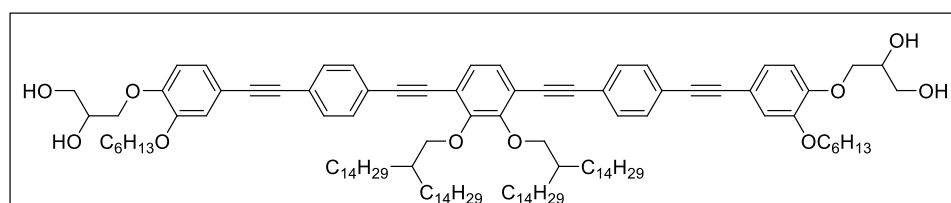
$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.84-7.73$  (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.40 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.34 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.16 (d, 2H, ArH, wird vom Pyridin-Signal überdeckt), 4.63-4.52 (m, 4H, CH,  $CH_2$ ), 4.47 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.1$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 4.33 (d,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 4.29-4.19 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.00 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.18-2.08 (m, 2H, CH), 1.91-1.80 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.76-1.12 (m, 100H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 154.29, 150.62, 131.90, 131.77, 128.26, 124.26, 119.49, 116.87, 115.30, 113.97$  ( $C_{ar}$ ), 95.20, 92.91, 88.43, 88.01 ( $C\equiv C$ ), 77.73, 71.69 ( $OCH_2$ ), 71.07 ( $OCH$ ), 69.09, 64.20 ( $OCH_2$ ), 39.54 ( $OCH_2CH$ ), 31.93, 31.61, 31.43, 30.33, 29.89, 29.86, 29.84, 29.76, 29.44, 29.27, 27.34, 25.69, 22.72, 22.54 ( $CH_2$ ), 14.04, 13.87 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{108}H_{162}O_{10}$ : C 80.05%, H 10.08%, gef. C 79.89%, H 10.06%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **II4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(hexyloxy)phenylethynyl}phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **45.5** 180 mg, 0.10 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3/MeOH$  9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 84 mg (49% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{116}H_{178}O_{10}$ ,  $M = 1732.65$  g/mol

$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.83-7.74$  (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.40 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.34 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.8$  Hz, 2H, ArH), 7.16 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 2H, ArH), 4.62-4.52 (m, 4H, CH,  $CH_2$ ), 4.47 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 4.34 (d,  $^3J_{H,H} = 5.9$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 4.29-4.20 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.00 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.17-2.09 (m, 2H, CH), 1.91-1.82 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.76-1.08 (m, 116H,  $CH_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.81 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

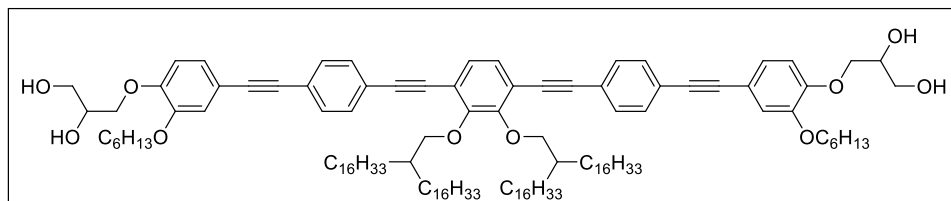
$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 154.30, 150.62, 131.90, 131.77, 128.26, 124.26, 119.49, 116.86, 115.30, 113.96$  ( $C_{ar}$ ), 95.19, 92.92, 88.43, 88.01 ( $C\equiv C$ ), 77.73, 71.68 ( $OCH_2$ ), 71.07 ( $OCH$ ), 69.09, 64.21 ( $OCH_2$ ), 39.53 ( $OCH_2CH$ ), 31.91, 31.61, 31.44, 30.33, 29.90, 29.87, 29.84, 29.82, 29.74, 29.42, 29.27, 27.34, 25.70, 22.71, 22.54 ( $CH_2$ ), 14.04, 13.88 ( $CH_3$ ).

EA: ber. für  $C_{116}H_{178}O_{10}$ : C 80.41%, H 10.35%, gef. C 80.42%, H 10.13%



1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **I16**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **45.6** 230 mg, 0.12 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 137 mg (62% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>124</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1844.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.84-7.72 (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.41 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, ArH), 4.64-4.53 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.29-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.16-2.08 (m, 2H, CH), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.06 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

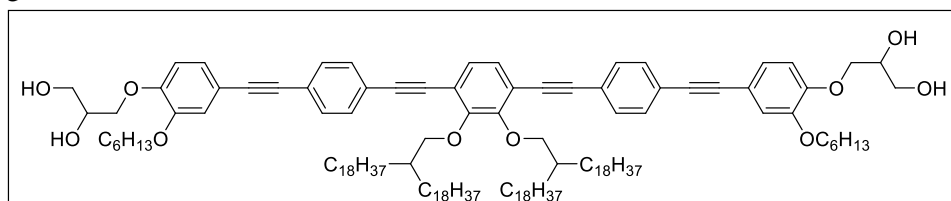
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.30, 150.62, 131.91, 131.77, 128.26, 124.26, 119.48, 116.85, 115.29, 113.96 (C<sub>ar</sub>), 95.19, 92.92, 88.43, 88.01 (C≡C), 77.72, 71.66 (OCH<sub>2</sub>), 71.06 (OCH), 69.08, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 39.51 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.64, 31.44, 30.33, 29.92, 29.90, 29.89, 29.86, 29.83, 29.75, 29.42, 29.27, 27.35, 25.70, 22.71, 22.54 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.89 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>116</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>: C 80.41%, H 10.35%, gef. C 80.42%, H 10.13%

EA: ber. für C<sub>124</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 79.95%, H 10.60%, gef. C 79.79%, H 10.36%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **I18**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **45.7** 200 mg, 0.10 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 125 mg (65% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>132</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1957.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.83-7.75 (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.16 (d, 2H, ArH, wird vom Pyridin-Signal überdeckt), 4.62-4.52 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>),

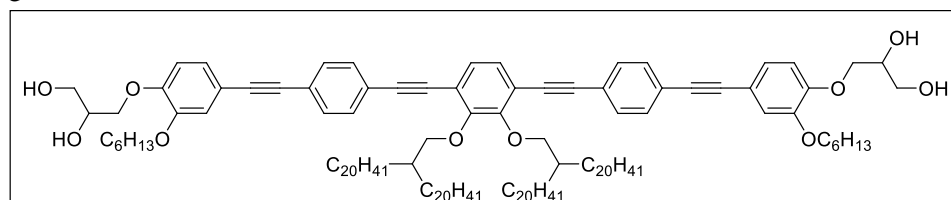
2.18-2.010 (m, 2H, CH), 1.92-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.11 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.30, 150.62, 131.92, 131.80, 128.26, 124.26, 119.49, 116.86, 115.30, 113.96 (C<sub>ar</sub>), 95.19, 92.92, 88.43, 88.01 (C≡C), 77.71, 71.68 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 69.12, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.53 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.63, 31.48, 30.35, 29.92, 29.90, 29.88, 29.86, 29.84, 29.82, 29.80, 29.74, 29.42, 29.31, 27.36, 25.73, 22.73, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.91 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>132</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>: C 81.01%, H 10.82%, gef. C 81.22%, H 10.86%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **I20**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol <b>45.8</b> | 220 mg, 0.10 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)  
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 142 mg (67% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik: C<sub>140</sub>H<sub>226</sub>O<sub>10</sub>, M = 2069.29 g/mol

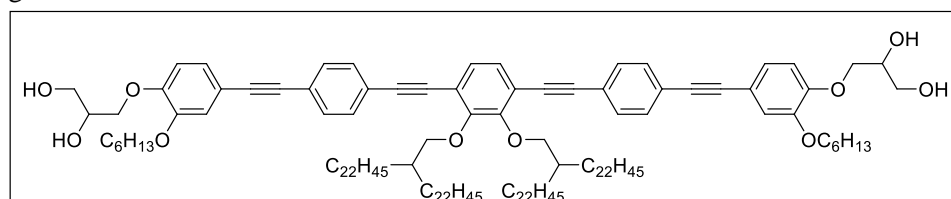
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.84-7.75 (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.41 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH, wird vom Pyridin-Signal überdeckt), 4.63-4.52 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.20-2.09 (m, 2H, CH), 1.94-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.10 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.32, 150.65, 131.92, 131.80, 128.30, 124.25, 119.52, 116.89, 115.33, 113.98 (C<sub>ar</sub>), 95.22, 92.95, 88.45, 88.04 (C≡C), 77.76, 71.71 (OCH<sub>2</sub>), 71.09 (OCH), 69.12, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.63, 31.48, 30.35, 29.92, 29.91, 29.88, 29.86, 29.84, 29.82, 29.80, 29.79, 29.73, 29.41, 29.31, 27.36, 25.73, 22.73, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.91 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>140</sub>H<sub>226</sub>O<sub>10</sub> x 1 H<sub>2</sub>O: C 80.56%, H 11.01%, gef. C 80.64%, H 11.03%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **I22**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>45.9</b> | 168 mg, 0.07 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v/v)

## Umkristallisation aus MeOH/THF

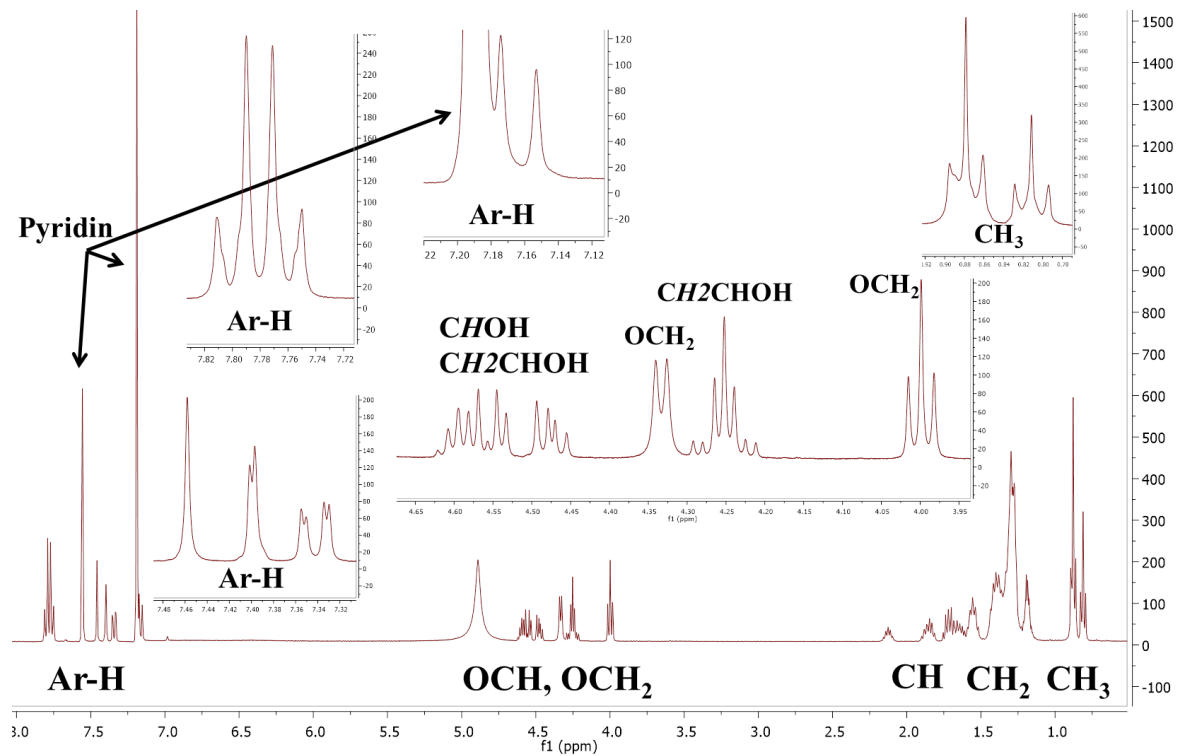
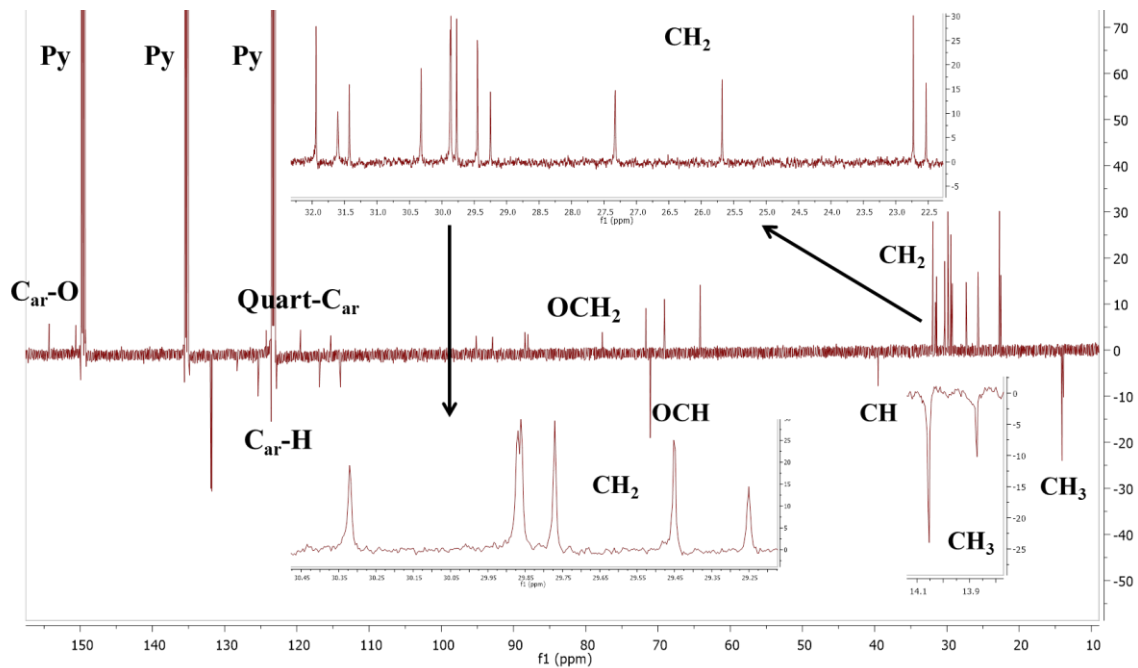
Ausbeute: 81 mg (50% d.Th.), gelblicher Feststoff

Analytik:  $C_{148}H_{242}O_{10}$ ,  $M = 2181.50$  g/mol

$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 400 MHz):  $\delta$ /ppm = 7.84-7.74 (m, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.40 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.35 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.8$  Hz, 2H, ArH), 7.16 (d, 2H, ArH, wird vom Pyridin-Signal überdeckt), 4.63-4.52 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz,  $^3J_{H,H} = 5.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (d,  $^3J_{H,H} = 5.4$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.19-2.09 (m, 2H, CH), 1.93-1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.14 (m, 178H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 101 MHz):  $\delta$ /ppm = 154.32, 150.65, 131.92, 131.80, 128.30, 124.31, 119.52, 116.89, 115.33, 113.99 (C<sub>ar</sub>), 95.22, 92.95, 88.45, 88.04 (C $\equiv$ C), 77.76, 71.70 (OCH<sub>2</sub>), 71.10 (OCH), 69.13, 64.23 (OCH<sub>2</sub>), 39.56 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.92, 31.63, 31.48, 30.34, 29.92, 29.91, 29.88, 29.86, 29.84, 29.82, 29.80, 29.79, 29.73, 29.41, 29.31, 27.35, 25.73, 22.73, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.06, 13.91 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für  $C_{148}H_{242}O_{10} \times 0.5 H_2O$ : C 81.15%, H 11.18%, gef. C 81.05%, H 11.19%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 101: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **I10** (500 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>).Abbildung 102: APT-Spektrum der Verbindung **I10** (126 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>).



8H,  $CH_2$ ), 1.43-1.10 (m, 76H,  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.80 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

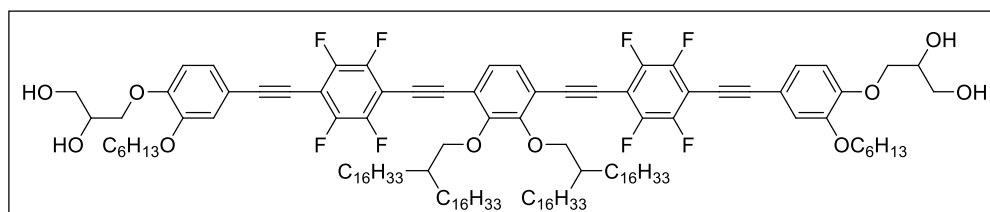
$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 154.61, 151.78, 128.62, 126.25, 118.96, 116.71, 113.81, 113.34$  ( $C_{ar}$ ), 105.23, 99.63, 80.70, 78.19 ( $C\equiv C$ ), 72.96, 71.64 ( $OCH_2$ ), 71.02 ( $OCH$ ), 69.13, 64.13 ( $OCH_2$ ), 39.41 ( $OCH_2CH$ ), 31.90, 31.46, 31.42, 30.32, 29.92, 29.90, 29.88, 29.85, 29.81, 29.79, 29.72, 29.39, 29.23, 27.24, 25.68, 22.70, 22.54 ( $CH_2$ ), 14.04, 13.86 ( $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 470 MHz):  $\delta/ppm = -136.97$  (dd,  $^3J_{F,F} = 22.3$  Hz,  $^4J_{F,F} = 11.3$  Hz, 4F, ArF), -137.69 (dd,  $^3J_{F,F} = 22.3$  Hz,  $^4J_{F,F} = 11.2$  Hz, 4F, ArF).

EA: ber. für  $C_{108}H_{154}F_8O_{10}$ : C 73.52%, H 8.80%, gef. C 73.09%, H 8.42%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **J<sub>F</sub>16**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **46.3** 88 mg, 0.04 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 64 mg (76% d.Th.), gelbgrüner Feststoff

Analytik:  $C_{124}H_{186}F_8O_{10}$ , M = 1988.78 g/mol

$^1H$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.49$  (s, 2H, ArH), 7.39-7.34 (m, 4H, ArH), 7.18 (d,  $^3J_{H,H} = 8.7$  Hz, 2H, ArH), 4.60-4.52 (m, 4H, CH,  $CH_2$ ), 4.46 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 4.34 (d,  $^3J_{H,H} = 5.9$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 4.27-4.18 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.94 (t,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.19-2.10 (m, 2H, CH), 1.89-1.76 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.74-1.61 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.60-1.50 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.54-1.45 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.43-1.12 (m, 108H,  $CH_2$ ), 0.85 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H,  $CH_3$ ), 0.80 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

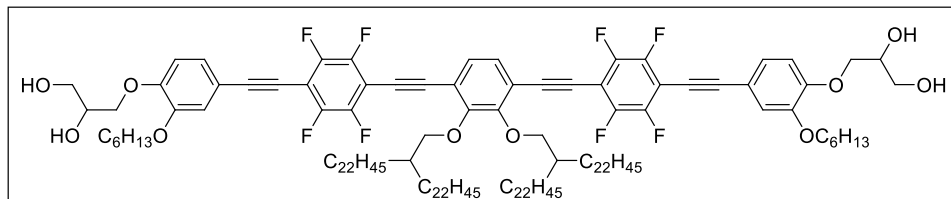
$^{13}C$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 126 MHz):  $\delta/ppm = 154.60, 151.77, 129.03, 128.61, 126.24, 118.95, 116.75, 113.79, 113.32$  ( $C_{ar}$ ), 105.26, 99.67, 80.70, 78.20 ( $C\equiv C$ ), 73.48, 71.63 ( $OCH_2$ ), 71.02 ( $OCH$ ), 69.14, 64.13 ( $OCH_2$ ), 39.42 ( $OCH_2CH$ ), 31.90, 31.44, 31.42, 30.33, 29.92, 29.88, 29.87, 29.85, 29.83, 29.81, 29.79, 29.72, 29.40, 29.23, 27.24, 25.68, 22.70, 22.54 ( $CH_2$ ), 14.03, 13.87 ( $CH_3$ ).

$^{19}F$ -NMR (Pyridin- $d_5$ , 470 MHz):  $\delta/ppm = -136.95$  (dd,  $^3J_{F,F} = 22.2$  Hz,  $^4J_{F,F} = 11.2$  Hz, 4F, ArF), -137.68 (dd,  $^3J_{F,F} = 22.4$  Hz,  $^4J_{F,F} = 11.2$  Hz, 4F, ArF).

EA: ber. für  $C_{124}H_{186}F_8O_{10}$ : C 74.89%, H 9.43%, gef. 74.54 C%, H 9.40%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **J<sub>F</sub>22**

Die Darstellung  
erfolgte nach  
**AAV12.**



Ansatz:

- 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **46.4** 100 mg, 0.04 mmol
- 2) PPTS kat. Menge
- 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1) 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 77 mg (80% d.Th.), gelbgrüner Feststoff

Analytik: C<sub>148</sub>H<sub>234</sub>F<sub>8</sub>O<sub>10</sub>, M = 2325.42 g/mol

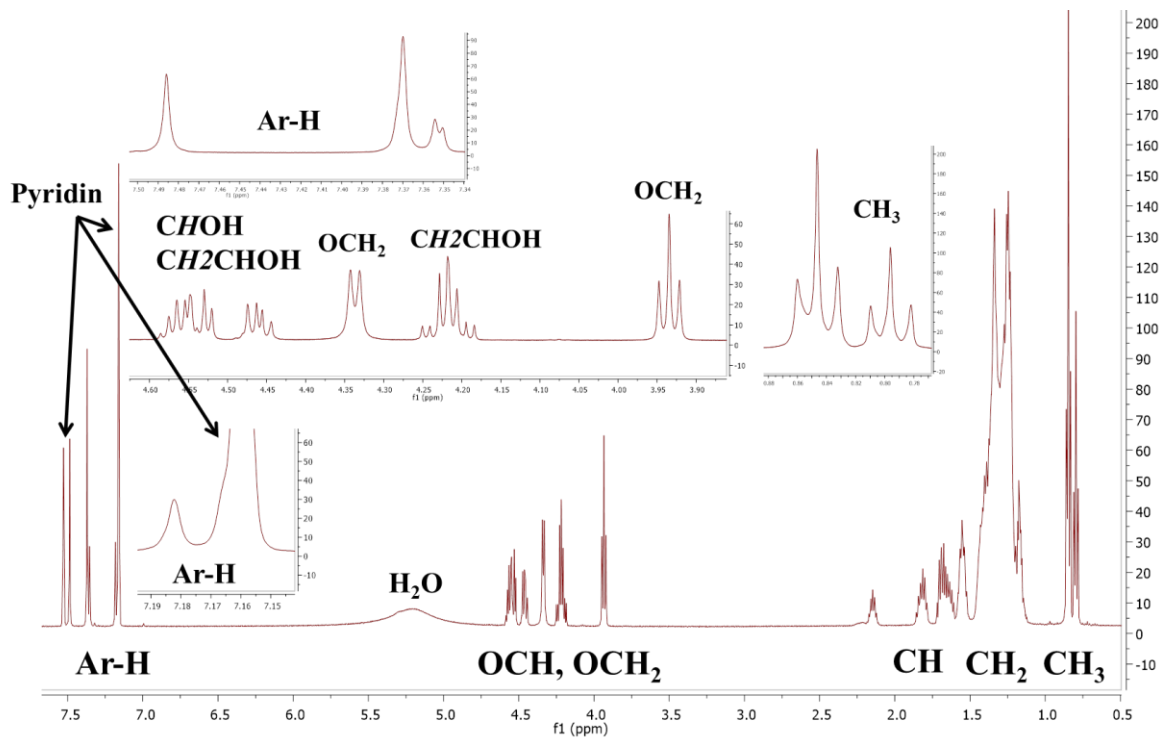
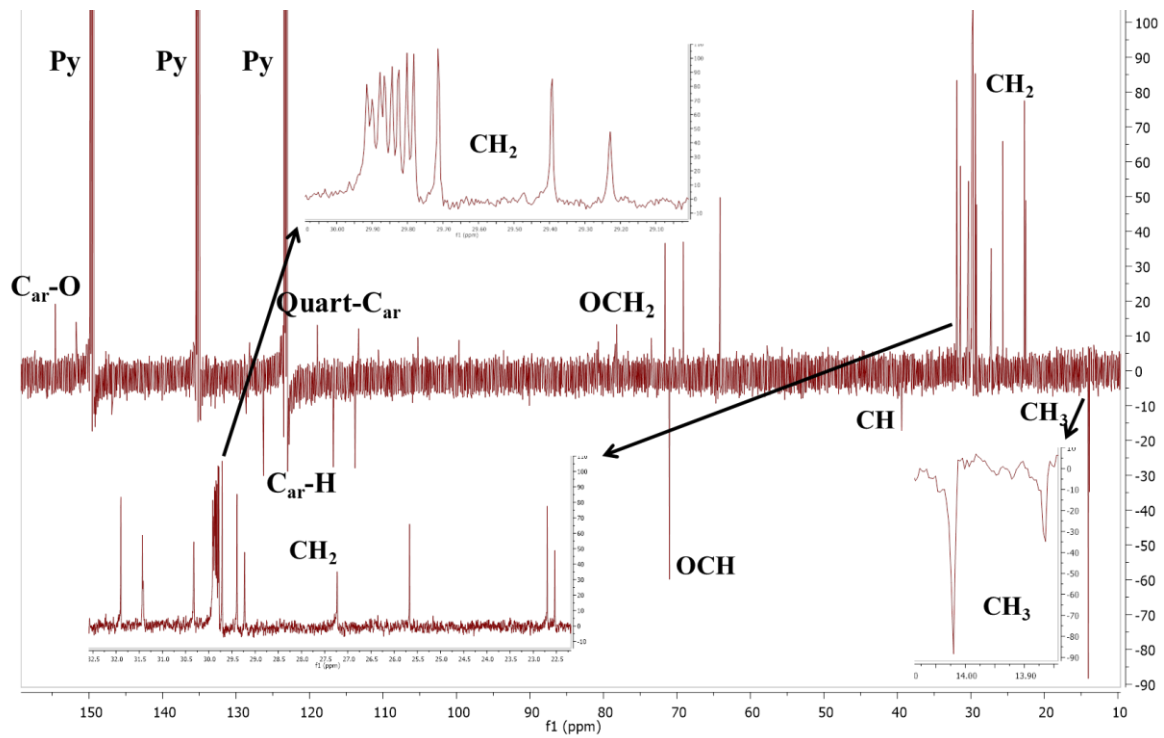
<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.52 (s, 2H, ArH), 7.42-7.37 (m, 4H, ArH), 7.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, ArH), 4.63-4.54 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.30-4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.25-2.13 (m, 2H, CH), 1.95-1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.12 (m, 180H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

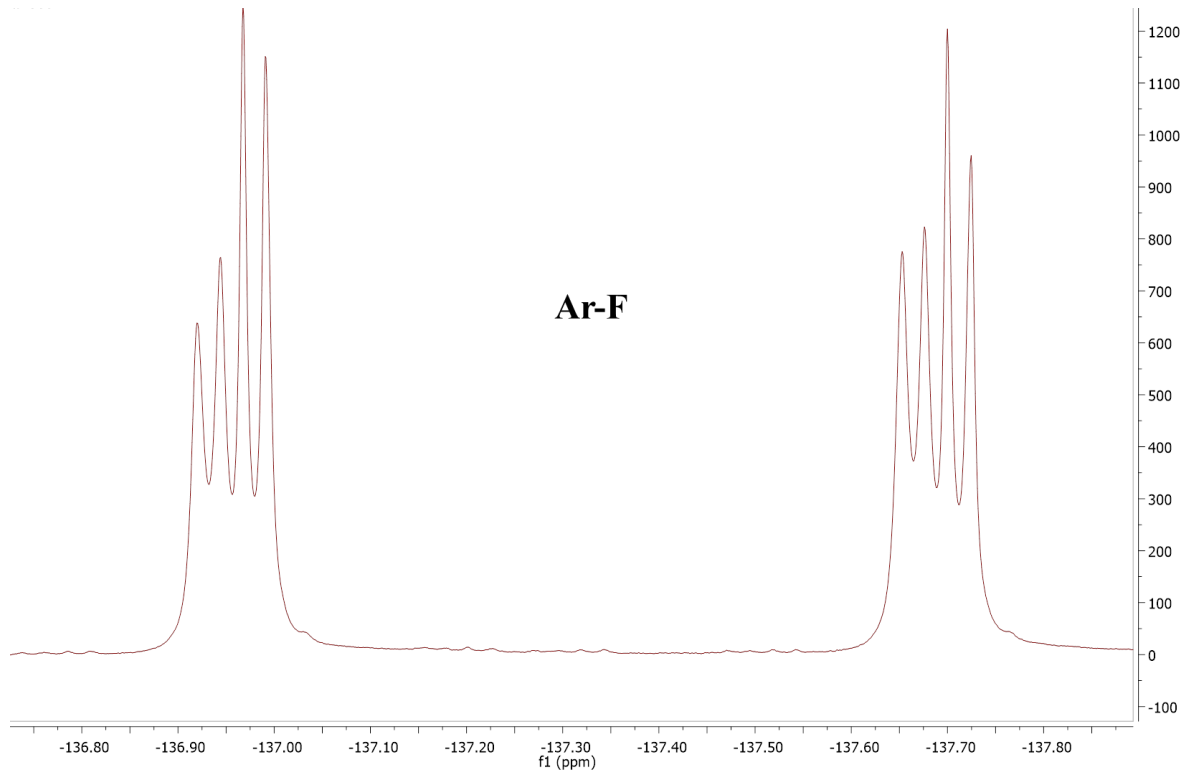
<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.61, 151.77, 129.04, 128.62, 126.30, 118.95, 116.77, 113.79, 113.32 (C<sub>ar</sub>), 105.51, 99.55, 80.86, 78.58 (C≡C), 73.84, 71.62 (OCH<sub>2</sub>), 71.02 (OCH), 69.15, 64.15 (OCH<sub>2</sub>), 39.40 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.44, 31.42, 30.33, 29.92, 29.91, 29.88, 29.87, 29.86, 29.85, 29.83, 29.81, 29.80, 29.72, 29.39, 29.24, 27.24, 25.68, 22.71, 22.54 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.87 (CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 470 MHz): δ / ppm = -136.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 22.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 11.2 Hz, 4F, ArF), -137.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 22.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 11.2 Hz, 4F, ArF).

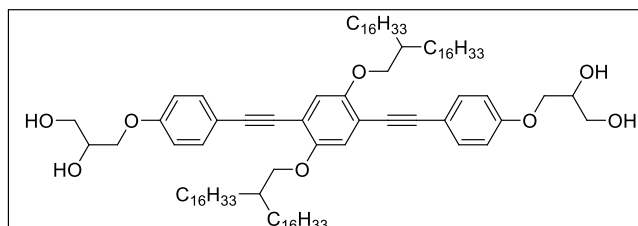
EA: ber. für C<sub>148</sub>H<sub>234</sub>F<sub>8</sub>O<sub>10</sub>: C 76.44%, H 10.14%, gef. C 76.09%, H 10.17%



Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 103:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{J}_F16$  (500 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).Abbildung 104: APT-Spektrum der Verbindung  $\text{J}_F16$  (126 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).



**Abbildung 105:**  $^{19}\text{F}$ -Spektrum der Verbindung **J<sub>F</sub>16** (470 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).

8.4.5 *X-förmige Bistolane Km/n*1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,5-di(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol K0/16Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,5-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>47.1</b> | 310 mg, 0.20 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

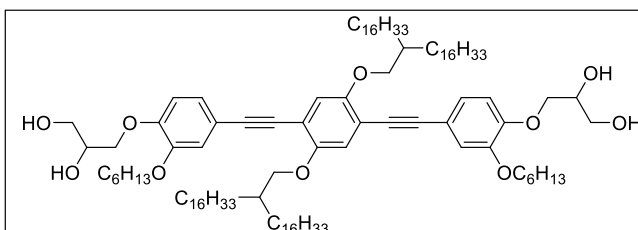
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 200 mg (69% d.Th.), hellgelber Feststoff

Analytik: C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub>, M = 1444.31 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 4.56 - 4.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, CH), 4.21 - 4.14 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.01 - 1.93 (m, 2H, CH), 1.79-1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.05 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 159.88, 154.11, 133.19, 116.87, 115.19, 114.34 (C<sub>ar</sub>), 95.53, 85.70 (C≡C), 72.20 (OCH<sub>2</sub>), 71.08 (OCH), 70.84, 64.02 (OCH<sub>2</sub>), 38.39 (CH<sub>2</sub>CH), 31.87, 31.66, 30.20, 29.77, 29.75, 29.68, 29.36, 27.03, 22.68 (CH<sub>2</sub>), 14.02 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>96</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub>: C 79.83%, H 11.31%, gef. C 80.01%, H 11.32%1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,5-di(2-hexadecyloctadecyloxy)-benzol K6/16Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,5-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>47.2</b> | 330 mg, 0.19 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

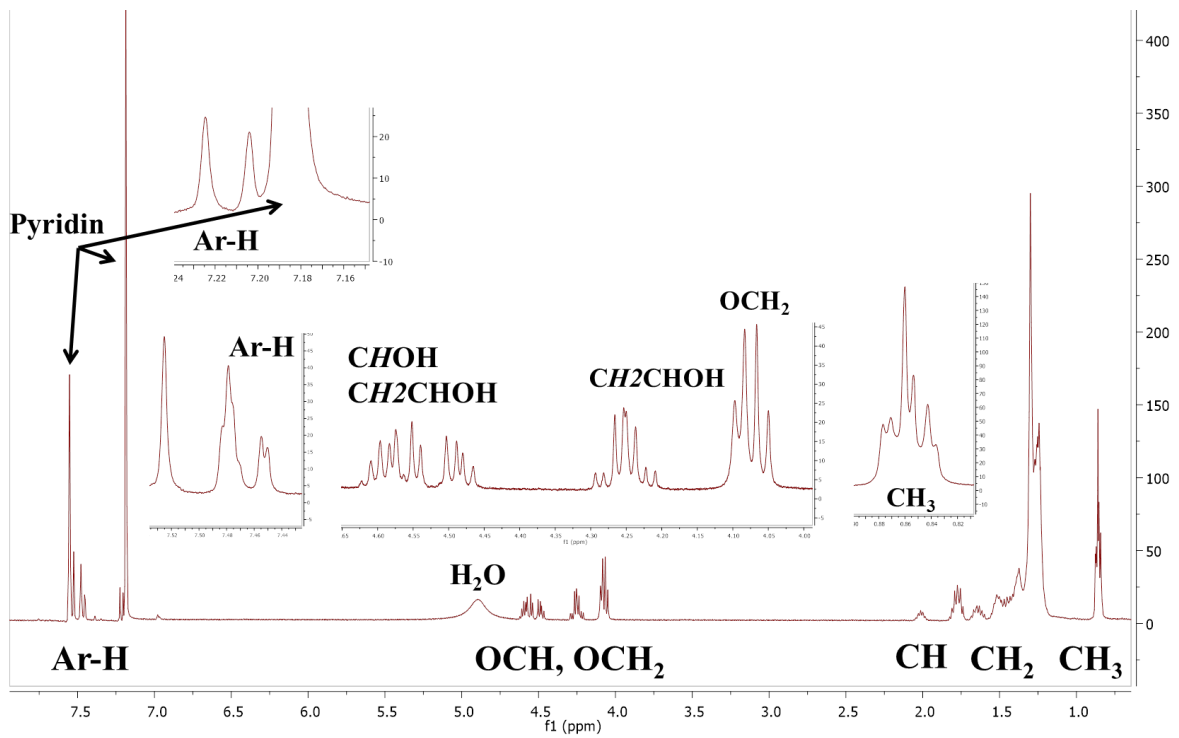
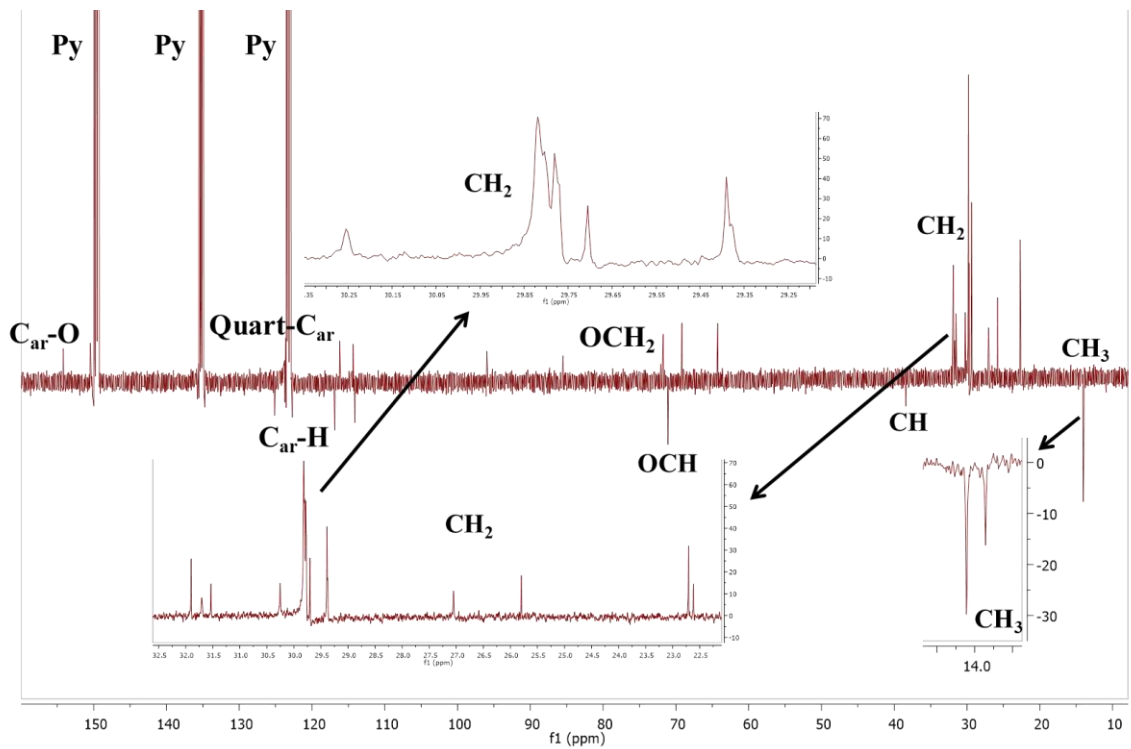
Ausbeute: 240 mg (76% d.Th.), hellgelber Feststoff

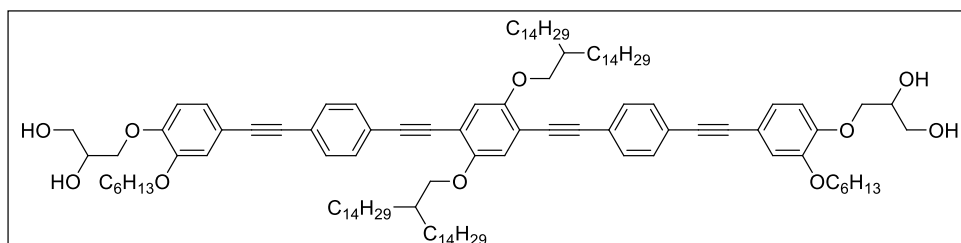
Analytik: C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1644.63 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.53 (s, 2H, ArH), 7.50-7.44 (m, 4H, ArH), 7.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, ArH), 4.63-4.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH), 4.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, CH), 4.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH), 4.11-4.04 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.07-1.96 (m, 2H, CH), 1.84-1.72 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.06 (m, 128H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 101 MHz): δ/ppm = 154.19, 150.46, 125.14, 116.88, 116.20, 114.36, 114.11 (C<sub>ar</sub>), 95.96, 85.50 (C≡C), 77.26, 71.75 (OCH<sub>2</sub>), 71.10 (OCH), 69.18, 64.25 (OCH<sub>2</sub>), 38.41 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.90, 31.70, 31.53, 30.25, 29.82, 29.78, 29.71, 29.39, 27.05, 25.80, 22.71, 22.62 (CH<sub>2</sub>), 14.04, 13.94 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>108</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>: C 78.87%, H 11.40%, gef. C 78.54%, H 11.27%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 106:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **K6/16** (400 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).Abbildung 107: APT-Spektrum der Verbindung **K6/16** (101 MHz, Pyridin- $\text{d}_5$ ).

8.4.6 *X-förmige OPE-Bolapolyphile Lm*1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol L14Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>48.1</b> | 290 mg, 0.16 mmol |
| 2) PPTS   | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)   | 60 mL             |

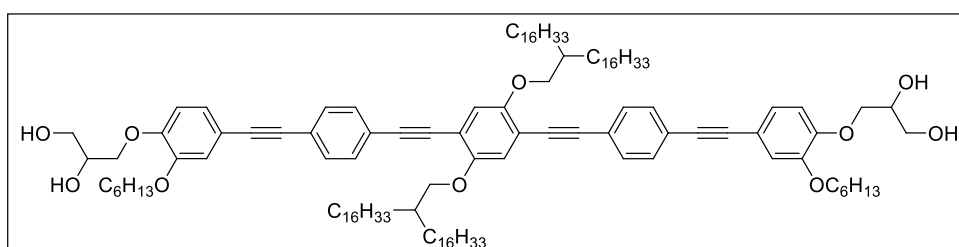
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 152 mg (55% d.Th.), hellgelber Feststoff

Analytik: C<sub>116</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>, M = 1732.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.81-7.71 (m, 8H, ArH), 7.52 (s, 2H, ArH), 7.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, ArH), 4.61-4.50 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.03-1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.65 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.08 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.33, 150.61, 131.83, 131.78, 125.34, 124.00, 116.87, 115.35, 114.28, 113.97 (C<sub>ar</sub>), 95.22, 92.82, 91.40, 88.96, 88.07 (C≡C), 72.36, 71.69 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.09, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 38.37 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.89, 31.70, 31.43, 30.21, 29.78, 29.72, 29.70, 29.39, 29.27, 27.05, 25.69, 22.70, 22.54 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.87 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>116</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub> x 1H<sub>2</sub>O: C 79.65%, H 10.60%, gef. C 79.76%, H 10.69%1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol L16Die Darstellung erfolgte nach **AAV15**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>48.2</b> | 260 mg, 0.14 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 152 mg (61% d.Th.), hellgelber Feststoff

Analytik: C<sub>124</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1844.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.81-7.71 (m, 8H, ArH), 7.52 (s, 2H, ArH), 7.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H,

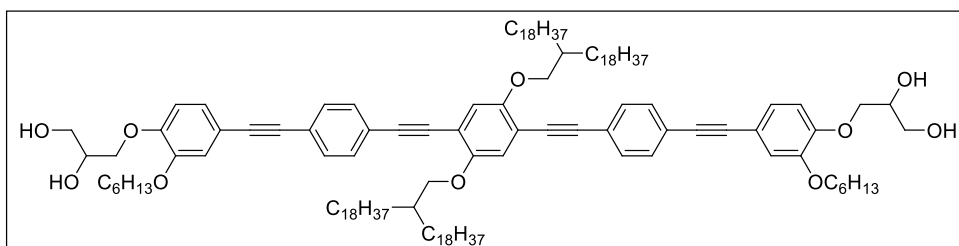
ArH), 4.59-4.50 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.05-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.02 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.33, 150.61, 131.83, 131.78, 125.35, 124.00, 116.87, 115.35, 114.29, 113.98 (C<sub>ar</sub>), 95.22, 92.81, 91.40, 88.96, 88.07 (C≡C), 72.36, 71.68 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.09, 64.20 (OCH<sub>2</sub>), 38.36 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.88, 31.44, 30.21, 29.79, 29.76, 29.72, 29.69, 29.38, 29.27, 27.04, 25.69, 22.69, 22.54 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.87 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>124</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub> x 1H<sub>2</sub>O: C 80.73%, H 10.60%, gef. C 80.84%, H 10.64%

1,4-Bis{[4-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-octadecyleicosyloxy)benzol L18

Die Darstellung erfolgte nach AAV15.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>48.3</b> | 280 mg, 0.14 mmol |
| 2) PPTS  | kat. Menge        |
| 3) Tetrahydrofuran/Methanol (1/1)  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

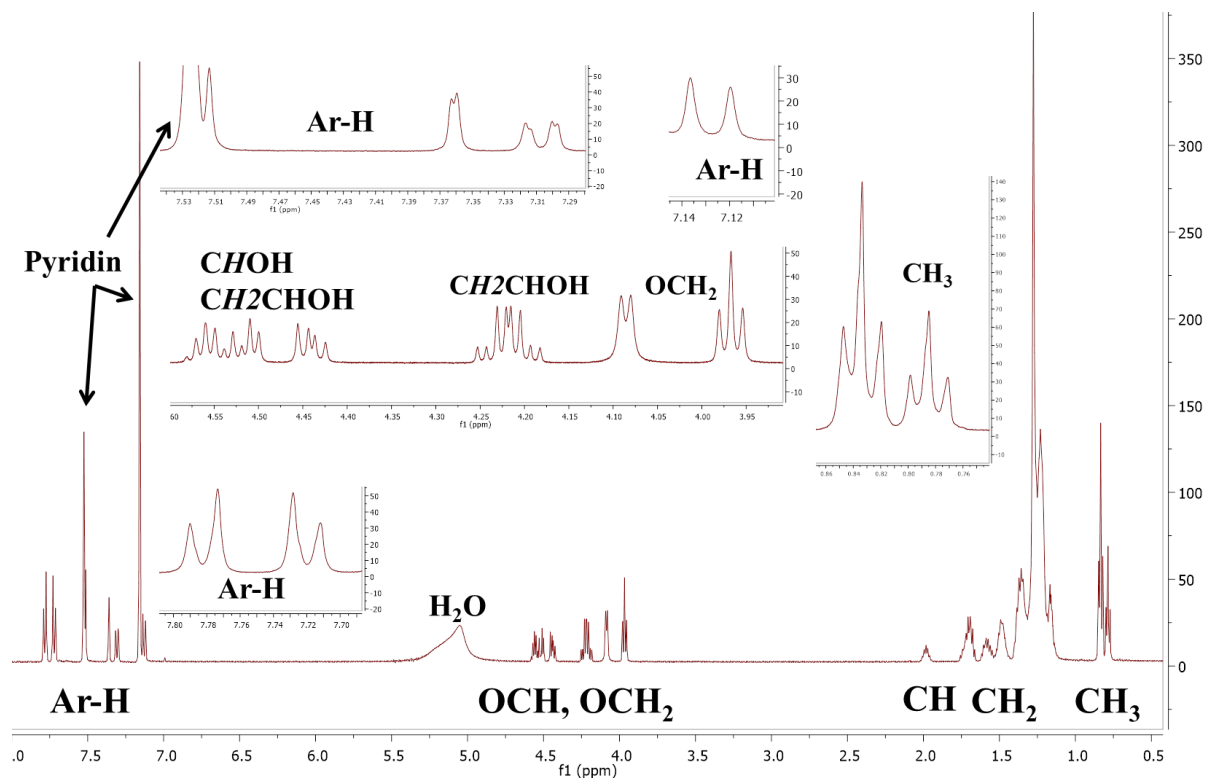
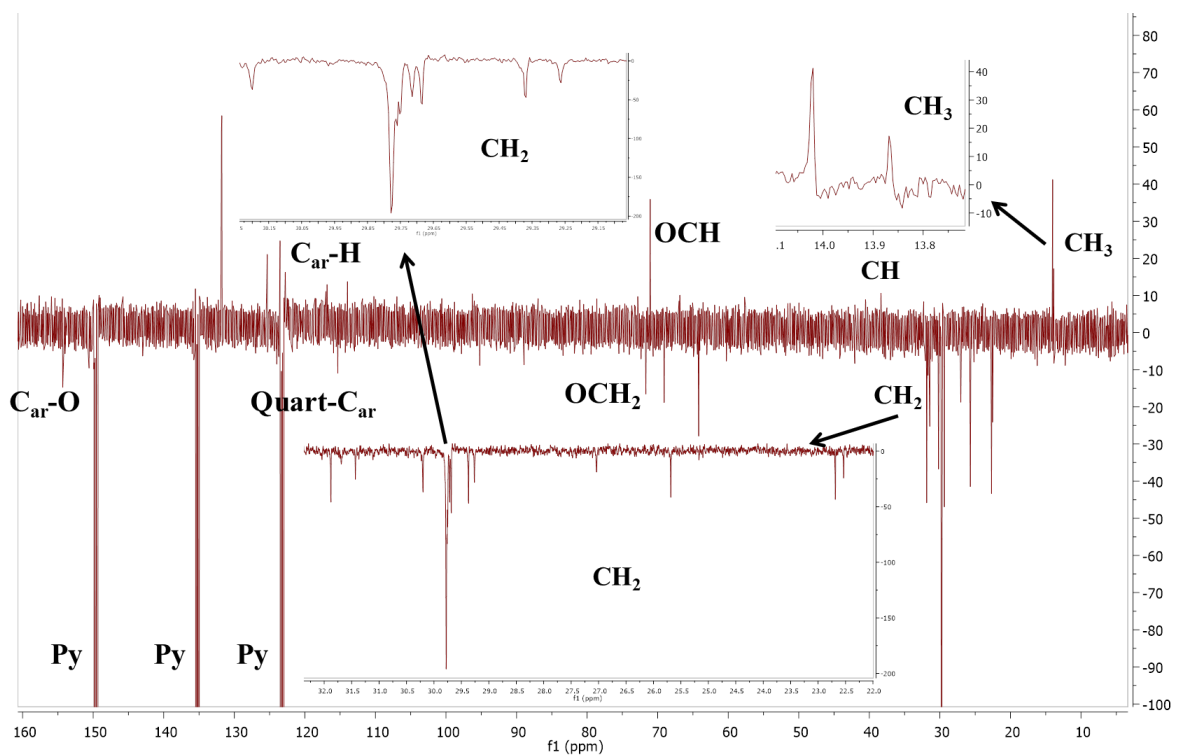
Ausbeute: 175 mg (65% d.Th.), hellgelber Feststoff

Analytik: C<sub>132</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1957.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.81-7.71 (m, 8H, ArH), 7.52 (s, 2H, ArH), 7.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, ArH), 4.60-4.50 (m, 4H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.03-1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.65 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.06 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 126 MHz): δ/ppm = 154.33, 150.61, 131.83, 131.78, 125.35, 124.00, 116.87, 115.35, 114.29, 113.98 (C<sub>ar</sub>), 95.22, 92.81, 91.40, 88.96, 88.07 (C≡C), 72.36, 71.69 (OCH<sub>2</sub>), 71.07 (OCH), 69.09, 64.21 (OCH<sub>2</sub>), 38.36 (OCH<sub>2</sub>CH), 31.88, 31.69, 31.45, 30.21, 29.79, 29.76, 29.72, 29.69, 29.38, 29.28, 27.04, 25.70, 22.69, 22.55 (CH<sub>2</sub>), 14.03, 13.87 (CH<sub>3</sub>).

EA: ber. für C<sub>132</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub> x 0.5 H<sub>2</sub>O: C 80.64%, H 10.82%, gef. C 80.42%, H 10.45%

Repräsentative NMR-SpektrenAbbildung 108:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung L16 (500 MHz, Pyridin- $d_5$ ).Abbildung 109: APT-Spektrum der Verbindung L16 (126 MHz, Pyridin- $d_5$ ).



## 9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Müller, *Der Kristall*, Zürich, **1910**.
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [4] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 163.
- [5] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16.
- [6] M. Saccone, L. Catalano, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 9281.
- [7] C. Bruder, *Phys. Unserer Zeit* **1997**, *28*, 149.
- [8] J. Winkler, *Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen*, Vincentz Network, Hannover, **2019**.
- [9] U. Schröder, *Z. Phys.* **1963**, 221.
- [10] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [11] M. Groß in *Expeditionen in den Nanokosmos*, Birkhäuser Basel, Basel, **1995**.
- [12] H. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419.
- [13] T. Ogoshi, T. Kakuta, T. Yamagishi, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2219.
- [14] H. Sahn, G. Antranikian, K.-P. Stahmann, R. Takors, *Industrielle Mikrobiologie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [15] G. Némethy, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 260.
- [16] H. Peng, Q. Li, T. Chen, *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, Elsevier, China, **2017**.
- [17] G. P. Sorenson, K. L. Coppage, M. K. Mahanthappa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14928.
- [18] C. Tschierske, D. J. Photinos, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4263.
- [19] P. Pudlo, J. Thiem, V. Vill, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1129.
- [20] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel et al., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916.
- [21] G. Castruita, V. García, E. Arias, I. Moggio, R. Ziolo, A. Ponce, V. González, J. E. Haley, J. L. Flikkema, T. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3770.
- [22] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907.
- [23] M. Alaasar, S. Poppe, C. Tschierske, *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 233.
- [24] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992.
- [25] W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *2*, 111.
- [26] Y. P. Panarin, M. Nagaraj, S. Sreenilayam, J. K. Vij, A. Lehmann, C. Tschierske, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 247801.
- [27] M. Beiner, H. Huth, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 595.
- [28] N. Lindner, M. Kölbl, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5261.
- [29] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann et al., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139.
- [30] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898.
- [31] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711.
- [32] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10787.
- [33] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Langmuir* **2000**, *16*, 6701.
- [34] L. van 't Hag, S. L. Gras, C. E. Conn, C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2705.
- [35] C. Fong, T. Le, C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1297.
- [36] C. Chen, M. Poppe, S. Poppe, C. Tschierske, F. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20820.
- [37] X. Zeng, S. Poppe, A. Lehmann, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, H. Lu, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7375.

- [38] X. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, F. Liu, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8464.
- [39] A. I. I. Tyler, G. C. Shearman, N. J. Brooks, H. Delacroix, R. V. Law, R. H. Templer, O. Ces, J. M. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3033.
- [40] M. Prehm, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2006**.
- [41] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem.* **2017**, *23*, 7196.
- [42] S. Poppe, C. Chen, F. Liu, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11196.
- [43] D. Li, M. Caffrey, *J. Mol. Biol.* **2020**, *432*, 5104.
- [44] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface Focus* **2012**, *2*, 669.
- [45] V. Abetz (Ed.) *Advances in Polymer Science, Vol. 189*, Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [46] S. Ludwigs, A. Böker, V. Abetz, A. H. Müller, G. Krausch, *Polymer* **2003**, *44*, 6815.
- [47] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8608.
- [48] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* **2005**, *307*, 96.
- [49] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4621.
- [50] Silvio Poppe, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2018**.
- [51] M. Poppe, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2018**.
- [52] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924.
- [53] M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072.
- [54] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6352.
- [55] M. Kölbl, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809.
- [56] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977.
- [57] R. Kieffer, M. Prehm, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, H. Hahn, H. Lang, G. Ungar, C. Tschierske, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1214.
- [58] X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12930.
- [59] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614.
- [60] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4203.
- [61] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6846.
- [62] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14922.
- [63] J. Chatterjee, S. Jain, F. S. Bates, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2882.
- [64] S. Poppe, X. Cheng, C. Chen, X. Zeng, R.-B. Zhang, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3296.
- [65] C. V. Kulkarni, T.-Y. Tang, A. M. Seddon, J. M. Seddon, O. Ces, R. H. Templer, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3191.
- [66] Y. Sun, P. Padmanabhan, M. Misra, F. A. Escobedo, *Soft Matter* **2017**, *13*, 8542.
- [67] M. Fayaz-Torshizi, E. A. Müller, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2021**.
- [68] V. Saranathan, C. O. Osuji, S. G. J. Mochrie, H. Noh, S. Narayanan, A. Sandy, E. R. Dufresne, R. O. Prum, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 11676.
- [69] L. Han, S. Che, *Adv. Mater* **2018**, *30*, e1705708.
- [70] M. G. Fischer, S. T. Hyde, G. E. Schröder-Turk, *Soft Matter* **2015**, *11*, 1226.
- [71] G. P. Sorenson, A. K. Schmitt, M. K. Mahanthappa, *Soft Matter* **2014**, *10*, 8229.

- [72] G. E. Schröder-Turk, T. Varslot, L. de Campo, S. C. Kapfer, W. Mickel, *Langmuir* **2011**, *27*, 10475.
- [73] G. E. Schröder-Turk, L. de Campo, M. E. Evans, M. Saba, S. C. Kapfer, T. Varslot, K. Grosse-Brauckmann, S. Ramsden, S. T. Hyde, *Faraday Discuss.* **2013**, *161*, 215-47; discussion 273-303.
- [74] Y. Han, D. Zhang, L. L. Chng, J. Sun, L. Zhao, X. Zou, J. Y. Ying, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 123.
- [75] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Cryst* **1958**, *11*, 184.
- [76] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2087.
- [77] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 237.
- [78] G. Ungar, X. Zeng, *Soft Matter* **2005**, *1*, 95.
- [79] A. B. Chang, F. S. Bates, *ACS Nano* **2020**, *14*, 11463.
- [80] N. Huang, M. R. Imam, M. J. Sienkowska, M. Peterca, M. N. Holerca, D. A. Wilson, B. M. Rosen, B. E. Partridge, Q. Xiao, V. Percec, *Giant* **2020**, *1*, 100001.
- [81] C. M. Baez-Cotto, M. K. Mahanthappa, *ACS Nano* **2018**, *12*, 3226.
- [82] Z. Su, C.-H. Hsu, Z. Gong, X. Feng, J. Huang, R. Zhang, Y. Wang, J. Mao, C. Wesdemiotis, T. Li et al., *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 899.
- [83] Sebastian Hauche, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2018**.
- [84] A. Scholte, S. Hauche, M. Wagner, M. Prehm, S. Poppe, C. Chen, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 62.
- [85] <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/geom/surface/global/skeletal/index.html> "03.08.2021 15:16 Uhr".
- [86] M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4381.
- [87] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, M. Prehm, S. Poppe, C. Tschierske, *Soft Matter* **2017**, *13*, 4676.
- [88] S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* **2017**, *9*.
- [89] H. Ebert, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2014**.
- [90] B. Glettner, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2008**.
- [91] R. Kieffer, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2008**.
- [92] X. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang et al., *Science* **2011**, *331*, 1302.
- [93] R. Zhang, X. Zeng, G. Ungar, *J. Phys. Condens. Matter.* **2017**, *29*, 414001.
- [94] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4906.
- [95] Y.-S. Shon, T. R. Lee, *Langmuir* **1999**, *15*, 1136.
- [96] A. P. Krapcho, J. F. Weimaster, J. M. Eldridge, E. G. E. Jahngen, A. J. Lovey, W. P. Stephens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 138.
- [97] G. Dakka, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1223.
- [98] S. Drescher, A. Meister, A. Blume, G. Karlsson, M. Almgren, B. Dobner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5300.
- [99] Y.-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang, C.-H. Sue, Q. Li, O. S. Miljanić, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. j.* **2009**, *15*, 13356.
- [100] H. Shimizu, K. Fujimoto, M. Furusyo, H. Maeda, Y. Nanai, K. Mizuno, M. Inouye, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1530.
- [101] A. Williamson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **37**, 350.
- [102] M. Skvorcova, A. Jirgensons, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6909.
- [103] B. T. Sharipov, O. Y. Krasnoslobodtseva, L. V. Spirikhin, F. A. Valeev, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 226.

- [104] E. W. C. Chan, P. Baek, S. M. Tan, S. J. Davidson, D. Barker, J. Travas-Sejdic, *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, e1800749.
- [105] S. Barik, S. Valiyaveetil, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2217.
- [106] M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8002.
- [107] G. Piersanti, M. Retini, J. L. Espartero, A. Madrona, G. Zappia, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4938.
- [108] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [109] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [110] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.
- [111] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [112] R. van Rijsbergen, M. J. Anteunis, A. de Bruyn, *J. Carbohydr. Chem.* **2006**, *2*, 395.
- [113] S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Comm.* **2015**, *6*, 8637.
- [114] C. Baerlocher, D. Olson, L. B. McCusker, W. M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, Amsterdam, Boston, **2007**.
- [115] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst A* **1977**, *33*, 216.
- [116] F. Liu, Xi'an, *unpublizierte Ergebnisse*, Jiaotong University.
- [117] A. H. Schoen, *NASA Technical Note* **1970**.
- [118] C. Chen, R. Kieffer, H. Ebert, M. Prehm, R. Zhang, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2747.
- [119] A. Yaghmur, L. de Campo, S. Salentinig, L. Sagalowicz, M. E. Leser, O. Glatter, *Langmuir* **2006**, *22*, 517.
- [120] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [121] C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 355.
- [122] B.-D. Lechner, P. Biehl, H. Ebert, S. Werner, A. Meister, G. Hause, K. Bacia, C. Tschierske, A. Blume, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 10861.
- [123] S. R. Nowak, K. K. Lachmayr, K. G. Yager, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8710.
- [124] <https://www.msri.org/publications/sgp/jim/papers/doublegyroid/struts/index.html> "21.07.2021 14:04 Uhr".
- [125] A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7221.
- [126] C.-Y. Chu, W.-F. Lin, J.-C. Tsai, C.-S. Lai, S.-C. Lo, H.-L. Chen, T. Hashimoto, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2471.
- [127] N. K. Minar, K. Hou, C. Westermeier, M. Döblinger, J. Schuster, F. C. Hanusch, B. Nickel, G. A. Ozin, T. Bein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7687.
- [128] M. Poppe, C. Chen, S. Poppe, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2005070.
- [129] M. Poppe, C. Chen, F. Liu, S. Poppe, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6526.
- [130] M. Leaver, A. Fogden, M. Holmes, C. Fairhurst, *Langmuir* **2001**, *17*, 35.
- [131] A. Lehmann, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12306.
- [132] Sebastian Hauche, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2016**.
- [133] <https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Verz%C3%B6gerungsplatte>, "21.07.2018 13:20 Uhr".
- [134] K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

# 10 ANHANG

## 10.1 An-1 Analytische Daten der Zwischenverbindungen

### 10.1.1 Darstellung der dialkylierten Malonester 1.X

#### Di-*n*-butylmalonsäuredimethylester 1.1

Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

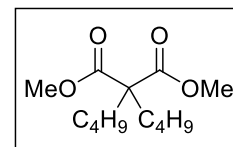
1) Malonsäuredimethylester	15.0 g, 0.11 mol
2) 1-Brombutan	34.2 g, 0.25 mol
3) Natriumhydrid	11.3 g, 0.28 mol
4) DMF	360 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 19.7 g (71% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, M = 244.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.17-1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### Di-*n*-pentylmalonsäuredimethylester 1.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

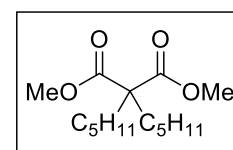
1) Malonsäuredimethylester	5.0 g, 37.9 mmol
2) 1-Brompentan	12.6 g, 83.4 mmol
3) Natriumhydrid	3.8 g, 94.8 mmol
4) DMF	150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 7.4 g (72% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, M = 272.38 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.20 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### Di-*n*-hexylmalonsäuredimethylester 1.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

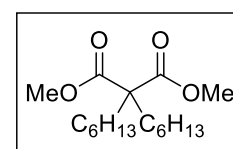
1) Malonsäuredimethylester	15.0 g, 0.11 mol
2) 1-Bromhexan	41.2 g, 0.25 mol
3) Natriumhydrid	11.3 g, 0.28 mol
4) DMF	360 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 28.1 g (83% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, M = 300.43 g/mol

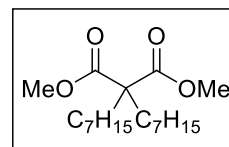
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.20 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



Di-*n*-heptylmalonsäuredimethylester 1.4Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 5.0 g, 37.9 mmol  |
| 2) 1-Bromheptan            | 14.9 g, 83.4 mmol |
| 3) Natriumhydrid           | 3.8 g, 94.8 mmol  |
| 4) DMF                     | 150 mL            |

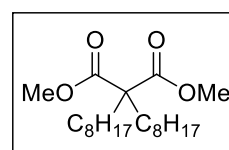
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 8.5 g (68% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, M = 328.49 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.20 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.19-1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-octylmalonsäuredimethylester 1.5Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 15.0 g, 0.11 mol |
| 2) 1-Bromoctan             | 48.3 g, 0.25 mol |
| 3) Natriumhydrid           | 11.3 g, 0.28 mol |
| 4) DMF                     | 360 mL           |

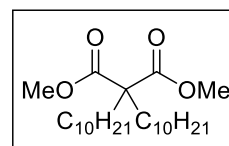
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 30.6 g (76% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, M = 356.54 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.19 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-decylmalonsäuredimethylester 1.6Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 15.0 g, 0.11 mol |
| 2) 1-Bromdecan             | 55.3 g, 0.25 mol |
| 3) Natriumhydrid           | 11.3 g, 0.28 mol |
| 4) DMF                     | 360 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

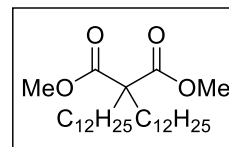
Ausbeute: 42.4 g (90% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, M = 412.36 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.19 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

Di-*n*-dodecylmalonsäuredimethylester 1.7Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 15.0 g, 0.11 mol |
| 2) 1-Bromdodecan           | 62.3 g, 0.25 mol |
| 3) Natriumhydrid           | 11.3 g, 0.28 mol |
| 4) DMF                     | 360 mL           |

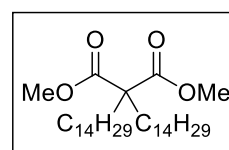
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 40.5 g (76% d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>, M = 468.75 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.91-1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.19 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-tetradecylmalonsäuredimethylester 1.8Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 10.0 g, 75.7 mmol |
| 2) 1-Bromtetradecan        | 46.2 g, 0.17 mol  |
| 3) Natriumhydrid           | 7.5 g, 0.19 mol   |
| 4) DMF                     | 250 mL            |

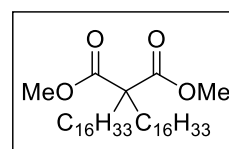
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 26.9 g (68% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>33</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>, M = 524.86 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.89-1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.18 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-hexadecylmalonsäuredimethylester 1.9Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 10.0 g, 75.7 mmol |
| 2) 1-Bromhexadecan         | 50.9 g, 0.17 mol  |
| 3) Natriumhydrid           | 7.5 g, 0.19 mol   |
| 4) DMF                     | 250 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 33.8 g (77% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 38-39°C

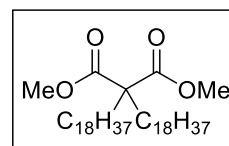
Analytik: C<sub>37</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>, M = 580.97 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.91-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.20 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



Di-*n*-octadecylmalonsäuredimethylester 1.10Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 10.0 g, 75.7 mmol |
| 2) 1-Bromooctadecan        | 55.5 g, 0.17 mol  |
| 3) Natriumhydrid           | 7.5 g, 0.19 mol   |
| 4) DMF                     | 250 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

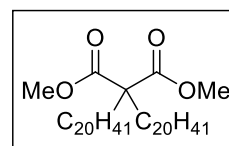
Ausbeute: 31.4 g (65% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 43-44°C

Analytik: C<sub>41</sub>H<sub>80</sub>O<sub>4</sub>, M = 637.07 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.89-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.19 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-eicosylmalonsäuredimethylester 1.11Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 10.0 g, 75.7 mmol |
| 2) 1-Bromeicosan           | 60.2 g, 0.17 mol  |
| 3) Natriumhydrid           | 7.5 g, 0.19 mol   |
| 4) DMF                     | 250 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

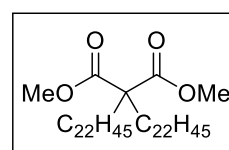
Ausbeute: 47.5 g (91% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 54-55°C

Analytik: C<sub>45</sub>H<sub>88</sub>O<sub>4</sub>, M = 693.18 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.89-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.20 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 1.19-1.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).Di-*n*-docosylmalonsäuredimethylester 1.12Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 10.0 g, 75.7 mmol |
| 2) 1-Bromdocosan           | 64.9 g, 0.17 mol  |
| 3) Natriumhydrid           | 7.5 g, 0.19 mol   |
| 4) DMF                     | 250 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 53.0 g (90% d. Th.), farbloser Feststoff

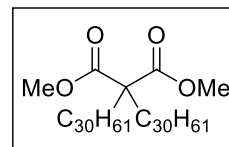
Fp: 60-61°C

Analytik: C<sub>49</sub>H<sub>96</sub>O<sub>4</sub>, M = 749.28 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.89-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.18 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 1.16-1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

Di-*n*-triacontylmalonsäuredimethylester 1.13Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1) Malonsäuredimethylester | 5.0 g, 37.9 mmol  |
| 2) 1-Bromtriacontan        | 42.0 g, 83.4 mmol |
| 3) Natriumhydrid           | 3.8 g, 94.8 mmol  |
| 4) DMF                     | 150 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

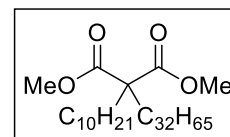
Ausbeute: 13.4 g (37% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 80-81°C

Analytik: C<sub>65</sub>H<sub>128</sub>O<sub>4</sub>, M = 973.71 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.19 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).*n*-Decyl-*n*-dotriacontylmalonsäuredimethylester 1.14Die Darstellung erfolgte nach **AAV1**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) <i>n</i> -Decylmalonsäuredimethylester | 10.2 g, 37.4 mmol |
| 2) 1-Bromdotriacontan                     | 18.0 g, 34.0 mmol |
| 3) Natriumhydrid                          | 1.8 g, 44.2 mmol  |
| 4) DMF                                    | 150 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

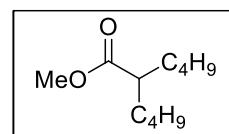
Ausbeute: 14.5 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58-59°C

Analytik: C<sub>47</sub>H<sub>92</sub>O<sub>4</sub>, M = 721.23 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.90-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.05 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.18-1.08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).**10.1.2 Darstellung der Carbonsäureester 2.X**2-*n*-Butyl-*n*-hexansäuremethylester 2.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -butylmalonsäuredimethylester 1.1 | 19.7 g, 80.6 mmol |
| 2) Lithiumchlorid                                 | 10.3 g, 0.24 mol  |
| 3) Wasser   | 1.5 mL, 29.3 mmol |
| 4) DMSO   | 320 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 7.8 g (52% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, M = 186.29 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.37-2.28 (m, 1H, CH), 1.66-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.17 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

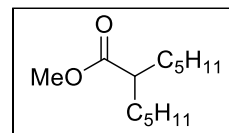
2-*n*-Pentyl-*n*-heptansäuremethylester 2.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -pentylmalonsäuredimethylester <b>1.2</b> | 7.4 g, 27.2 mmol  |
| 2) Lithiumchlorid   | 3.5 g, 81.5 mmol  |
| 3) Wasser   | 0.5 mL, 27.3 mmol |
| 4) DMSO   | 110 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 2.8 g (48% d.Th.), farbloses Öl

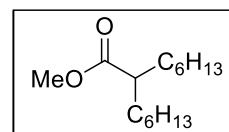
Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, M = 214.34 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.36-2.28 (m, 1H, CH), 1.67-1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.17 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Hexyl-*n*-octansäuremethylester 2.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -hexylmalonsäuredimethylester <b>1.3</b> | 28.1 g, 93.5 mmol |
| 2) Lithiumchlorid  | 11.9 g, 0.28 mol  |
| 3) Wasser  | 1.7 mL, 93.5 mmol |
| 4) DMSO  | 370 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 13.0 g (57% d.Th.), farbloses Öl

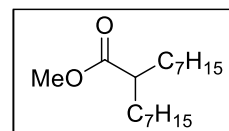
Analytik: C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, M = 242.40 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.38-2.26 (m, 1H, CH), 1.67-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.16 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Heptyl-*n*-nonansäuremethylester 2.4Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -heptylmalonsäuredimethylester <b>1.4</b> | 8.5 g, 25.9 mmol  |
| 2) Lithiumchlorid   | 3.3 g, 77.6 mmol  |
| 3) Wasser   | 0.5 mL, 25.9 mmol |
| 4) DMSO   | 100 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 3.6 g (51% d.Th.), farbloses Öl

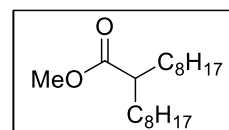
Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, M = 270.45 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.37-2.26 (m, 1H, CH), 1.68-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.15 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Octyl-*n*-decansäuremethylester 2.5Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -octylmalonsäuredimethylester <b>1.5</b> | 30.6 g, 85.8 mmol |
| 2) Lithiumchlorid  | 10.9 g, 0.26 mol  |
| 3) Wasser  | 1.6 mL, 85.8 mmol |
| 4) DMSO  | 340 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 15.9 g (62% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, M = 298.50 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.38-2.24 (m, 1H, CH), 1.68-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.15 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

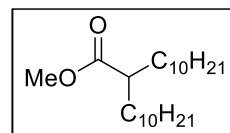
2-*n*-Decyl-*n*-dodecansäuremethylester 2.6Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -decylmalonsäuredimethylester <b>1.6</b> | 42.4 g, 0.10 mol |
| 2) Lithiumchlorid  | 13.1 g, 0.31 mol |
| 3) Wasser  | 1.9 mL, 0.10 mol |
| 4) DMSO  | 410 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 27.2 g (75% d.Th.), farbloses Öl

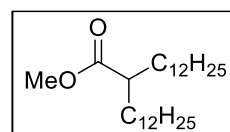
Analytik: C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, M = 354.61 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.38-2.26 (m, 1H, CH), 1.66-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.11 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradecansäuremethylester 2.7Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -dodecylmalonsäuredimethylester <b>1.7</b> | 40.5 g, 86.4 mmol |
| 2) Lithiumchlorid  | 11.0 g, 0.26 mol  |
| 3) Wasser  | 1.6 mL, 86.4 mmol |
| 4) DMSO  | 350 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 20.9 g (59% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, M = 410.72 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.37-2.25 (m, 1H, CH), 1.67-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.13 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadecansäuremethylester 2.8Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

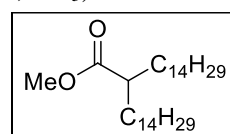
Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -tetradecylmalonsäuredimethylester <b>1.8</b> | 26.9 g, 51.3 mmol |
| 2) Lithiumchlorid   | 6.5 g, 0.15 mol   |
| 3) Wasser   | 0.9 mL, 51.3 mmol |
| 4) DMSO   | 200 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 15.7 g (66% d. Th.), farbloser Feststoff

Fp: 41-42°C

Analytik: C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>, M = 466.82 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.38-2.27 (m, 1H, CH), 1.65-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.11 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadecansäuremethylester 2.9Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

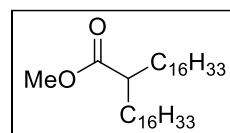
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -hexadecylmalonsäuredimethylester <b>1.9</b> | 33.8 g, 58.2 mmol |
| 2) Lithiumchlorid  | 7.4 g, 0.18 mol   |
| 3) Wasser  | 1.1 mL, 58.2 mmol |
| 4) DMSO  | 230 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 22.3 g (73% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 49-50°C

Analytik: C<sub>35</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub>, M = 522.93 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 3.66$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.40-2.25 (m, 1H, CH), 1.65-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33-1.08 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2-*n*-Octadecyl-*n*-eicosansäuremethylester 2.10

Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -octadecylmalonsäuredimethylester <b>1.10</b> | 31.4 g, 49.3 mmol |
| 2) Lithiumchlorid   | 6.3 g, 0.15 mol   |
| 3) Wasser   | 0.9 mL, 49.3 mmol |
| 4) DMSO   | 200 mL            |

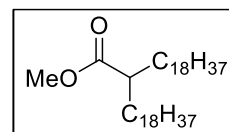
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/  $\text{CHCl}_3$  1/1 (v/v)

Ausbeute: 13.2 g (47% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 52-53°C

Analytik:  $\text{C}_{39}\text{H}_{78}\text{O}_2$ ,  $M = 579.04$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 3.66$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.38-2.24 (m, 1H, CH), 1.66-1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50-1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33-1.06 (m, 64H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



### 2-*n*-Eicosyl-*n*-docosansäuremethylester 2.11

Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -eicosylmalonsäuredimethylester <b>1.11</b> | 47.5 g, 68.5 mmol |
| 2) Lithiumchlorid   | 8.7 g, 0.21 mol   |
| 3) Wasser   | 1.2 mL, 68.5 mmol |
| 4) DMSO   | 270 mL            |

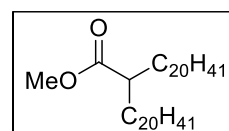
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/  $\text{CHCl}_3$  1/1 (v/v)

Ausbeute: 24.6 g (57% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 54-55°C

Analytik:  $\text{C}_{43}\text{H}_{86}\text{O}_2$ ,  $M = 635.14$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 3.66$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.39-2.24 (m, 1H, CH), 1.64-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50-1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34-1.08 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).



### 2-*n*-Docosyl-*n*-tetracosansäuremethylester 2.12

Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -docosylmalonsäuredimethylester <b>1.12</b> | 53.0 g, 70.7 mmol |
| 2) Lithiumchlorid   | 9.0 g, 0.21 mol   |
| 3) Wasser   | 1.3 mL, 70.7 mmol |
| 4) DMSO   | 230 mL            |

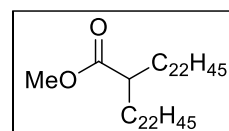
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/  $\text{CHCl}_3$  1/1 (v/v)

Ausbeute: 37.0 g (76% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 57-58°C

Analytik:  $\text{C}_{47}\text{H}_{94}\text{O}_2$ ,  $M = 691.25$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 3.66$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.37-2.27 (m, 1H, CH), 1.64-1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47-1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34-0.99 (m, 80H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

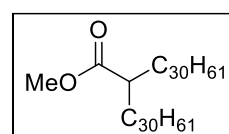


### 2-*n*-Triacontyl-*n*-dotriacontansäuremethylester 2.13

Die Darstellung erfolgte nach **AAV2**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) Di- <i>n</i> -triacontylmalonsäuredimethylester <b>1.13</b> | 13.4 g, 13.8 mmol |
| 2) Lithiumchlorid  | 1.8 g, 41.3 mmol  |
| 3) Wasser  | 0.3 mL, 13.8 mmol |



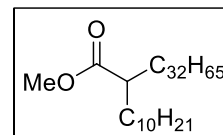
4) DMSO 60 mL  
 Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)  
 Ausbeute: 8.4 g (67% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 76-77°C  
 Analytik: C<sub>63</sub>H<sub>126</sub>O<sub>2</sub>, M = 915.67 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.35-2.25 (m, 1H, CH), 1.63-1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.03 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 2-*n*-Decyl-*n*-tetratriacontansäuremethylester 2.14

Die Darstellung erfolgte nach AAV2.

Ansatz:



1) *n*-Decyl-*n*-tetratricontylmalonsäuredimethylester 1.14 14.5 g, 20.1 mmol  
 2) Lithiumchlorid 2.6 g, 60.3 mmol  
 3) Wasser 0.4 mL, 20.1 mmol  
 4) DMSO 60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v/v)

Ausbeute: 13.3 g (76% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 59-60°C

Analytik: C<sub>45</sub>H<sub>90</sub>O<sub>2</sub>, M = 663.19 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.41-2.27 (m, 1H, CH), 1.67-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.01 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 10.1.3 Darstellung der Alkylalkohole 3.X

#### 2-*n*-Butyl-*n*-hexan-1-ol 3.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV3.

Ansatz:

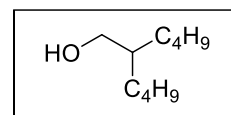
1) 2-*n*-Butyl-*n*-hexansäuremethylester 2.1 7.8 g, 41.9 mmol  
 2) Lithiumaluminiumhydrid 4.8 g, 0.13 mol  
 3) Diethylether (abs.) 250 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.4 g (81% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, M = 158.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.50-1.40 (m, 1H, CH), 1.38-1.21 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, OH), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 2-*n*-Pentyl-*n*-heptan-1-ol 3.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV3.

Ansatz:

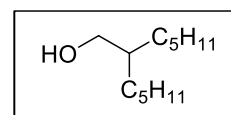
1) 2-*n*-Pentyl-*n*-heptansäuremethylester 2.2 2.8 g, 13.1 mmol  
 2) Lithiumaluminiumhydrid 1.5 g, 39.2 mmol  
 3) Diethylether (abs.) 100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.1 g (86% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O, M = 186.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48-1.38 (m, 1H, CH), 1.38-1.19 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



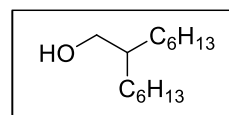
2-*n*-Hexyl-*n*-octan-1-ol 3.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -octansäuremethylester <b>2.3</b> | 13.0 g, 53.6 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid   | 6.1 g, 0.16 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)  | 300 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 7.8 g (68% d.Th.), farbloses Öl

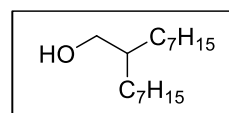
Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O, M = 214.39 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.49-1.39 (m, 1H, CH), 1.38-1.19 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Heptyl-*n*-nonan-1-ol 3.4Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Heptyl- <i>n</i> -nonansäuremethylester <b>2.4</b> | 3.6 g, 13.3 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 1.5 g, 39.9 mmol |
| 3) Diethylether (abs.)   | 100 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.6 g (82% d.Th.), farbloses Öl

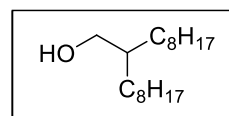
Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O, M = 242.44 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48-1.40 (m, 1H, CH), 1.39-1.18 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Octyl-*n*-decan-1-ol 3.5Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -decansäuremethylester <b>2.5</b> | 15.9 g, 53.3 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid   | 6.1 g, 0.16 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)  | 300 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 12.4 g (86% d.Th.), farbloses Öl

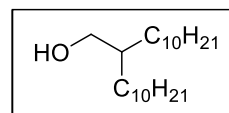
Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O, M = 270.49 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.49-1.41 (m, 1H, CH), 1.39-1.20 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 1H, OH), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Decyl-*n*-dodecan-1-ol 3.6Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Decyl- <i>n</i> -dodecansäuremethylester <b>2.6</b> | 27.2 g, 76.7 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid   | 8.7 g, 0.23 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)  | 400 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 17.1 g (68% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O, M = 326.60 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48-1.39 (m, 1H, CH), 1.36-1.18 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



2-*n*-Dodecyl-*n*-tetradecan-1-ol 3.7Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

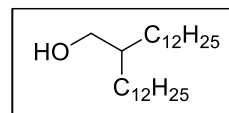
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Dodecyl- <i>n</i> -tetradecansäuremethylester <b>2.7</b> | 20.9 g, 50.9 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 5.8 g, 0.15 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)   | 300 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 19.5 g (76% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 30-33°C

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O, M = 382.71 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.49-1.39 (m, 1H, CH), 1.37-1.19 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Tetradecyl-*n*-hexadecan-1-ol 3.8Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

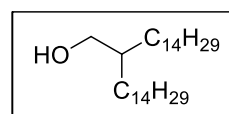
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Tetradecyl- <i>n</i> -hexadecansäuremethylester <b>2.8</b> | 15.7 g, 33.6 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 3.8 g, 0.10 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)   | 200 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 12.7 g (86% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48-49°C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>O, M = 438.81 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48-1.38 (m, 1H, CH), 1.36-1.18 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Hexadecyl-*n*-octadecan-1-ol 3.9Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

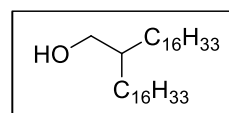
Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Hexadecyl- <i>n</i> -octadecansäuremethylester <b>2.9</b> | 22.3 g, 42.6 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid   | 4.9 g, 0.13 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)  | 250 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 12.8 g (61% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 56-57°C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>O, M = 494.92 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ / ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.48-1.37 (m, 1H, CH), 1.37-1.18 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Octadecyl-*n*-eicosan-1-ol 3.10Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

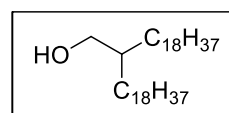
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Octadecyl- <i>n</i> -eicosansäuremethylester <b>2.10</b> | 13.2 g, 22.8 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 2.6 g, 68.4 mmol  |
| 3) Diethylether (abs.)   | 150 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 10.9 g (86% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 63-64°C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>78</sub>O, M = 551.03 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 1H, CH), 1.42-1.19 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, OH), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

2-*n*-Eicosyl-*n*-docosan-1-ol 3.11Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

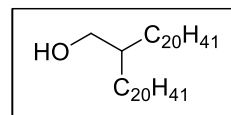
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Eicosyl- <i>n</i> -docosansäuremethylester <b>2.11</b> | 24.6 g, 38.7 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 4.4 g, 0.12 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)   | 200 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 8.5 g (36% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 66-67°C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>86</sub>O, M = 607.13 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.47-1.40 (m, 1H, CH), 1.35-1.19 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Docosyl-*n*-tetracosan-1-ol 3.12Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

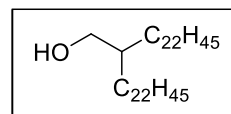
Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Docosyl- <i>n</i> -tetracosansäuremethylester <b>2.12</b> | 37.0 g, 53.5 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid   | 6.1 g, 0.16 mol   |
| 3) Diethylether (abs.)  | 300 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 14.5 g (41% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 70-71°C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>94</sub>O, M = 663.24 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 1H, CH), 1.36-1.20 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 1H, OH), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Triacontyl-*n*-dotriacontan-1-ol 3.13Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

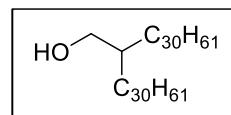
Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Triacontyl- <i>n</i> -dotriacontansäuremethylester <b>2.13</b> | 8.4 g, 9.2 mmol  |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 1.0 g, 27.5 mmol |
| 3) Diethylether (abs.)   | 200 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.3 g (16% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 82-83°C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>126</sub>O, M = 887.66 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.52-1.43 (m, 1H, CH), 1.38-1.21 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).2-*n*-Decyl-*n*-tetratriacontan-1-ol 3.14Die Darstellung erfolgte nach **AAV3**.

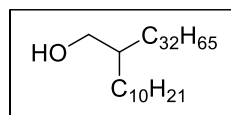
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Decyl- <i>n</i> -tetratriacontansäuremethylester <b>2.14</b> | 10.1 g, 15.3 mmol |
| 2) Lithiumaluminiumhydrid  | 1.7 g, 45.9 mmol  |
| 3) Diethylether (abs.)   | 200 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 7.9 g (81% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 64-65°C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>O, M = 635.18 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.50-1.39 (m, 1H, CH), 1.38-1.19 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1H, OH), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 10.1.4 Darstellung der verzweigten Alkylbromide 4.X

#### 1-Brom-2-*n*-butyl-*n*-hexan 4.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV4.

Ansatz:

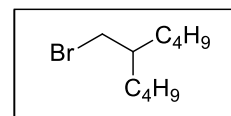
- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Butyl- <i>n</i> -hexan-1-ol 3.1 | 5.4 g, 34.1 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                                 | 85 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                          | 5 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>            | kat. Menge       |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.2 g (43% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br, M = 221.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.64-1.54 (m, 1H, CH), 1.44-1.16 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 1-Brom-2-*n*-pentyl-*n*-heptan 4.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV4.

Ansatz:

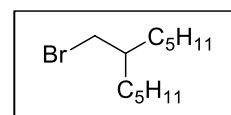
- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Pentyl- <i>n</i> -heptan-1-ol 3.2 | 2.1 g, 11.3 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                                   | 30 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                            | 2 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>              | kat. Menge       |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.7 g (63% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, M = 249.23 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65-1.54 (m, 1H, CH), 1.44-1.15 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 1-Brom-2-*n*-hexyl-*n*-octan 4.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV4.

Ansatz:

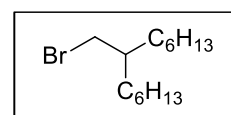
- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -octan-1-ol 3.3 | 7.8 g, 36.4 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                                 | 90 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                          | 5 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>            | kat. Menge       |

Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 8.2 g (81% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, M = 277.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65-1.56 (m, 1H, CH), 1.46-1.14 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



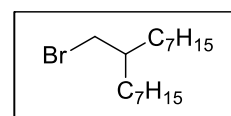
#### 1-Brom-2-*n*-heptyl-*n*-nonan 4.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV4.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Heptyl- <i>n</i> -nonan-1-ol 3.4 | 2.6 g, 10.7 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                                  | 30 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                           | 2 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>             | kat. Menge       |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan



Ausbeute: 1.3 g (41% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{16}H_{33}Br$ ,  $M = 305.34 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 3.45$  (d,  $^3J_{H,H} = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $BrCH_2$ ), 1.64-1.53 (m, 1H,  $CH$ ), 1.43-1.17 (m, 24H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3$ ).

#### 1-Brom-2-*n*-octyl-*n*-decan 4.5

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

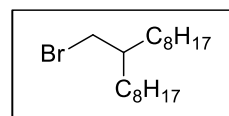
- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -decan-1-ol <b>3.5</b> | 12.4 g, 45.8 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)  | 110 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                                 | 6 mL              |
| 4) $Bu_4NHSO_4$  | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.7 g (24% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{18}H_{37}Br$ ,  $M = 333.39 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 3.44$  (d,  $^3J_{H,H} = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $BrCH_2$ ), 1.63-1.55 (m, 1H,  $CH$ ), 1.43-1.18 (m, 28H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3$ ).



#### 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-dodecan 4.6

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

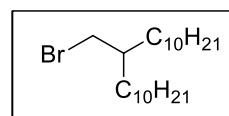
- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Decyl- <i>n</i> -dodecan-1-ol <b>3.6</b> | 17.1 g, 52.4 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)  | 130 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure                                   | 7 mL              |
| 4) $Bu_4NHSO_4$  | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 7.7 g (38% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{22}H_{45}Br$ ,  $M = 389.50 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 3.44$  (d,  $^3J_{H,H} = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $BrCH_2$ ), 1.64-1.53 (m, 1H,  $CH$ ), 1.48-1.09 (m, 36H,  $CH_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3$ ).



#### 1-Brom-2-*n*-dodecyl-*n*-tetradecan 4.7

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

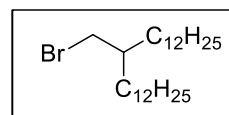
- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Dodecyl- <i>n</i> -tetradecan-1-ol <b>3.7</b> | 19.5 g, 51.0 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)   | 130 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure  | 7 mL              |
| 4) $Bu_4NHSO_4$   | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 11.1 g (49% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{26}H_{53}Br$ ,  $M = 445.60 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 3.46$  (d,  $^3J_{H,H} = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $BrCH_2$ ), 1.64-1.56 (m, 1H,  $CH$ ), 1.46-1.12 (m, 44H,  $CH_2$ ), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3$ ).



1-Brom-2-*n*-tetradecyl-*n*-hexadecan 4.8Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

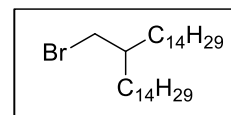
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2-Tetradecylhexadecan-1-ol <b>3.8</b> | 12.7 g, 28.9 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                          | 70 mL             |
| 3) konz. Schwefelsäure                   | 4 mL              |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>     | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 5.4 g (37% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 39-40°C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>Br, M = 501.71 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, Br-CH<sub>2</sub>), 1.62-1.55 (m, 1H, Br-CH<sub>2</sub>-CH), 1.43-1.14 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).1-Brom-2-*n*-hexadecyl-*n*-octadecan 4.9Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

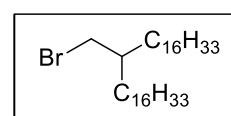
Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Hexadecyl- <i>n</i> -octadecan-1-ol <b>3.9</b> | 12.8 g, 25.9 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)  | 70 mL             |
| 3) konz. Schwefelsäure   | 4 mL              |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>                           | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 10.6 g (74% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48-50°C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>69</sub>Br, M = 557.82 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 1H, CH), 1.44-1.09 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).1-Brom-2-*n*-octadecyl-*n*-eicosan 4.10Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

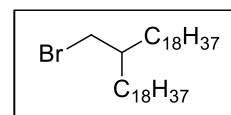
Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Octadecyl- <i>n</i> -eicosan-1-ol <b>3.10</b> | 13.2 g, 24.0 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)   | 60 mL             |
| 3) konz. Schwefelsäure  | 4 mL              |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>                          | kat. Menge        |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 8.8 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 53-54°C

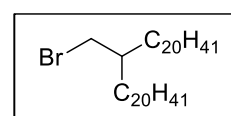
Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>77</sub>Br, M = 613.92 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.64-1.55 (m, 1H, CH), 1.46-1.07 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).1-Brom-2-*n*-eicosyl-*n*-docosan 4.11Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

- |                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| 1) 2-Eicosyldocosan-1-ol <b>3.11</b> | 8.5 g, 14.0 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                      | 40 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure               | 2 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub> | kat. Menge       |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 4.2 g (45% d.Th.), farbloser Feststoff



Fp: 59-60°C  
 Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>85</sub>Br, M = 670.03 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 1H, CH), 1.47-1.07 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### 1-Brom-2-*n*-docosyl-*n*-tetracosan **4.12**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 2-Docosyltetracosan-1-ol <b>3.12</b> | 14.5 g, 21.9 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)                         | 60 mL             |
| 3) konz. Schwefelsäure                  | 4 mL              |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>    | kat. Menge        |

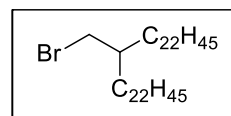
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 6.7 g (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58-69°C

Analytik: C<sub>46</sub>H<sub>93</sub>Br, M = 726.13 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 1H, CH), 1.44-1.09 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 1-Brom-2-*n*-triacontyl-*n*-dotriacontan **4.13**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Triacontyl- <i>n</i> -dotriacontan-1-ol <b>3.13</b> | 1.3 g, 1.5 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)   | 10 mL           |
| 3) konz. Schwefelsäure  | 1 mL            |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>                                | kat. Menge      |

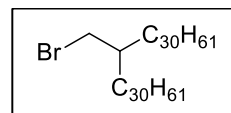
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 0.6 g (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 77-78°C

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>125</sub>Br, M = 950.56 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65-1.54 (m, 1H, CH), 1.44-1.07 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



#### 1-Brom-2-*n*-decyl-*n*-tetratriacontan **4.14**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV4**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2- <i>n</i> -Decyl- <i>n</i> -tetratriacontan-1-ol <b>3.14</b> | 7.9 g, 12.4 mmol |
| 2) HBr (48%-ig)   | 60 mL            |
| 3) konz. Schwefelsäure  | 6 mL             |
| 4) Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>                              | kat. Menge       |

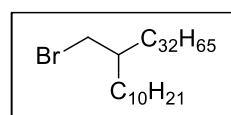
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.8 g (32% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 56-57°C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>89</sub>Br, M = 698.08 g/mol

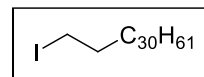
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.65-1.55 (m, 1H, CH), 1.49-1.06 (m, 80H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).



### 10.1.5 Darstellung der linearen Alkylbromide 9.X

#### 1-Iod-*n*-dotriacontan 5

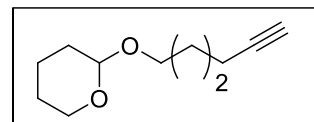
*n*-Dotriacontan-1-ol (20.0 g, 42.8 mmol), Triphenylphosphan (15.3 g, 58.3 mmol) und Imidazol (3.8 g, 55.7 mmol) werden in einer Mischung aus *n*-Hexan (abs.) und Acetonitril (abs.) (5/3; 400 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt und Iod (15.6 g, 61.3 mmol) hinzugegeben. Das Gemisch wird für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit einer 10 %igen Natriumthiosulfat-Lösung und *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub>; 4/1 (v/v)) aufgereinigt.



Ausbeute: 15.4 g (64% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 72-73  
 Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>65</sub>I, M = 576.76 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, ICH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.06 (m, 58H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 2-(5-*n*-Hexynyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran 6

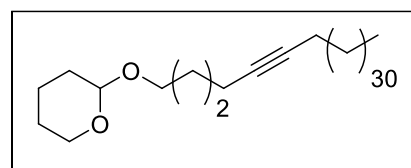
5-*n*-Hexyn-1-ol (5.0 mL, 45.3 mmol) wird in Dichlormethan (abs.; 150 mL) vorgelegt und PPTS (kat. Menge) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt und 2,3-Dihydro-4*H*-pyran (12.4 mL, 0.14 mol) zugetropft. Die Lösung wird 4 h unter DC-Kontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigen Umsatz wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) aufgereinigt.



Ausbeute: 6.2 g (82% d.Th.), farbloses Öl  
 Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, M = 186.26 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 4.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.4 Hz, 1H, OCHO), 3.90-3.82 (m, 1H, OCH (THP)), 3.79-3.72 (m, 1H, OCH (THP)), 3.54-3.46 (m, 1H, OCH), 3.44-3.37 (m, 1H, OCH), 2.27-2.19 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>), 1.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.6 Hz, 1H, CCH), 1.90-1.44 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

#### 2-(5-*n*-Octatriacontyn-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran 7

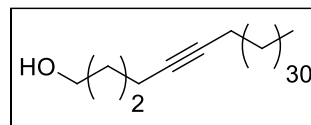
2-(5-*n*-Hexynyloxy)tetrahydro-2*H*-pyran 6 (4.1g, 21.9 mmol) wird in THF (abs.; 150 mL) vorgelegt, 30 min mit Argon entgast und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (15.0 mL, 24.1 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei -78°C gerührt. Nachfolgend wird die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht und 1-Iod-*n*-dotriacontan 5 (15.1 g, 26.2 mmol) zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktion 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird bei 0°C mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gequentscht und die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) aufgereinigt.



Ausbeute: 6.6 g (48% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 64-65°C  
 Analytik: C<sub>43</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub>, M = 631.12 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 4.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.3 Hz, 1H, OCHO), 3.94-3.81 (m, 1H, OCH (THP)), 3.79-3.69 (m, 1H, OCH (THP)), 3.56-3.45 (m, 1H, OCH), 3.44-3.35 (m, 1H, OCH), 2.19 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.13 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 1.88-1.09 (m, 70H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

5-*n*-Octatriacontyn-1-ol 8

2-(5-*n*-Octatriacontyn-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran **7** (6.6 g, 10.5 mmol) und PPTS (kat. Menge) werden in einer Ethanol/THF-Mischung (200 mL; 1:1) gelöst und für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Entschützung wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>) aufgereinigt.



Ausbeute: 3.4 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 81-82°C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>74</sub>O, M = 545.99 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.68 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.13 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 1.74-1.07 (m, 64H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

1-Brom-5-*n*-octatriacontyn 9.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV5.

Ansatz:

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1) 5- <i>n</i> -Octatriacontyn-1-ol <b>8</b> | 3.4g, 6.2 mmol  |
| 2) Triphenylposphan                          | 2.0 g, 7.5 mmol |
| 3) <i>N</i> -Bromsuccinimid                  | 1.3 g, 7.5 mmol |
| 4) DMF                                       | 100 mL          |

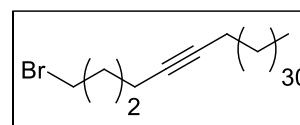
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.7 g (96% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 78-79°C

Analytik: C<sub>38</sub>H<sub>73</sub>Br, M = 609.89 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 3.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 2.20 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.13 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.02-1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.06 (m, 62H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

1-Brom-*n*-triacontan 9.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV5.

Ansatz:

- |                              |                  |
|------------------------------|------------------|
| 1) <i>n</i> -Triacontan-1-ol | 50.0 g, 0.11 mol |
| 2) Triphenylposphan          | 35.9 g, 0.14 mol |
| 3) <i>N</i> -Bromsuccinimid  | 26.4 g, 0.15 mol |
| 4) DMF                       | 400 mL           |

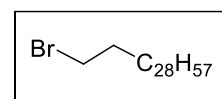
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 34.5.0 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 64-65°C

Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>Br, M = 501.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 3.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 1.92-1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.10 (m, 54H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).





### 10.1.6 Darstellung der Dialkoxydiiodbenzole 14.X und 15.X

#### 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol **10**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV6**.

Ansatz:

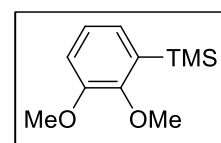
1) 1,2-Dimethoxybenzol	20.0 g, 0.15 mol
2) <i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	99.6 mL, 0.16 mol
3) Trimethylsilylchlorid	20.3 mL, 0.16 mol
4) TMEDA (abs.)	20 mL
5) <i>n</i> -Hexan (abs.)	100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 29.5.0 g (97% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si, M = 210.34 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, ArH), 6.98-6.93 (m, 2H, ArH), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0.28 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



#### 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol **11**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV6**.

Ansatz:

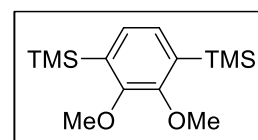
1) 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol <b>10</b>	29.5 g, 0.14 mol
2) <i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	0.11 L, 0.17 mol
3) Trimethylsilylchlorid	21.4 mL, 0.17 mol
4) TMEDA (abs.)	20 mL
5) <i>n</i> -Hexan (abs.)	100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 25.9 g (65% d.Th.), farbloses Öl

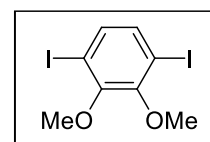
Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, M = 282.53 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.12 (s, 2H, ArH), 3.84 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 0.30 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



#### 3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol **12**

1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol **11** (25.9 g, 91.5 mmol) wird in Dichlormethan (150 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird Iodmonochlorid (37.1 g, 0.23 mol), welches in Dichlormethan aufgenommen wird, langsam zutropft. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung verdünnt und die organische von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert. Das Rohprodukt durch Umkristallisation in Ethanol gereinigt.



Ausbeute: 17.8 g (50% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 44-45°C

Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 389.96 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.24 (s, 2H, ArH), 3.87 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

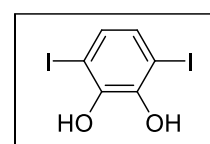
#### 3,6-Diiodocatechol **13**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV7**.

Ansatz:

1) 3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol <b>12</b>	17.8 g, 45.5 mmol
2) Bortribromid	13.0 mL, 0.14 mol
3) Dichlormethan (abs.)	150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 49/1 (v/v)



Ausbeute: 15.4 g (93% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 102-103°C  
 Analytik: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 361.90 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.01 (s, 2H, ArH), 5.63 (s, 2H, OH).

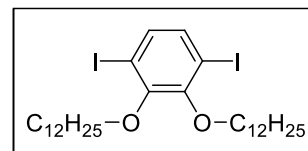
*Darstellung catecholbasierter Diiodbenzoldiether mit linearen Alkylketten 14.X*

**3,6-Diiod-1,2-didodecyloxybenzol 14.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| 1) 1-Brom- <i>n</i> -dodecan   | 2.7 g, 10.7 mmol |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b> | 1.6 g, 4.3 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat              | 5.9 g, 43.0 mmol |
| 4) TBAI                        | kat. Menge       |
| 5) DMF                         | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

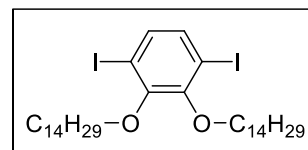
Ausbeute: 2.7 g (89% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 68-69°C  
 Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 698.54 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.22 (s, 2H, ArH), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.56-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.43-1.07 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**3,6-Diiod-1,2-ditetradecyloxybenzol 14.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| 1) 1-Brom- <i>n</i> -tetradecan | 2.5 g, 9.1 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>  | 1.4 g, 4.0 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat               | 5.5 g, 39.8 mmol |
| 4) TBAI                         | kat. Menge       |
| 5) DMF                          | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

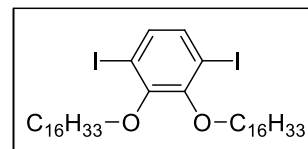
Ausbeute: 2.3 g (76% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 72-73°C  
 Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 754.65 g/mol  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.22 (s, 2H, ArH), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.11 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**3,6-Diiod-1,2-dihexadecyloxybenzol 14.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| 1) 1-Brom- <i>n</i> -hexadecan | 2.8 g, 9.3 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b> | 1.3 g, 3.7 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat              | 5.1 g, 37.0 mmol |
| 4) TBAI                        | kat. Menge       |
| 5) DMF                         | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.3 g (78% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 76-77°C

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 810.75 g/mol

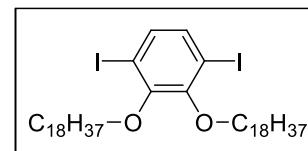
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.23 (s, 2H, ArH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.09 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-dioctadecyloxybenzol **14.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |                                |                 |
|--------------------------------|-----------------|
| 1) 1-Brom- <i>n</i> -octadecan | 0.6 g, 1.8 mmol |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b> | 0.3 g, 0.8 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat              | 1.5 g, 8.3 mmol |
| 4) TBAI                        | kat. Menge      |
| 5) DMF                         | 50 mL           |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 440 mg (61% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 80-81°C

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 866.86 g/mol,

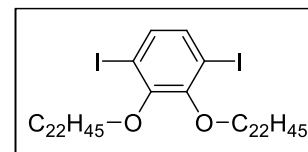
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.22 (s, 2H, ArH), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.11 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol **14.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| 1) 1-Brom- <i>n</i> -docosan   | 2.4 g, 6.1 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b> | 1.0 g, 2.8 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat              | 3.8 g, 27.7 mmol |
| 4) TBAI                        | kat. Menge       |
| 5) DMF                         | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.2 g (79% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 85-86°C

Analytik: C<sub>50</sub>H<sub>92</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 979.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.22 (s, 2H, ArH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.09 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

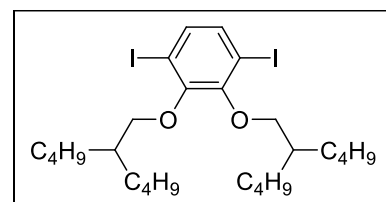
*Darstellung catecholbasierter Diobenzoldiether mit verzweigten Alkylketten 15.X*

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol **15.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -butyl- <i>n</i> -hexan <b>4.1</b> | 1.1 g, 4.9 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                           | 0.8 g, 2.3 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 3.3 g, 23.3 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.1 g (74% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 642.44 g/mol

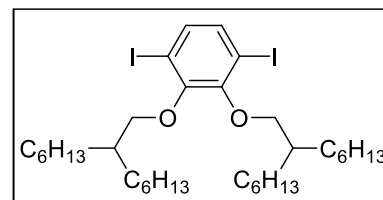
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.21 (s, 2H, ArH), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.95-1.85 (m, 2H, CH), 1.61-1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.11 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol 15.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -hexyl- <i>n</i> -octan <b>4.3</b> | 1.5 g, 5.6 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                           | 1.0 g, 2.7 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 3.7 g, 26.5 mmol |
| 4)TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.6 g (82% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 754.65 g/mol

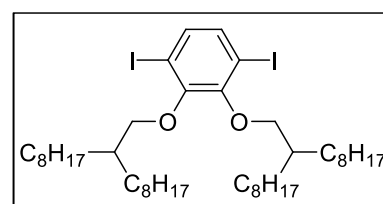
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.21 (s, 2H, ArH), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.96-1.84 (m, 2H, CH), 1.61-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.13 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol 15.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -octyl- <i>n</i> -decan <b>4.5</b> | 2.5 g, 7.6 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                           | 1.3 g, 3.5 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 4.8 g, 34.6 mmol |
| 4)TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub> Ausbeute: 2.1 g (68% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 866.86 g/mol

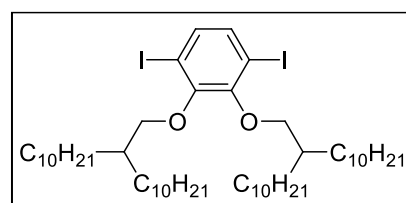
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.21 (s, 2H, ArH), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.93-1.84 (m, 2H, CH), 1.60-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.15 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol 15.4

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -decyl- <i>n</i> -dodecan <b>4.6</b> | 2.6 g, 6.7 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                             | 1.1 g, 3.1 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 4.2 g, 30.6 mmol |
| 4)TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.2 g (71% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{50}H_{92}I_2O_2$ ,  $M = 979.07 \text{ g/mol}$

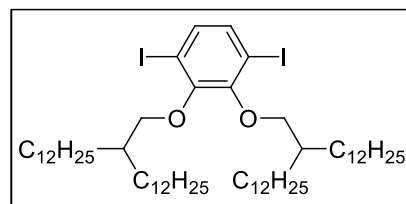
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.96-1.78 (m, 2H, CH), 1.61-1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.08 (m, 52H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **15.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -dodecyl- <i>n</i> -tetradecan <b>4.7</b> | 1.7 g, 3.9 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                  | 0.7 g, 1.8 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 2.5 g, 18.0 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.7 g (85% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $C_{58}H_{108}I_2O_2$ ,  $M = 1091.29 \text{ g/mol}$

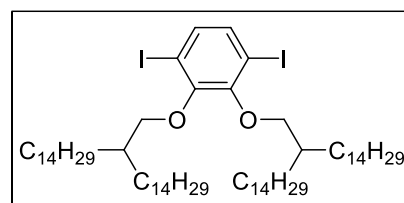
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.95-1.79 (m, 2H, CH), 1.60-1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.09 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **15.6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -tetradecyl- <i>n</i> -hexadecan <b>4.8</b> | 1.8 g, 3.7 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                    | 0.6 g, 1.7 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 2.3 g, 16.6 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.1 g (54% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 39-40°C

Analytik:  $C_{66}H_{124}I_2O_2$ ,  $M = 1203.50 \text{ g/mol}$

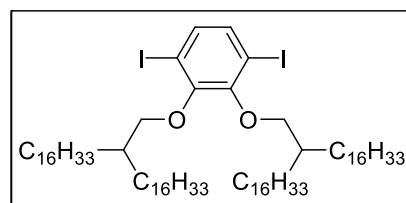
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.93-1.82 (m, 2H, CH), 1.59-1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.08 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **15.7**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -hexadecyl- <i>n</i> -octadecan <b>4.9</b> | 1.5 g, 2.7 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                   | 0.5 g, 1.3 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 1.8 g, 12.7 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.2 g (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 45-46°C

Analytik:  $C_{74}H_{140}I_2O_2$ ,  $M = 1315.71$  g/mol

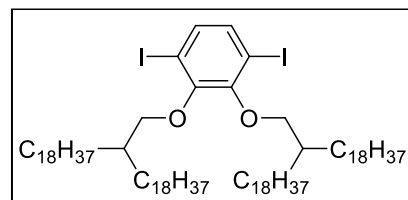
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.83 (d,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m, 2H, CH), 1.58-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.09 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **15.8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -octadecyl- <i>n</i> -eicosan <b>4.10</b> | 2.8 g, 4.6 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                  | 0.8 g, 2.1 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 2.9 g, 21.0 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $CHCl_3$

Ausbeute: 1.9 g (65% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50-51°C

Analytik:  $C_{82}H_{156}I_2O_2$ ,  $M = 1427.92$  g/mol

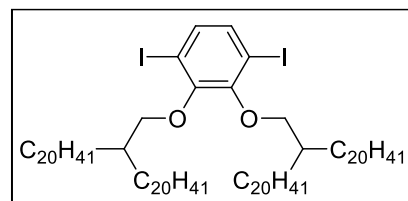
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.84 (d,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.93-1.83 (m, 2H, CH), 1.58-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.10 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 3,6-Diiod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **15.9**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -eicosyl- <i>n</i> -docosan <b>4.11</b> | 2.9 g, 4.3 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                | 0.7 g, 2.0 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 2.7 g, 19.5 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $CHCl_3$

Ausbeute: 1.9 g (63% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 55-56°C

Analytik:  $C_{90}H_{172}I_2O_2$ ,  $M = 1540.14$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta/ppm = 7.21$  (s, 2H, ArH), 3.84 (d,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.93-1.83 (m, 2H, CH), 1.59-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.12 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetraacosyloxy)benzol 15.10Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

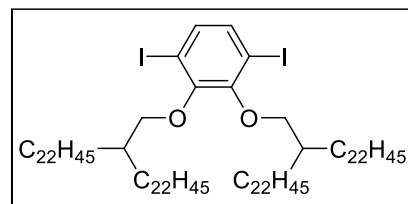
Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -docosyl- <i>n</i> -tetraacosan <b>4.12</b> | 1.9 g, 2.5 mmol  |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                    | 0.4 g, 1.2 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 1.7 g, 12.1 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.2 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 58-59°C

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>188</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 1652.35 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.21 (s, 2H, ArH), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m, 2H, CH), 1.58-1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.09 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyltetracontyloxy)benzol 15.11Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

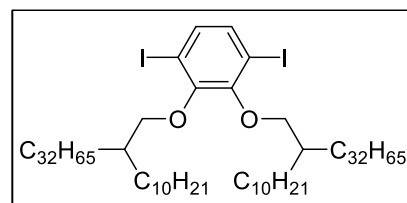
Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1-Brom-2- <i>n</i> -decyl- <i>n</i> -tetracontan <b>4.13</b> | 550 mg, 0.9 mmol |
| 2) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b>                                  | 159 mg, 0.4 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat   | 607 mg, 4.4 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 200 mg (29% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 59-60°C

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>180</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 1596.24 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.21 (s, 2H, ArH), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.91-1.82 (m, 2H, CH), 1.59-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.09 (m, 156H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).**10.1.7 Darstellung „unsymmetrischer“ catecholbasierter Diiodbenzoldiether 19.X**2-Acetoxy-3,6-diiodphenol 16Die Darstellung erfolgte nach **AAV9**.

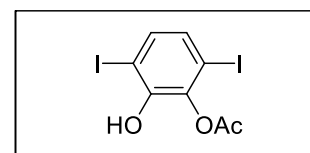
Ansatz:

- |                                |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| 1) 3,6-Diiodcatechol <b>13</b> | 14.4 g, 39.7 mmol |
| 2) Essigsäureanhydrid          | 3.8 mL, 39.7 mmol |
| 3) Acetonitril (abs.)          | 100 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9/1 (v:v)

Ausbeute: 14.0 g (87% d.Th.), farbloser Feststoff,

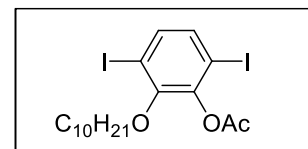
Fp: 44-45 °C

Analytik: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 403.94 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.42 (s, 1H, OH), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

2-Decyloxy-3,6-diiodphenylacetat 17.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV8b**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Acetoxy-3,6-diiodphenol <b>16</b> | 1.4 g, 3.5 mmol  |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -decan             | 0.8 mL, 3.6 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat                      | 1.4 g, 10.5 mmol |
| 4) DMF                                 | 50 mL            |

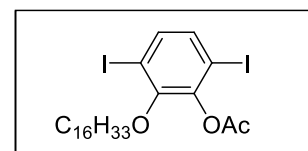
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.1 g (56% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 544.21 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, ArH), 3.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.84-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.18 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenylacetat 17.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV8b**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Acetoxy-3,6-diiodphenol <b>16</b> | 2.1 g, 5.1 mmol  |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -hexadecan         | 1.6 g, 5.4 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat                      | 2.1 g, 15.4 mmol |
| 4) DMF                                 | 50 mL            |

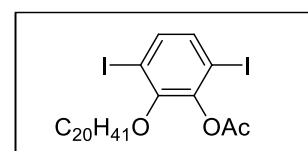
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 2.1 g (66% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 628.37 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H, ArH), 3.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.84-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.17 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).2-Eicosyloxy-3,6-diiodphenylacetat 17.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV8b**.

Ansatz:

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1) 2-Acetoxy-3,6-diiodphenol <b>16</b> | 1.0 g, 2.5 mmol |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -eicosan           | 1.0 g, 2.7 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat                      | 1.0 g, 7.4 mmol |
| 4) DMF                                 | 50 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.1 g (66% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 684.47 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H, ArH), 3.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.84-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.15 (m, 34H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



2-Decyloxy-3,6-diiodphenol 18.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV10**.

Ansatz:

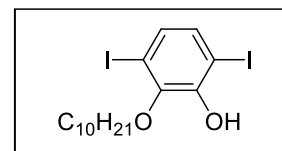
- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2-Decyloxy-3,6-diiodphenylacetat <b>17.1</b> | 1.1 g, 2.0 mmol  |
| 2) Kaliumhydroxid                               | 0.6 g, 10.0 mmol |
| 3) Ethanol/Wasser (2:1)                         | 60 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v:v)

Ausbeute: 0.8 g (80% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 502.17 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.97 (s, 1H, OH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.19 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenol 18.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV10**.

Ansatz:

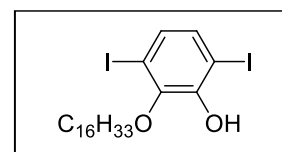
- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenylacetat <b>17.2</b> | 2.1 g, 3.4 mmol  |
| 2) Kaliumhydroxid                                   | 1.0 g, 16.9 mmol |
| 3) Ethanol/Wasser (2:1)                             | 60 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v:v)

Ausbeute: 1.6 g (79% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 586.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.97 (s, 1H, OH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90-1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.16 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

2-Triacontyloxy-3,6-diiodphenol 18.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV8b\***.

Ansatz:

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1) 1-Bromtriacontan <b>9.2</b>         | 0.7 g, 1.4 mmol |
| 2) 2-Acetoxy-3,6-diiodphenol <b>17</b> | 0.5 g, 1.3 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat                      | 0.6 g, 4.0 mmol |
| 4) DMF                                 | 50 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v:v)

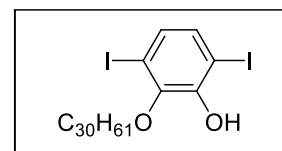
Ausbeute: 0.4 g (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 46-47°C

Analytik: C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 782.70 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.97 (s, 1H, OH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.17 (m, 54H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

\*Die Reaktion wurde bei 70 °C durchgeführt.

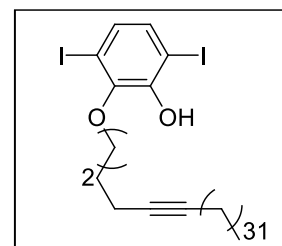
2-(5-Octatriacontyn)-3,6-diiodphenol 18.4Die Darstellung erfolgte nach **AAV8b\***.

Ansatz:

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1) 1-Brom-5-octatriacontyn <b>9.1</b>  | 1.5 g, 2.5 mmol |
| 2) 2-Acetoxy-3,6-diiodphenol <b>17</b> | 1.0 g, 2.4 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat                      | 1.0 g, 7.2 mmol |
| 4) DMF                                 | 50 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/CHCl<sub>3</sub> 1/1 (v:v)

Ausbeute: 0.4 g (19% d.Th.), farbloser Feststoff



Fp: 52-54°C

Analytik: C<sub>44</sub>H<sub>78</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 892.90 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.98 (s, 1H, OH), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.28 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.16 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>), 2.01-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.09 (m, 62H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

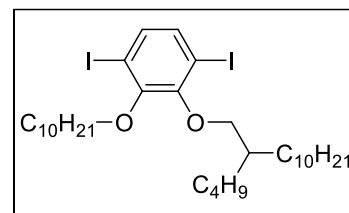
\*Die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt.

### 1-Decyloxy-2-(2-butyl-dodecyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2-Decyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.1</b>       | 540 mg, 1.1 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -butyl- <i>n</i> -dodecan | 360 mg, 1.2 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat                               | 740 mg, 5.4 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 650 mg (83% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 726.59 g/mol

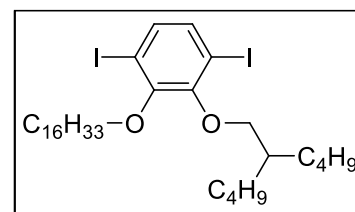
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.22-7.20 (m, 2H, ArH), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.59-1.13 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 1-Hexadecyloxy-2-(2-butylhexyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.2</b>            | 310 mg, 0.5 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -butyl- <i>n</i> -hexan <b>4.1</b> | 140 mg, 0.6 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 370 mg, 2.7 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 360 mg (92% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 726.59 g/mol

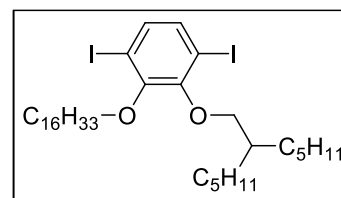
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.23-7.20 (m, 2H, ArH), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.60-1.12 (m, 38H, CH<sub>2</sub>), 0.97-0.83 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 1-Hexadecyloxy-2-(2-pentylheptyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.2</b>              | 310 mg, 0.5 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -pentyl- <i>n</i> -heptan <b>4.2</b> | 160 mg, 0.6 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 370 mg, 2.7 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 360 mg (90% d.Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $C_{34}H_{60}I_2O_2$ ,  $M = 754.65 \text{ g/mol}$   
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.23\text{-}7.20$  (m, 2H, ArH), 3.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.89-1.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH), 1.58-1.14 (m, 42H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94-0.84 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ). 1-Hexadecyloxy-2-(2-hexyloctyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.2</b>            | 310 mg, 0.5 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -hexyl- <i>n</i> -octan <b>4.3</b> | 180 mg, 0.6 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 370 mg, 2.7 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 340 mg (83% d.Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $C_{36}H_{64}I_2O_2$ ,  $M = 782.70 \text{ g/mol}$   
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.22\text{-}7.20$  (m, 2H, ArH), 3.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.79 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH), 1.58-1.11 (m, 46H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92-0.85 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ). 1-Hexadecyloxy-2-(2-heptylnonyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2-Hexadecyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.2</b>             | 310 mg, 0.5 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -heptyl- <i>n</i> -nonan <b>4.4</b> | 200 mg, 0.6 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat   | 370 mg, 2.7 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 400 mg (93% d.Th.), farbloses Öl  
 Analytik:  $C_{38}H_{68}I_2O_2$ ,  $M = 810.75 \text{ g/mol}$   
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.22\text{-}7.20$  (m, 2H, ArH), 3.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.89-1.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH), 1.61-1.11 (m, 50H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94-0.83 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

1-Triacontyloxy-2-(2-docosyltetracosyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.6**

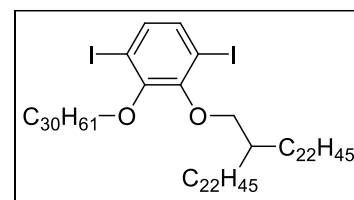
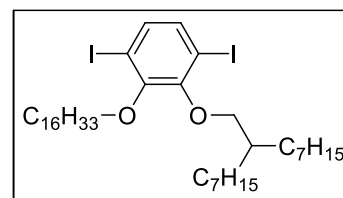
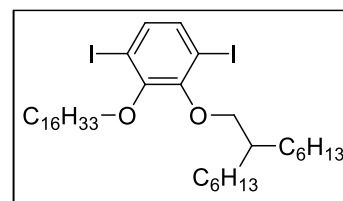
Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-Triacontyloxy-3,6-diiodphenol <b>19.3</b>                   | 440 mg, 0.6 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -docosyl- <i>n</i> -tetracosan <b>4.12</b> | 490 mg, 0.7 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 390 mg, 2.8 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
 dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 490 mg (61% d.Th.), farbloser Feststoff  
 Fp: 52-53°C  
 Analytik:  $C_{82}H_{156}I_2O_2$ ,  $M = 1427.92 \text{ g/mol}$



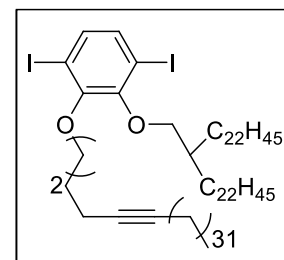
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.22\text{-}7.20$  (m, 2H, ArH), 3.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.79 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), 1.57-1.11 (m, 138H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91-0.85 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

### 1-Triacontyloxy-2-(2-docosyltetracontyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.7**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2-(5-Octatriacontyn)-3,6-diiodphenol <b>19.4</b>              | 250 mg, 0.3 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -docosyl- <i>n</i> -tetracosan <b>4.12</b> | 255 mg, 0.4 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 194 mg, 1.4 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100%  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 300 mg (70% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 50-51°C

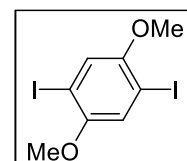
Analytik:  $\text{C}_{90}\text{H}_{168}\text{I}_2\text{O}_2$ ,  $M = 1536.10$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.24\text{-}7.22$  (m, 2H, ArH), 3.99 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.26 (tt,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2$ ), 2.15 (tt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2$ ), 1.98-1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76-1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.11 (m, 62H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93-0.86 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

### 10.1.8 Darstellung hydrochinonbasierter Diiodbenzoldiether **22.X**

#### 2,5-Diiod-1,4-dimethoxybenzol **20**

Periodsäure (5.2 g, 22.6 mmol) wird in Methanol (50 mL) vorgelegt und für 10 min. gerührt. Anschließend wird 1,4-Dimethoxybenzol (5.0 g, 36.2 mmol) und Iod (11.5 g, 45.2 mmol) zu der Lösung gegeben und bei 70°C für 4 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension auf Raumtemperatur gebracht und mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung gequentscht. Das Rohprodukt wird abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Produkt rein erhalten.



Ausbeute: 5.2 g (37% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 171-172°C

Analytik:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{I}_2\text{O}_2$ ,  $M = 389.96$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.24$  (s, 2H, ArH), 3.87 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

#### 2,5-Diiodhydrochinon **21**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV7**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 1,4-Diiod-2,5-dimethoxybenzol <b>20</b> | 5.2 g, 13.3 mmol |
| 2) Bortribromid                            | 3.8 mL, 40 mmol  |
| 3) Dichlormethan (abs.)                    | 100 mL           |

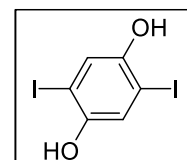
Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ , 49:1 (v:v)

Ausbeute: 4.3 g (90% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 200-203°C

Analytik:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_2$ ,  $M = 361.90$  g/mol

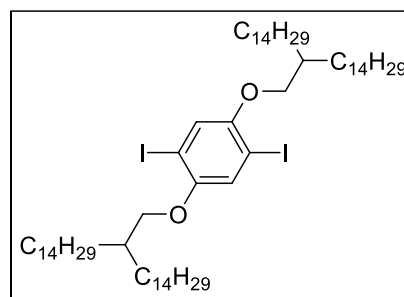
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.29$  (s, 2H, ArH), 4.94 (s, 2H, OH).



2,5-Diiod-1,4-bis(2-tetradecylhexadecyl)benzol 22.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2,5-Diiodhydrochinon <b>21</b>                                 | 451 mg, 1.3 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -tetradecyl- <i>n</i> -hexadecan <b>4.8</b> | 1.3 g, 2.5 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 1.7 g, 12.5 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

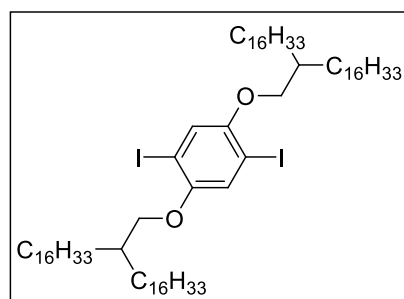
Ausbeute: 1.0 g (67% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 67-68°C

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>124</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 1203.50 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 3.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 2H, CH), 1.53-1.06 (m, 104H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).2,5-Diiod-1,4-bis(2-hexadecyloctadecyl)benzol 22.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 2,5-Diiodhydrochinon <b>21</b>                                | 550 mg, 1.5 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -hexadecyl- <i>n</i> -octadecan <b>4.9</b> | 1.8 g, 3.2 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 2.1 g, 15.2 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge       |
| 5) DMF   | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

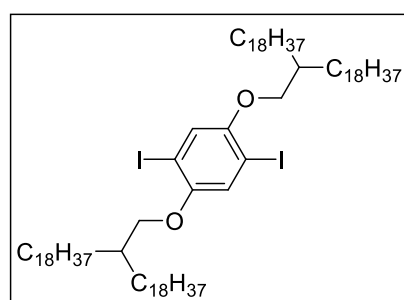
Ausbeute: 1.2 g (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 72-73°C

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>140</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 1315.71 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 3.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82-1.72 (m, 2H, CH), 1.52-1.06 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).2,5-Diiod-1,4-bis(2-octadecyleicosyl)benzen 22.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 2,5-Diiodhydrochinon <b>21</b>                               | 506 mg, 1.4 mmol |
| 2) 1-Brom-2- <i>n</i> -octadecyl- <i>n</i> -eicosan <b>4.10</b> | 1.8 g, 2.9 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 1.9 g, 14.0 mmol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 50 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.3 g (65% d.Th.), farbloser Feststoff

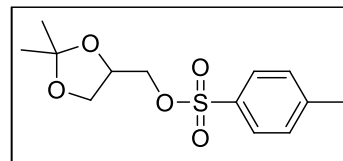
Fp: 76-77°C

Analytik: C<sub>82</sub>H<sub>156</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 1427.92 g/mol<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 3.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 2H, CH), 1.53-1.06 (m, 136H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### 10.1.9 Darstellung der Phenylboronsäure und Phenylboronsäureester 28.X

#### 1,2-*O*-Isopropyliden-3-tosylglycerol **23**

*D,L*-1,2-Isopropylidenglycerol (20 g, 0.15 mol) und Natriumhydroxid (9.1 g, 0.23 mol) werden in einem THF/H<sub>2</sub>O-Gemisch (4/1, 200 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird Tosylchlorid (31.8 g, 0.17 mol) portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur unter 5



°C gehalten werden muss. Die Lösung wird bei 0°C 3 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch auf Eiswasser (100 mL) gegeben und in Dichlormethan aufgenommen. Die wässrige Phase wird von der organischen Phase abgetrennt und mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch Umkristallisation in *n*-Pentan aufgereinigt.

Ausbeute: 38.3 g (89% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 46-47°C

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S, M = 286.34 g/mol

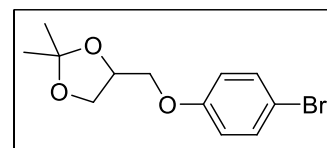
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.31-4.23 (m, 1H, CH), 4.07-3.94 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 1,2-*O*-Isopropyliden-3-(4-bromphenyloxy)propan-1,2-diol **24**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) 1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-3-tosylglycerol <b>23</b> | 38.3 g, 0.13 mol |
| 2) 4-Bromphenol   | 46.3 g, 0.27 mol |
| 3) Kaliumcarbonat   | 55.0 g, 0.40 mol |
| 4) TBAI   | kat. Menge       |
| 5) DMF  | 300 mL           |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 26.4 g (69% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 137-138°C

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>3</sub>, M = 287.15 g/mol

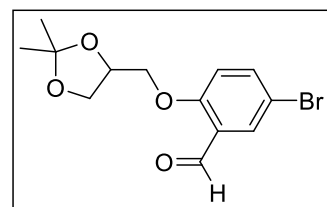
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 2H, ArH), 6.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 2H, ArH), 4.46 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 1H, CH), 4.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-ylmethoxy)benzaldehyd **25**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-3-tosylglycerol <b>23</b> | 10.0 g, 35.0 mmol |
| 2) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd                            | 9.1 g, 45.4 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 31.4 g, 0.23 mol  |
| 4) TBAI   | kat. Menge        |
| 5) DMF  | 150 mL            |



Reinigung: Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

Ausbeute: 9.7 g (88% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 315.16 g/mol

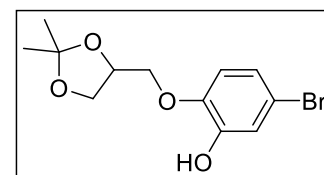
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 10.31 (s, 1H, CHO), 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1H, ArH), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.1 Hz, 1H, ArH), 4.47 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.1 Hz,

1H, CH), 4.16 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol **26**

5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzaldehyd **25**

(9.7 g, 30.8 mmol) wird in Dichlormethan (abs.; 150 mL) vorgelegt und die Lösung für 30 min entgast. Anschließend wird portionsweise *m*-CPBA (77 w% in Wasser, 16.6 g, 73.9 mmol) zugegeben und die Reaktion 8 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktion auf



Raumtemperatur wird Ammoniak (2M in Methanol; 46 mL) zugegeben und für weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gründlich mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan/ EE; 2:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 8.2 g (88% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 303.15 g/mol

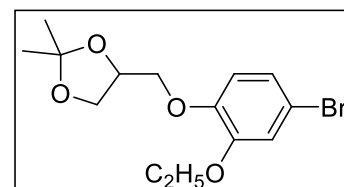
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.09 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1H, ArH), 6.93 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1H, ArH), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H, ArH), 6.36 (s, 1H, OH), 4.46 (quin,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$  Hz, 1H, CH), 4.14 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Brom-2-ethoxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol <b>26</b> | 11.2 g, 36.9 mmol |
| 2) Bromethan  | 3.3 mL, 44.3 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat   | 25.5 g, 0.18 mol  |
| 4) TBAI   | kat. Menge        |
| 5) DMF  | 200 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid) dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 9.3 g (83% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 331.20 g/mol

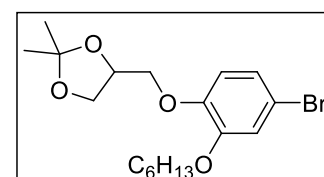
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.01-6.97 (m, 2H, ArH), 6.81-6.77 (m, 1H, ArH), 4.50-4.43 (m, 1H, CH), 4.15 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.05-3.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Brom-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV8a**.

Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenol <b>26</b> | 11.2 g, 36.9 mmol |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -hexan  | 7.3 g, 44.3 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat   | 25.5 g, 0.18 mol  |
| 4) TBAI   | kat. Menge        |



5) DMF 200 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 10.5 g (74% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 387.31 g/mol

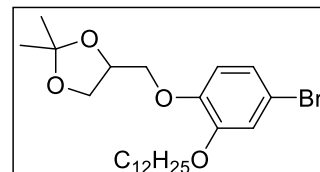
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.00-6.96 (m, 2H, ArH), 6.80-6.76 (m, 1H, ArH), 4.49-4.42 (m, 1H, CH), 4.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>). 3.99-3.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.84-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Brom-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 27.3

Die Darstellung erfolgte nach AAV8a.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxyphenol <b>26</b> | 10.9 g, 36.1 mmol |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -dodecan                                       | 11.7 g, 46.9 mmol |
| 3) Kaliumcarbonat  | 24.9 g, 0.18 mol  |
| 4) TBAI  | kat. Menge        |
| 5) DMF   | 200 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 12.8 g (75% d.Th.), rötliches Öl

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 471.47 g/mol

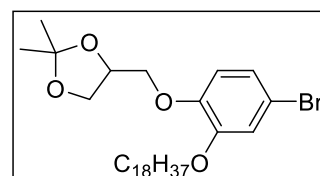
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.01-6.96 (m, 2H, ArH), 6.81-6.76 (m, 1H, ArH), 4.49-4.42 (m, 1H, CH), 4.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>). 3.99-3.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.84-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.20 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-Brom-2-octadecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 27.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV8a.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 5-Brom-2-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxyphenol <b>26</b> | 5.0 g, 16.5 mmol  |
| 2) 1-Brom- <i>n</i> -octadecan                                     | 6.9 g, 20.6 mmol  |
| 3) Kaliumcarbonat  | 11.4 g, 82.5 mmol |
| 4) TBAI  | kat. Menge        |
| 5) DMF   | 200 mL            |



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: 100% *n*-Hexan (Entfernung Reste Alkylbromid)  
dann weiter mit 100% CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 8.8 g (96% d.Th.), rötliches Öl

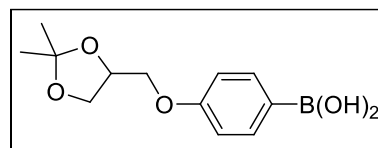
Analytik: C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>BrO<sub>4</sub>, M = 555.63 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.00-6.96 (m, 2H, ArH), 6.80-6.77 (m, 1H, ArH), 4.48-4.42 (m, 1H, CH), 4.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>). 3.98-3.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.83-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.15 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure **28.1**

1,2-*O*-Isopropyliden-3-(4-bromphenoxy)propan-1,2-diol **24** (26.4 g, 92.0 mmol) wird in THF (abs., 200 mL) vorgelegt und auf -85°C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 87.0 mL, 0.15 mol) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch 20 min bei -85 °C gerührt. Nachfolgend wird der Lösung portionsweise Trimethylborat (31.1 mL, 0.28 mol) zugegeben und über Nacht, unter Rühren, auf Raumtemperatur gebracht. Zu der Lösung wird eine Sorenson-Puffer-Lösung [Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2 H<sub>2</sub>O/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.15 M : 0.15 M), pH = 5.5, 200 mL] gegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird in Diethylether aufgenommen und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abdestilliert und Das Rohprodukt durch Umkristallisation in Chloroform aufgereinigt.



Ausbeute: 5.5 g (24% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 98-100°C

Analytik: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>5</sub>, M = 252.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, ArH), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H, ArH), 4.46 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 1H, CH), 4.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan )]-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3,4-dioxolan **28.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV11**.

Ansatz:

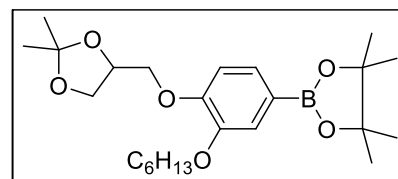
- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 4-(4-Brom-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>27.2</b> | 5.0 g, 12.9 mmol |
| 2) Bis(pinacolato)diboron  | 3.0 g, 11.6 mmol |
| 3) Kaliumacetat  | 3.8 g, 38.7 mmol |
| 4) Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>   | 283 mg, 0.4 mmol |
| 5) DMF (abs.)  | 150 mL           |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 4.3 g (52% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>BO<sub>6</sub>, M = 434.37 g/mol

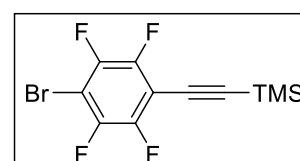
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, ArH), 7.29 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 1H, ArH), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, ArH), 4.52-4.45 (m, 1H, CH), 4.18-4.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.04-3.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.84-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 12H, BOCCH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

Darstellung der Ethinyltolane **31.X**(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-bromphenylethinyl)trimethylsilan **29**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzol   | 10.0 g, 32.5 mmol |
| 2) Trimethylsilylacetylen                  | 4.1 mL, 29.2 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) | 1.0 g, 0.88 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid                         | 114 mg, 0.58 mmol |



5) Triethylamin (abs.) 300 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 19.4 g (46% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>BrF<sub>4</sub>Si, M = 325.17 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 0.29 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = -133.26 -133.41 (m, 2F, ArF), -135.03 - -135.17 (m, 2F, ArF).

#### 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyltrimethylsilan **30.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

1) 4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-

-dimethyl-1,3-dioxolan **24**

19.8 g 0.07 mol

2) Trimethylsilylacetylen

12.8 mL, 0.09 mol

3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

2.4 g, 2.1 mmol

4) Kupfer(I)-iodid

0.4 g, 2.1 mmol

5) Triethylamin (abs.)

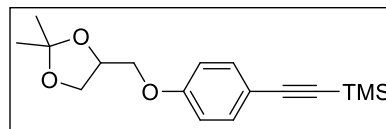
300 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 19.4 g (91% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Si, M = 304.46 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.42-7.37 (m, 2H, ArH), 6.86-6.80 (m, 2H, ArH), 4.50-4.44 (m, 1H, CH), 4.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.08-4.02 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.97-3.92 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



#### 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

1) 4-(4-Brom-2-ethoxyphenoxy)methyl-

2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.1**

9.3 g, 28.1 mmol

2) Trimethylsilylacetylen

5.2 mL, 36.5 mmol

3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

1.0 g, 0.9 mmol

4) Kupfer(I)-iodid

0.1 g, 0.8 mmol

5) Triethylamin (abs.)

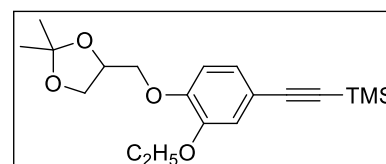
150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 8.8 g (90% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Si, M = 348.51 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.51-4.44 (m, 1H, CH), 4.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.07-3.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



#### 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

1) 4-(4-Brom-2-hexyloxyphenoxy)methyl-

2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.2**

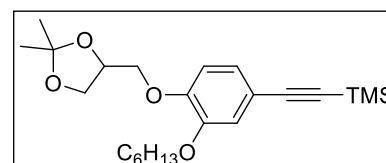
10.5 g, 27.1 mmol

2) Trimethylsilylacetylen

5.0 mL, 35.2 mmol

3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

0.9 g, 0.8 mmol



- 4) Kupfer(I)-iodid 0.2 g, 0.8 mmol  
 5) Triethylamin (abs.) 150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 10.9 g (99% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$ ,  $M = 404.62 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.02$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.96 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 4.50-4.43 (m, 1H, CH), 4.15 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01-3.93 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.84-1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50-1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.19 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.24 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

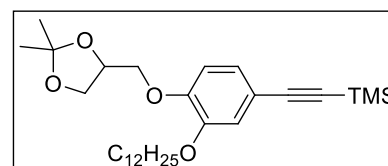
- 1) 4-(4-Brom-2-dodecyloxyphenoxy-  
methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.3** 12.8 g, 27.2 mmol  
 2) Trimethylsilylacetylen 5.0 mL, 35.3 mmol  
 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) 0.9 g, 0.8 mmol  
 4) Kupfer(I)-iodid 0.2 g, 0.8 mmol  
 5) Triethylamin (abs.) 150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 12.4 g (94% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Si}$ ,  $M = 488.77 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.02$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.96 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 4.50-4.42 (m, 1H, CH), 4.14 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00-3.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.83-1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.16 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.24 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).



#### 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-octadecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

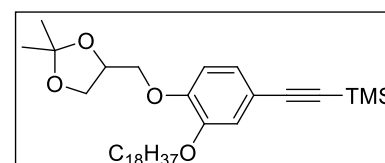
- 1) 4-(4-Brom-2-octadecyloxyphenoxy-  
methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **27.4** 5.2 g, 9.3 mmol  
 2) Trimethylsilylacetylen 1.7 mL, 12.1 mmol  
 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) 155 mg, 0.3 mmol  
 4) Kupfer(I)-iodid 50 mg, 0.3 mmol  
 5) Triethylamin (abs.) 100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 4.6 g (87% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}$ ,  $M = 572.93 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.02$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.96 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H, ArH), 4.50-4.43 (m, 1H, CH), 4.15 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00-3.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.83-1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.13 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.24 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).



4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen 31.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

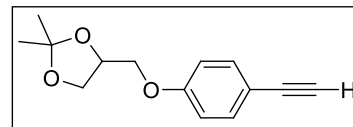
- 1) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyltrimethylsilan **30.1** 19.4 g, 63.7 mmol
- 2) Kaliumcarbonat 44.0 g, 0.32 mol
- 3) Dichlormethan/ Methanol 150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 19.4 g (91% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, M = 232.28 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.44-7.40 (m, 2H, ArH), 6.87-6.84 (m, 2H, ArH), 4.50-4.44 (m, 1H, CH), 4.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (s, 1H, C≡CH), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-(4-Ethynyl-2-ethoxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 31.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

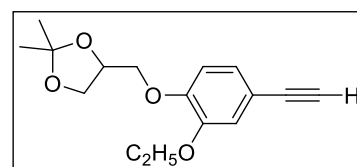
- 1) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.2** 8.8 g, 25.3 mmol
- 2) Kaliumcarbonat 17.5 g, 0.13 mol
- 3) Dichlormethan/ Methanol 150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.8 g (54% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, M = 276.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.50-4.44 (m, 1H, CH), 4.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.08-3.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 1H, C≡CH), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 31.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

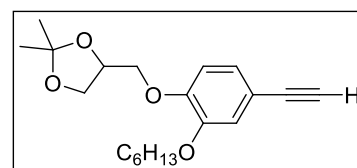
- 1) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **30.3** 11.0 g, 27.1 mmol
- 2) Kaliumcarbonat 18.7 g, 0.14 mol
- 3) Dichlormethan/ Methanol 150 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 6.7 g (75% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, M = 332.43 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, ArH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.50-4.44 (m, 1H, CH), 4.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.00-3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 1H, C≡CH), 1.83-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.29 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



**4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 31.4**Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>30.4</b> | 12.4 g, 25.4 mmol |
| 2) Kaliumcarbonat  | 17.5 g, 0.13 mol  |
| 3) Dichlormethan/ Methanol   | 150 mL            |

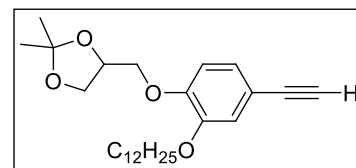
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 6.2 g (59% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 40-41°C

Analytik: C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, M = 416.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.51-4.43 (m, 1H, CH), 4.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.00-3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 1H, C≡CH), 1.83-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.15 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4-(4-Ethynyl-2-octadecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 31.5**Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-octadecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>30.5</b> | 4.6 g, 8.1 mmol  |
| 2) Kaliumcarbonat  | 5.6 g, 40.3 mmol |
| 3) Dichlormethan/ Methanol   | 100 mL           |

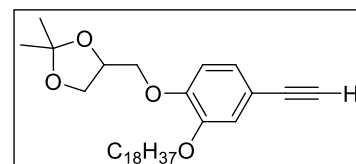
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 3.6 g (88% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 65-66°C

Analytik: C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, M = 500.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, ArH), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, ArH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.51-4.43 (m, 1H, CH), 4.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.01-3.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 1H, C≡CH), 1.84-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48-1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.12 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**10.1.10 Darstellung der Arylacetylene 33.X****4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxymethyl]ethynylphenylethynyltrimethylsilan 32.1**Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

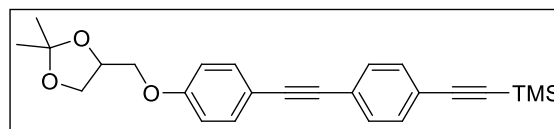
Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylen <b>31.1</b> | 13.4 g, 57.9 mmol |
| 2) (4-Bromphenylethynyl)trimethylsilan                                    | 15.4 g, 60.8 mol  |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                | 2.0 g, 1.7 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 0.3 g, 1.7 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 200 mL            |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 12.0 g (51% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 114-115°C

Analytik: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Si, M = 404.57 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.49\text{--}7.43$  (m, 6H, ArH), 6.92–6.87 (m, 2H ArH), 4.51–4.45 (m, 1H, CH), 4.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

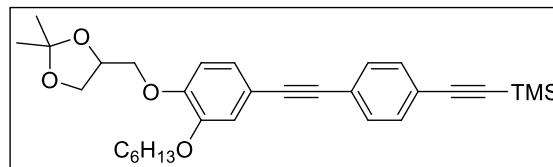
4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxymethyl]ethynylphenylethynyltrimethylsilan

**32.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

- 1) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan\_31.3
- 2) (4-Bromophenylethynyl)trimethylsilan
- 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
- 4) Kupfer(I)-iodid
- 5) Triethylamin (abs.)



5.0 g, 15.0 mmol

4.2 g, 16.6 mmol

0.5 g, 0.5 mmol

0.1 g, 0.5 mmol

100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 6.5 g (86% d.Th.), gelbliches Öl

Analytik:  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$ ,  $M = 504.73$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.46\text{--}7.40$  (m, 4H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 7.02 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H, ArH), 4.52–4.45 (m, 1H, CH), 4.16 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.12 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03–3.96 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.87–1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53–1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39–1.23 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

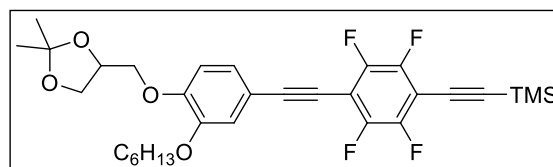
4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxymethyl]ethynyl-2,3,5,6-

tetrafluorophenylethynyltrimethylsilan **32.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.

Ansatz:

- 1) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan\_31.3
- 2) (2,3,5,6-Tetrafluoro-4-bromophenylethynyl)trimethylsilan **28**
- 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
- 4) Kupfer(I)-iodid
- 5) Triethylamin (abs.)



2.4 g, 7.2 mmol

2.4 g, 7.2 mmol

250 mg, 0.22 mmol

28 mg, 0.15 mmol

100 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 1.9 g (46% d.Th.), gelbes Öl

Analytik:  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{O}_4\text{Si}$ ,  $M = 576.69$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.15$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 7.05 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H, ArH), 4.52–4.45 (m, 1H, CH), 4.19–4.11 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04–3.96 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.86–1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52–1.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39–1.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.29 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -137.12$  -  $-137.26$  (m, 2F, ArF),  $-137.56$  -  $-137.70$  (m, 2F, ArF).

4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 33.1Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

1) 4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-phenoxy-methyl]ethynylphenylethynyltrimethylsilan **32.1**

2) Kaliumcarbonat

3) Dichlormethan/ Methanol

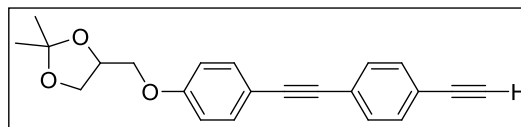
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 5.6 g (57% d.Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 117-118°C

Analytik: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, M = 332.39 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.51-7.45 (m, 6H, ArH), 6.93-6.87 (m, 2H ArH), 4.52-4.45 (m, 1H, CH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (s, 1H, C≡CH), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



12.0 g, 29.7 mmol

20.5 g, 0.15 mol

150 mL

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy-methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen 33.2Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

1) 4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxy-methyl]ethynylphenylethynyltrimethylsilan **32.2** 6.5 g, 12.9 mmol

2) Kaliumcarbonat

3) Dichlormethan/ Methanol

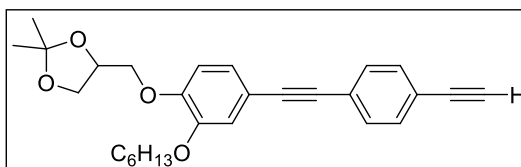
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.7 g (30% d. Th.), gelblicher Feststoff

Fp: 94-95°C

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, M = 432.55 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.53-7.44 (m, 4H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 1H, ArH), 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H, ArH), 4.52-4.45 (m, 1H, CH), 4.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.03-3.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>2</sub>), 3.16 (s, 1H, C≡CH), 1.86-1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.29 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).



9.9 g, 64.4 mol

100 mL

4-[4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxy-methyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylacetylen 33.3Die Darstellung erfolgte nach **AAV13**.

Ansatz:

1) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxy-methyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyltrimethylsilan **32.3** 1.9 g, 3.3 mmol

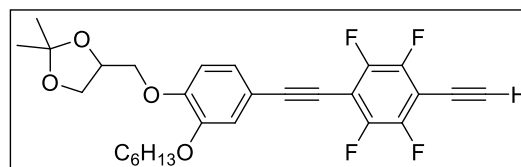
2) Kaliumcarbonat

3) Dichlormethan/ Methanol

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.1 g (66% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 105-106°C

Analytik: C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, M = 504.51 g/mol

2.3 g, 16.5 mol

100 mL

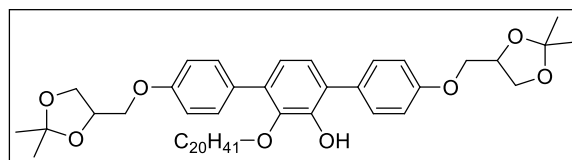
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.16$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 7.06 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 1H, ArH), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H, ArH), 4.53-4.44 (m, 1H, CH), 4.19-4.10, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04-3.96 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 3.69 (s, 1H  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.86-1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -137.13$  -  $-137.15$  (m, 4F, ArF).

### 10.1.11 Darstellung der *p*-terphenylbasierten Acetonide 35.X-36.X

#### 2'-Hydroxy-3'-eicosyloxy-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 34

Die Darstellung erfolgte nach AAV14.



Ansatz:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1) 2-Eicosyloxy-3,6-diiodphenylacetat <b>17.3</b>                           | 1.1 g, 1.6 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 1.1 g, 4.3 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 92 mg, 0.1 mmol |
| 4) Natriumhydroxid*   | 0.3 g, 6.4 mmol |
| 5) THF/ $\text{NaHCO}_3$ -Lösung  | 100 mL          |

\*Verbindung wurde ohne weitere Aufarbeitung entschützt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 0.5 g (70% d.Th.), farbloser Feststoff

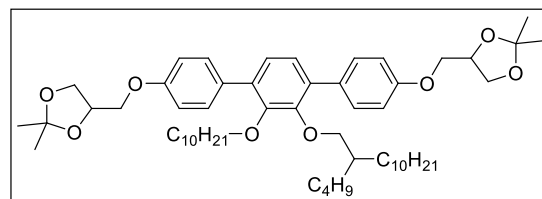
Fp: 110-112°C

Analytik:  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{O}_9$ , M = 803.12 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.62$ -7.53 (m, 4H, ArH), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 1H, ArH), 7.01-6.96 (m, 4H, ArH), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 1H, ArH), 6.23 (s, 1H, OH), 4.55-4.48 (m, 2H, CH), 4.23-4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.14-4.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02-3.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.53 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.59-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32-1.16 (m, 34H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 3H).

#### 2'-Decyloxy-3'-(2-hexyldodecyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl 35.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV14.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Decyloxy-2-(2-butyl-dodecyloxy)-3,6-diiodbenzol <b>19.1</b>            | 650 mg, 0.90 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 519 mg, 2.10 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 32 mg, 0.03 mmol  |
| 4) THF/ $\text{K}_3\text{PO}_4$ -Lösung                                     | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 350 mg (43% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{O}_8$ , M = 887.28 g/mol

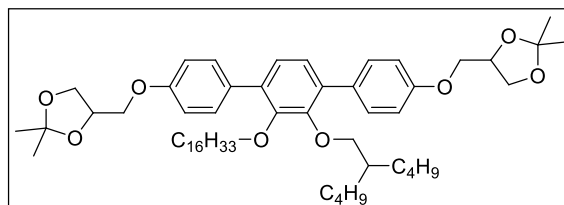
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.54$ -7.45 (m, 4H, ArH), 7.08-7.05 (m, 2H, ArH), 6.98-6.91 (m, 4H, ArH), 4.55-4.45 (m, 2H, OCH), 4.22-4.16 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.15-4.07 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.01-3.90 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.76 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.65 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.53-1.44



(m, 3H,  $CH_2$ ,  $CH$ ), 1.48 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.42 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.40-0.98 (m, 38H,  $CH_2$ ), 0.91-0.79 (m, 9H,  $CH_3$ ).

2'-Hexadecyloxy-3'-(2-butylhexyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **35.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Hexadecyloxy-2-(2-butylhexyloxy)-3,6-diiodbenzol                       | 360 mg, 0.50 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 290 mg, 1.10 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 17 mg, 0.02 mmol  |
| 4) THF/ $K_3PO_4$ -Lösung   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

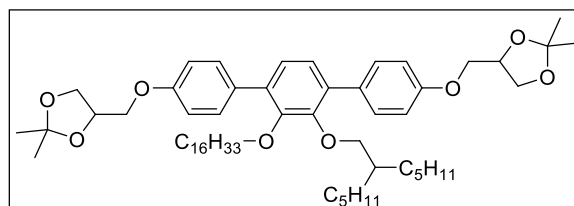
Ausbeute: 120 mg (27% d.Th.), farbloser Öl

Analytik:  $C_{56}H_{86}O_8$ ,  $M = 887.28$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.53-7.44$  (m, 4H,  $ArH$ ), 7.08-7.05 (m, 2H,  $ArH$ ), 6.99-6.91 (m, 4H,  $ArH$ ), 4.54-4.43 (m, 2H,  $OCH$ ), 4.22-4.15 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.14-4.07 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.02-3.88 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.76 (t,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.65 (d,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.54-1.45 (m, 3H,  $CH_2$ ,  $CH$ ), 1.48 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.42 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.35-1.00 (m, 38H,  $CH_2$ ), 0.91-0.79 (m, 9H,  $CH_3$ ).

2'-Hexadecyloxy-3'-(2-pentylheptyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl **35.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Hexadecyloxy-2-(2-pentylheptyloxy)-3,6-diiodbenzol <b>19.3</b>         | 360 mg, 0.48 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 280 mg, 1.10 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 17 mg, 0.01 mmol  |
| 4) THF/ $K_3PO_4$ -Lösung   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

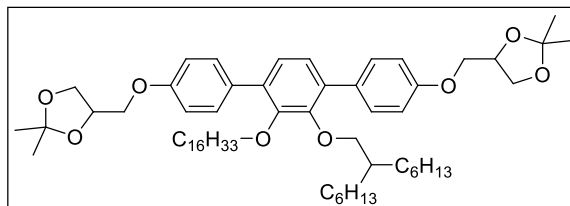
Ausbeute: 400 mg (91% d.Th.), farbloser Öl

Analytik:  $C_{58}H_{90}O_8$ ,  $M = 915.33$  g/mol

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.54-7.46$  (m, 4H,  $ArH$ ), 7.09-7.05 (m, 2H,  $ArH$ ), 6.98-6.91 (m, 4H,  $ArH$ ), 4.55-4.47 (m, 2H,  $OCH$ ), 4.22-4.16 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.14-4.07 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 4.01-3.90 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.76 (t,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 3.65 (d,  $^3J_{H,H} = 5.6$  Hz, 2H,  $OCH_2$ ), 1.53-1.44 (m, 3H,  $CH_2$ ,  $CH$ ), 1.48 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.42 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.38-1.01 (m, 42H,  $CH_2$ ), 0.91-0.82 (m, 9H,  $CH_3$ ).

2'-Hexadecyloxy-3'-(2-hexyloctyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 35.4

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Hexadecyloxy-2-(2-hexyloctyloxy)-3,6-diiodbenzol <b>19.4</b>           | 340 mg, 0.43 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 250 mg, 1.00 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 15 mg, 0.01 mmol  |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung                              | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 370 mg (90% d.Th.), farbloses Öl

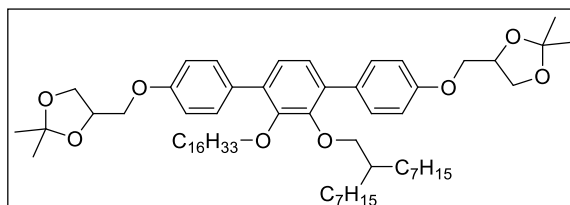
Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>94</sub>O<sub>8</sub>, M = 943.38 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.52-7.47 (m, 4H, ArH), 7.08-7.06 (m, 2H, ArH), 6.97-6.92 (m, 4H, ArH), 4.54-4.47 (m, 2H, OCH), 4.22-4.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.52-1.45 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, O-CH), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.34-1.00 (m, 46H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-Hexadecyloxy-3'-(2-heptylnonyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 35.5

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.

Ansatz:



- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Hexadecyloxy-2-(2-heptylnonyloxy)-3,6-diiodbenzol <b>19.5</b>          | 400 mg, 0.49 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]benzolboronsäure <b>28.1</b> | 280 mg, 1.13 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 17 mg, 0.02 mmol  |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung                              | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

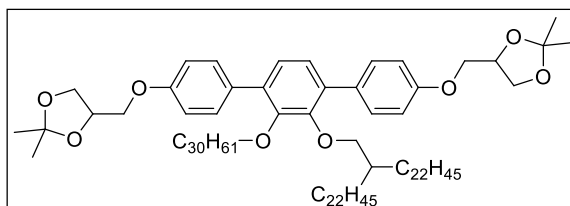
Ausbeute: 150 mg (32% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>98</sub>O<sub>8</sub>, M = 971.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.53-7.46 (m, 4H, ArH), 7.08-7.05 (m, 2H, ArH), 6.98-6.91 (m, 4H, ArH), 4.55-4.47 (m, 2H, OCH), 4.22-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.52-1.45 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.01 (m, 50H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-Triacontyloxy-3'-(2-docosyltetracosyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 35.6

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 1-Triacontyloxy-2-(2-docosyltetracosyloxy)-3,6-diiodbenzol <b>19.6</b>   | 490 mg, 0.34 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 200 mg, 0.78 mmol |

methoxy]phenylboronsäure **28.1**

3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

12 mg, 0.01 mmol

4) THF/ K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung

60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (56% d.Th.), farbloser Feststoff

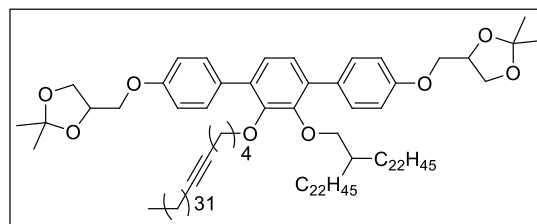
Fp: 52-53°C

Analytik: C<sub>106</sub>H<sub>186</sub>O<sub>8</sub>, M = 1588.61 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.53-7.46 (m, 4H, ArH), 7.08-7.05 (m, 2H, ArH), 6.97-6.91 (m, 4H, ArH), 4.55-4.46 (m, 2H, OCH), 4.23-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.07 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.51-1.44 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.02 (m, 138H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.84 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-(5-octatriacontynyloxy)-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.7**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

1) 1-(5-octatriacontynyloxy)-2-(2-docosyltetracontyloxy)-3,6-diiodbenzol **19.7** 300 mg, 0.20 mmol

2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure **28.1**

108 mg, 0.43 mmol

3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

7 mg, 0.01 mmol

4) THF/ K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung

60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 230 mg (70% d.Th.), farbloser Feststoff

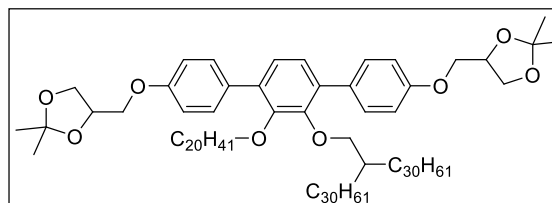
Fp: 48-49°C

Analytik: C<sub>114</sub>H<sub>198</sub>O<sub>8</sub>, M = 1696.79 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.53-7.46 (m, 4H, ArH), 7.08-7.06 (m, 2H, ArH), 6.98-6.91 (m, 4H, ArH), 4.55-4.47 (m, 2H, OCH), 4.22-4.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.10 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>), 2.02 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>), 1.67-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.44 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.05 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

2'-Triacontyloxy-3'-(2-docosyltetracontyloxy)-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **35.8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

1) 2'-Hydroxy-3'-eicosyloxy-4,4''-bis[(2,3-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **34**

461 mg, 0.57 mmol

2) 1-Brom-2-*n*-triacontyl-*n*-dotriacontan **4.13**

600 mg, 0.63 mmol

3) Kaliumcarbonat

397 mg, 2.87 mmol

4) TBAI

kat. Menge

5) DMF

60 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 130 mg (14% d.Th.), farbloser Feststoff

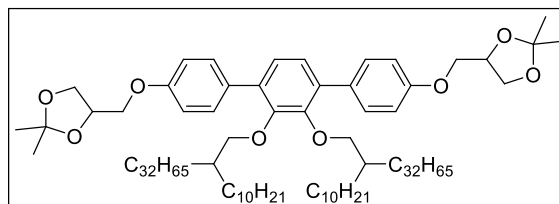
Fp: 70-72°C

Analytik: C<sub>112</sub>H<sub>198</sub>O<sub>8</sub>, M = 1672.77 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.54-7.46 (m, 4H, ArH), 7.08-7.05 (m, 2H, ArH), 6.97-6.91 (m, 4H, ArH), 4.54-4.46 (m, 2H, OCH), 4.22-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.08 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.01-3.90 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.52-1.45 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 150H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-dodecyltetracontanyloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-p-terphenyl 35.9

Die Darstellung erfolgte nach AAV14.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyltetracontyloxy)benzol <b>15.12</b>              | 363 mg, 0.23 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylboronsäure <b>28.1</b> | 116 mg, 0.46 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                  | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung                              | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 214 mg (53% d.Th.), farbloser Feststoff

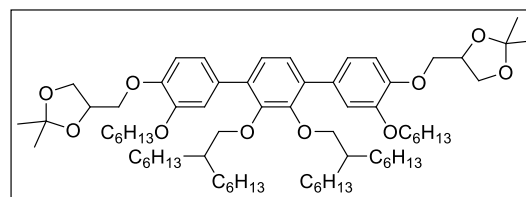
Fp: 67-68°C

Analytik: C<sub>118</sub>H<sub>210</sub>O<sub>8</sub>, M = 1756.93 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 7.05 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 4H, ArH), 4.54-4.46 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.00-3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.02 (m, 162H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-hexyloctyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 36.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV14.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>  | 271 mg, 0.36 mmol |
| 2) 4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)]-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>28.2</b> | 312 mg, 0.72 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 13 mg, 0.01 mmol  |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung   | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 290 mg (72% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 92-93°C

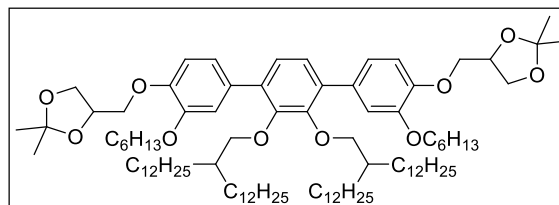
Analytik: C<sub>60</sub>H<sub>114</sub>O<sub>10</sub>, M = 1115.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.06-7.03 (m, 4H, ArH), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.55-4.48 (m, 2H, OCH), 4.21-4.14 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.97 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.78 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH) 1.53-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>),

1.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41-1.04 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-dodecyltetradecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 36.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>  | 301 mg, 0.28 mmol |
| 2) 4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan )<br>-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>28.2</b> | 244 mg, 0.56 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 310 mg (78% d.Th.), farbloser Feststoff

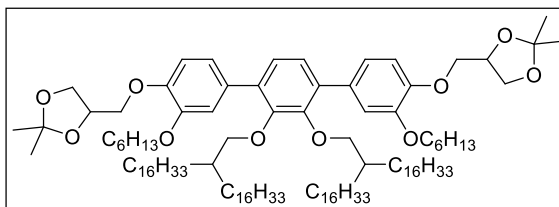
Fp: 69-70°C

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>, M = 1452.29 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.06-7.02 (m, 4H, ArH), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.54-4.47 (m, 2H, OCH), 4.21-4.12 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.96 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH) 1.52-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.05 (m, 96H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-hexadecyloctadecyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-p-terphenyl 36.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>   | 314 mg, 0.24 mmol |
| 2) 4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan )<br>-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>28.2</b> | 208 mg, 0.48 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 320 mg (80% d.Th.), farbloser Feststoff

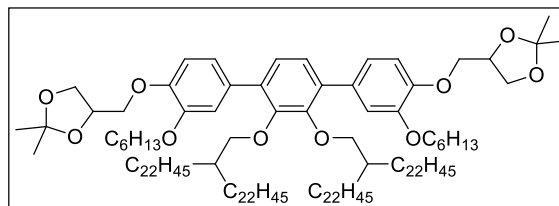
Fp: 64-65°C

Analytik: C<sub>110</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1676.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.07-7.02 (m, 4H, ArH), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.54-4.47 (m, 2H, OCH), 4.21-4.13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.97 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH) 1.52-1.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.03 (m, 128H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

2',3'-Bis(2-docosyltetraosyloxy)-3,3''-bis(hexyloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl **36.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV14**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetraosyloxy)benzol <b>15.10</b>  | 328 mg, 0.20 mmol |
| 2) 4-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan )<br>-2-hexyloxyphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>28.2</b> | 174 mg, 0.40 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) THF/ K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung  | 60 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (55% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 55-56°C

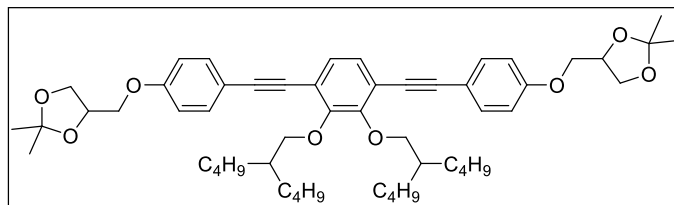
Analytik: C<sub>134</sub>H<sub>242</sub>O<sub>10</sub>, M = 2013.35 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.07-7.03 (m, 4H, ArH), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.54-4.46 (m, 2H, OCH), 4.21-4.13 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.96 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH) 1.52-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 176H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

**10.1.12 Darstellung der Ethinyltolane 37.X-42.X**

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethinyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)-benzol **37.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol <b>15.1</b>                  | 227 mg, 0.35 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen <b>31.1</b> | 164 mg, 0.71 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                               | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01mmol    |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

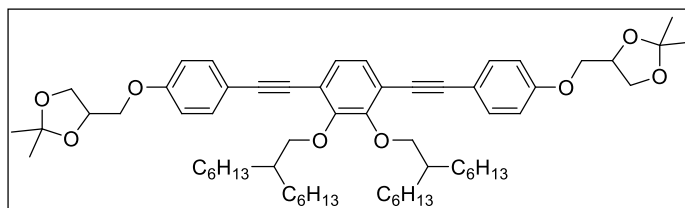
Ausbeute: 179 mg (60% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub>, M = 851.16 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.49-7.43 (m, 4H, ArH), 7.14 (s, 2H, ArH), 6.91-6.85 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.20 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)-benzol 37.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>                  | 235 mg, 0.31 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen <b>31.1</b> | 145 mg, 0.62 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                               | 11 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01mmol    |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

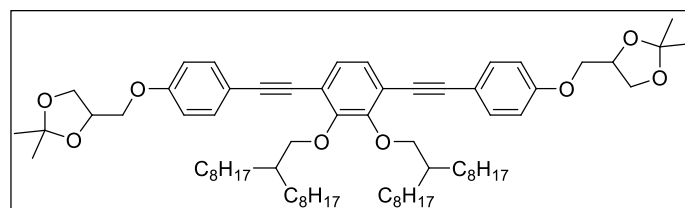
Ausbeute: 168 mg (56% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>62</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>, M = 963.37 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.49-7.44 (m, 4H, ArH), 7.13 (s, 2H, ArH), 6.90-6.85 (m, 4H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41-1.18 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)-benzol 37.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>15.3</b>                  | 242 mg, 0.28 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen <b>31.1</b> | 130 mg, 0.56 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                               | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01mmol    |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

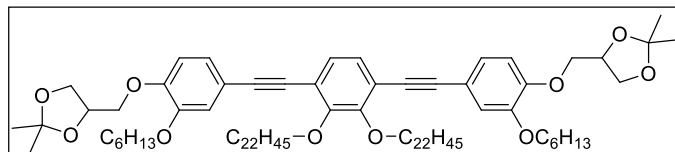
Ausbeute: 195 mg (65% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>70</sub>H<sub>106</sub>O<sub>8</sub>, M = 1075.59 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.49-7.43 (m, 4H, ArH), 7.13 (s, 2H, ArH), 6.90-6.84 (m, 4H, ArH), 4.54-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.43-1.19 (m, 52H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxybenzol **38.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol <b>14.5</b>                                     | 333 mg, 0.34 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>31.3</b> | 226 mg, 0.68 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 350 mg (70% d.Th.), farbloser Feststoff

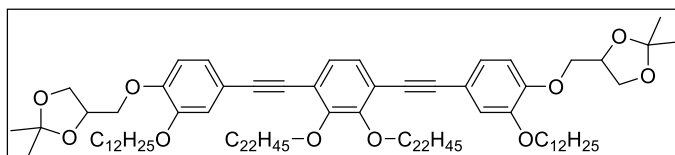
Fp: 72-73°C

Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>146</sub>O<sub>10</sub>, M = 1051.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.16 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.46 (m, 2H, OCH), 4.19-4.11 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.96 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-didocosyloxybenzol **38.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol <b>14.5</b>                                       | 252 mg, 0.26 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-dodecyloxyphenylacetylen <b>31.4</b> | 215 mg, 0.52 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 290 mg (73% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 69-70°C

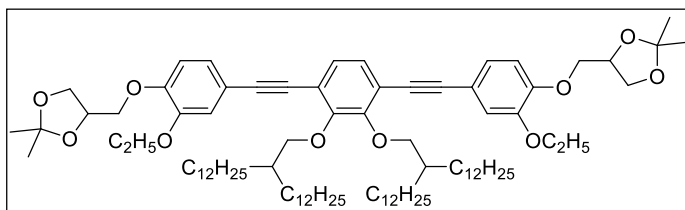
Analytik: C<sub>102</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub>, M = 1556.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.08 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.93 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.93-0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).



1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **39.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                             | 316 mg, 0.29 mmol |
| 2) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.2</b> | 160 mg, 0.58 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 280 mg (68% d.Th.), farbloser Feststoff

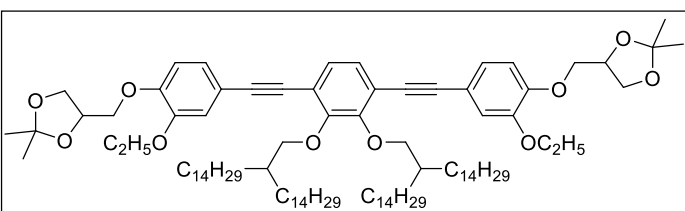
Fp: 58-59°C

Analytik:  $\text{C}_{90}\text{H}_{146}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1388.12 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.09-3.96 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.90-1.77 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.14 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **39.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>15.6</b>                           | 322 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.2</b> | 148 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 194 mg (49% d.Th.), farbloser Feststoff

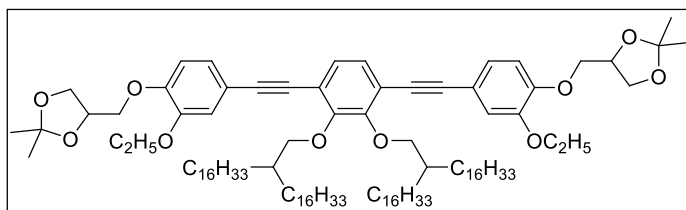
Fp: 62-63°C

Analytik:  $\text{C}_{98}\text{H}_{162}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1500.33 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.09-3.97 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.77 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40-1.10 (m, 100H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **39.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>                            | 327 mg, 0.25 mmol |
| 2) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.2</b> | 138 mg, 0.50 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 265 mg (66% d.Th.), farbloser Feststoff

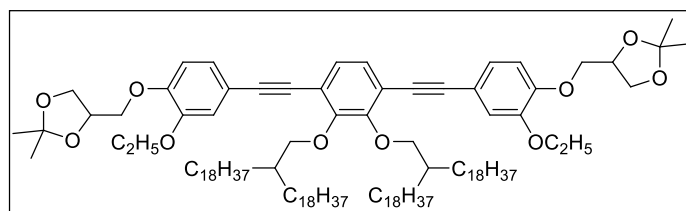
Fp: 67-68°C

Analytik: C<sub>106</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>, M = 1612.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.09-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethoxyphenylethynyl)-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **39.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>15.8</b>                              | 328 mg, 0.23 mmol |
| 2) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethoxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.2</b> | 127 mg, 0.46 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 230 mg (58% d.Th.), farbloser Feststoff

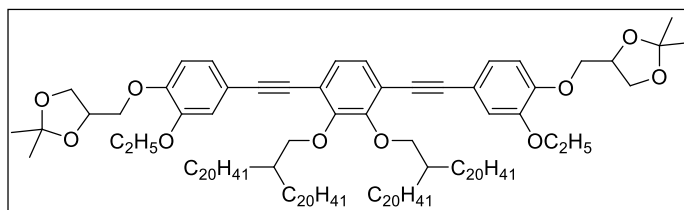
Fp: 71-72°C

Analytik: C<sub>114</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1724.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.53-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.09-3.97 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.10 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-ethyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **39.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-oeicosyldocosyloxy)benzol <b>15.9</b>                                 | 333 mg, 0.22 mmol |
| 2) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2-ethyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.2</b> | 120 mg, 0.44 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 240 mg (60% d.Th.), farbloser Feststoff

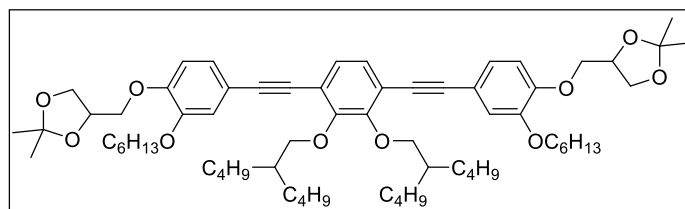
Fp: 76-77°C

Analytik: C<sub>122</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1836.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.53-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.09-3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 2H, CH), 1.64-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-butylhexyloxy)benzol **40.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-butylhexyloxy)benzol <b>15.1</b>                        | 245 mg, 0.38 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 253 mg, 0.76 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 13 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

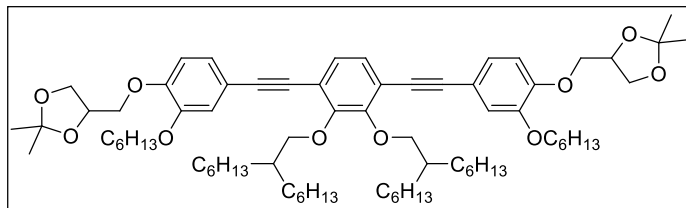
Ausbeute: 256 mg (64% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>66</sub>H<sub>98</sub>O<sub>10</sub>, M = 1051.48 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.16 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloxyloxy)benzol **40.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloxyloxy)benzol <b>15.2</b>                         | 260 mg, 0.34 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 229 mg, 0.69 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

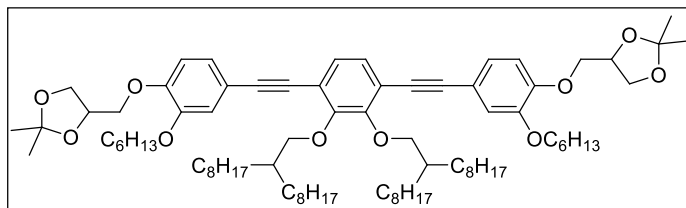
Ausbeute: 150 mg (38% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1163.69 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.14 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol **40.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>15.3</b>                        | 272 mg, 0.31 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 209 mg, 0.62 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 11 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

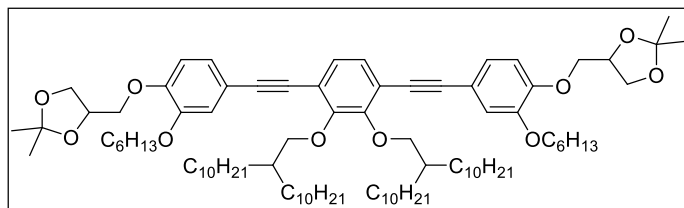
Ausbeute: 230 mg (58% d.Th.), farbloses Öl

Analytik:  $\text{C}_{82}\text{H}_{130}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1275.90 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.02 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.85 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.08 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.91 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.13 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol 40.4

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>15.4</b>                      | 282 mg, 0.29 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 192 mg, 0.58 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

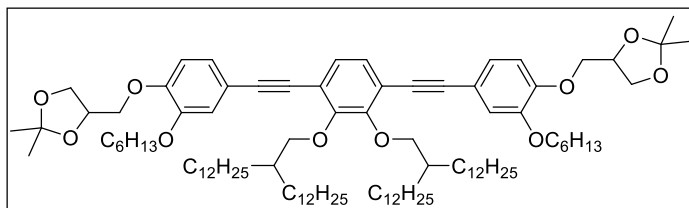
Ausbeute: 195 mg (49% d.Th), farbloses Öl

Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>146</sub>O<sub>10</sub>, M = 1388.12 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol 40.5

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                 | 291 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 177 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 110 mg (28% d.Th.), farbloser Feststoff

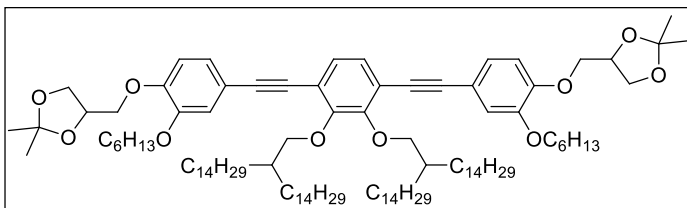
Fp: 38-39°C

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>, M = 1500.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.14 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 40.6

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>15.6</b>               | 373 mg, 0.31 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 208 mg, 0.62 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 11 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 460 mg (92% d.Th.), farbloser Feststoff

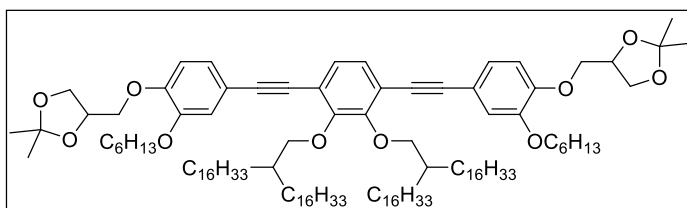
Fp: 45-46°C

Analytik: C<sub>106</sub>H<sub>178</sub>O<sub>10</sub>, M = 1612.54 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.51-4.46 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.16 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 40.7

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>                | 345 mg, 0.26 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 175 mg, 0.53 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 340 mg (85% d.Th.), farbloser Feststoff

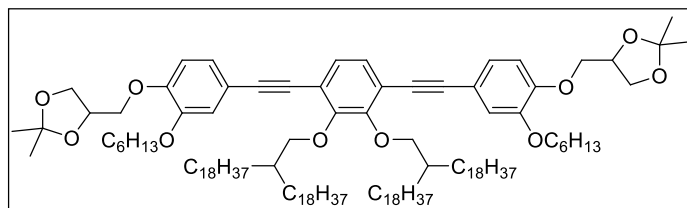
Fp: 50-51°C

Analytik: C<sub>114</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1724.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.16 (m, 124H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **40.8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>15.8</b>                  | 311 mg, 0.22 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 145 mg, 0.44 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (55% d.Th.), farbloser Feststoff

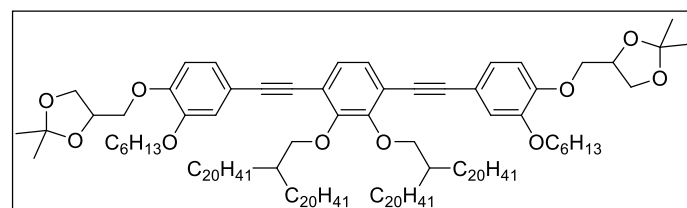
Fp: 55-56°C

Analytik: C<sub>122</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1836.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 140H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **40.9**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol <b>15.9</b>                    | 316 mg, 0.21 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 137 mg, 0.42 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 328 mg (82% d.Th.), farbloser Feststoff

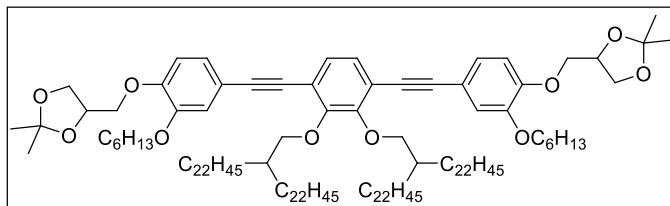
Fp: 59-60°C

Analytik: C<sub>130</sub>H<sub>226</sub>O<sub>10</sub>, M = 1949.18 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.09 (m, 156H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetraicosyloxy)benzol **40.10**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetraicosyloxy)benzol <b>15.10</b>               | 401 mg, 0.24 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-hexyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.3</b> | 162 mg, 0.48 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                     | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 470 mg (94% d.Th.), farbloser Feststoff

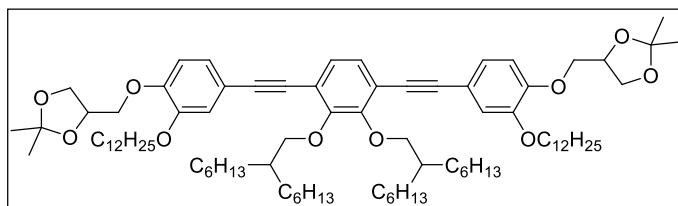
Fp: 65-66°C

Analytik:  $\text{C}_{138}\text{H}_{242}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2061.39 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.02 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.85 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.09 (m, 172H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **41.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>                          | 236 mg, 0.30 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 251 mg, 0.60 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 11 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 168 mg (42% d.Th.), farbloses Öl

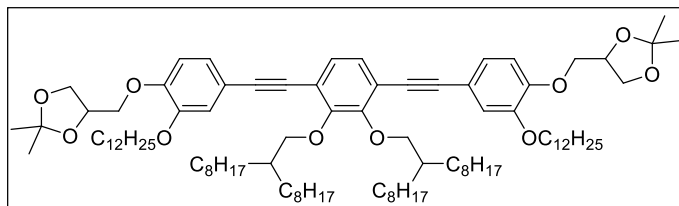
Analytik:  $\text{C}_{86}\text{H}_{138}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1332.01 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.14$  (s, 2H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.14 (m, 68H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).



1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol 41.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>15.3</b>                          | 241 mg, 0.28 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 232 mg, 0.56 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

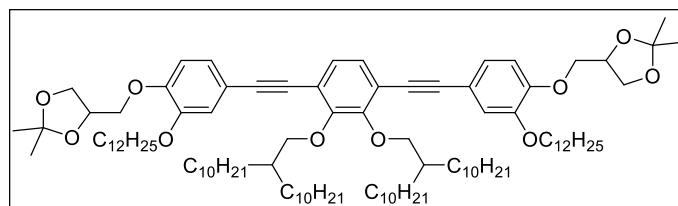
Ausbeute: 212 mg (53% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>154</sub>O<sub>10</sub>, M = 1444.22 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol 41.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>15.4</b>                        | 253 mg, 0.26 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 215 mg, 0.52 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 260 mg (65% d.Th.), farbloser Feststoff

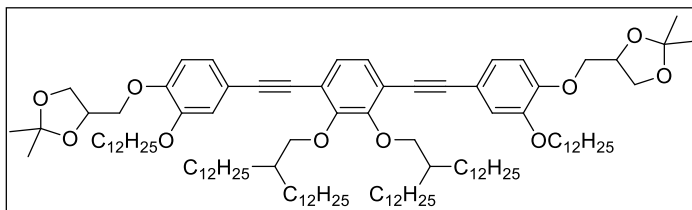
Fp: 48-49°C

Analytik: C<sub>102</sub>H<sub>170</sub>O<sub>10</sub>, M = 1556.44 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.13 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.92-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol 41.4

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                   | 295 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 247 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 300 mg (60% d.Th.), farbloser Feststoff

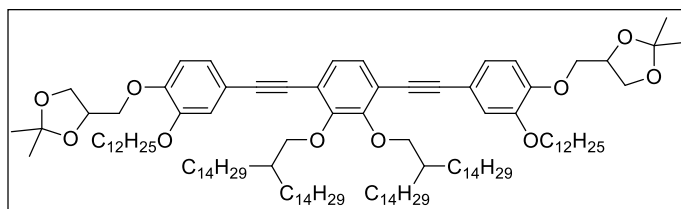
Fp: 52-53°C

Analytik: C<sub>110</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1668.65 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.13 (m, 116H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-tetradecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 41.5

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>15.6</b>                    | 338 mg, 0.28 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-tetradecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 234 mg, 0.56 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 410 mg (82% d.Th.), farbloser Feststoff

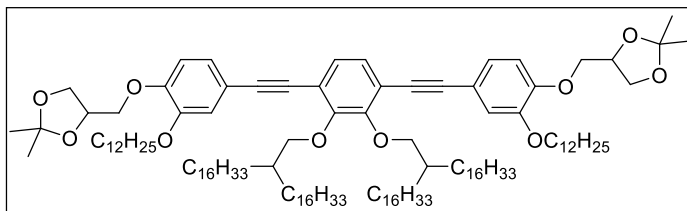
Fp: 56-57°C

Analytik: C<sub>118</sub>H<sub>202</sub>O<sub>10</sub>, M = 1780.86 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.06 (m, 132H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 41.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>                  | 278 mg, 0.21 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 176 mg, 0.42 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 296 mg (74% d.Th.), farbloser Feststoff

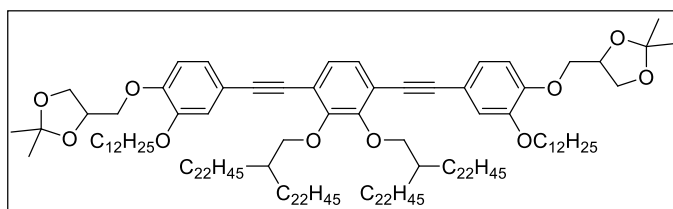
Fp: 62-63°C

Analytik: C<sub>126</sub>H<sub>218</sub>O<sub>10</sub>, M = 1893.07 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, ArH), 4.51-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.14 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-dodecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol 41.6

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>15.10</b>                  | 100 mg, 0.06 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-dodecyloxyphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.4</b> | 51 mg, 0.12 mmol  |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                                       | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 105 mg (78% d.Th.), farbloser Feststoff

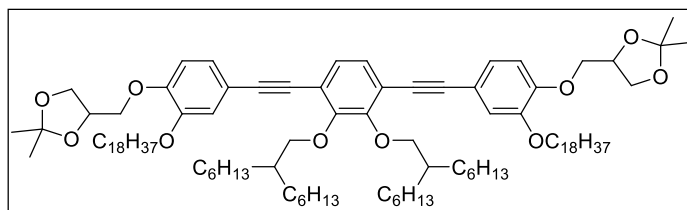
Fp: 67-68°C

Analytik: C<sub>150</sub>H<sub>266</sub>O<sub>10</sub>, M = 2229.71 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.43 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.10 (m, 196H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol 42.1

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>                            | 210 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-octadecyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.5</b> | 268 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

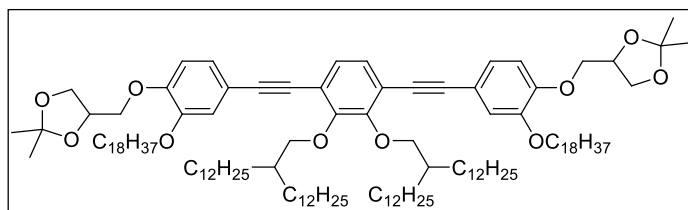
Ausbeute: 300 mg (75% d.Th.), farbloses Öl

Analytik: C<sub>98</sub>H<sub>162</sub>O<sub>10</sub>, M = 1500.33 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.14 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.81 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol 42.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                     | 238 mg, 0.22 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-octadecyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.5</b> | 218 mg, 0.44 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 210 mg (53% d.Th.), farbloser Feststoff

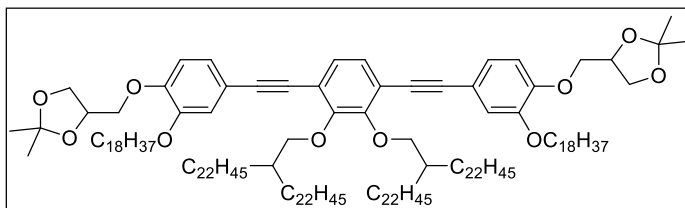
Fp: 42-43°C

Analytik: C<sub>122</sub>H<sub>210</sub>O<sub>10</sub>, M = 1836.97 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 140H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-octadecyloxyphenylethynyl]-2,3-bis(2-docosyltetraicosyloxy)benzol 42.3

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetraicosyloxy)benzol <b>15.10</b>                   | 200 mg, 0.12 mmol |
| 2) 4-(4-Ethynyl-2-octadecyloxyphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>31.5</b> | 122 mg, 0.24 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 197 mg (68% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 48-49°C

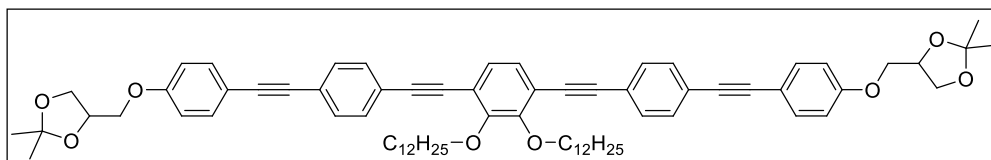
Analytik: C<sub>162</sub>H<sub>290</sub>O<sub>10</sub>, M = 2398.03 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.14 (s, 2H, ArH), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04-3.93 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.08 (m, 220H, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

**10.1.13 Darstellung der polycatenaren OPE-Acetonide 43.X-46.X**

1,4-Bis[[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl]-2,3-didodecyloxybenzol 43.1

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-didodecyloxybenzol <b>14.1</b>                                       | 316 mg, 0.45 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 301 mg, 0.90 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 16 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 3 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 420 mg (84% d.Th.), farbloser Feststoff

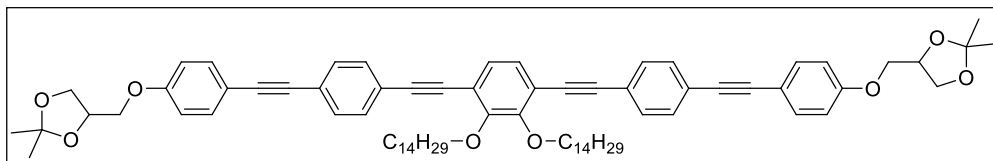
Fp: 210-212

Analytik: C<sub>74</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>, M = 1107.50 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.50-7.44 (m, 12H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.21-4.13 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis[[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl]-2,3-ditetradecyloxybenzol 43.2

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-ditetradecyloxybenzol <b>14.2</b>                                   | 259 mg, 0.34 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 229 mg, 0.68 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 248 mg (62% d.Th.), farbloser Feststoff

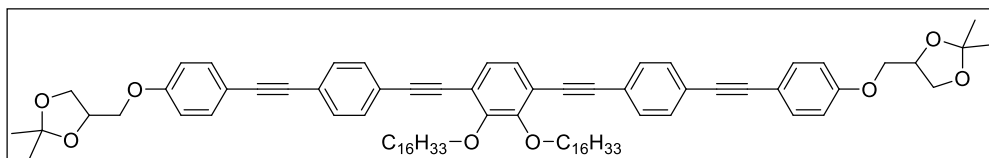
Fp: 185-186°C

Analytik:  $\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{O}_8$ ,  $M = 1163.61 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52\text{-}7.45$  (m, 12H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.92-6.88 (m, 4H, ArH), 4.52-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.15 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.92 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58-1.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.11 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dihexadecyloxybenzol **43.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-dihexadecyloxybenzol <b>14.3</b>                                    | 333 mg, 0.41 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 273 mg, 0.82 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 14 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 410 mg (82% d.Th.), farbloser Feststoff

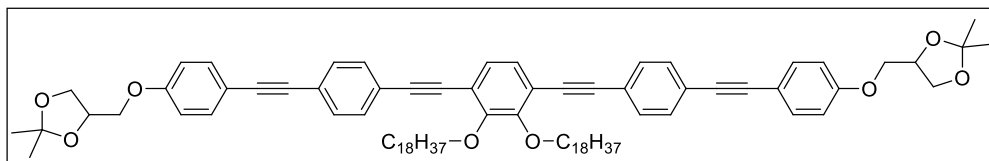
Fp: 180-182°C

Analytik:  $\text{C}_{82}\text{H}_{106}\text{O}_8$ ,  $M = 1219.71 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52\text{-}7.44$  (m, 12H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.21-4.14 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58-1.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.08 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-dioctadecyloxybenzol 43.4

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-dioctadecyloxybenzol <b>14.4</b>                                     | 272 mg, 0.31 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 208 mg, 0.62 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 11 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 250 mg (63% d.Th.), farbloser Feststoff

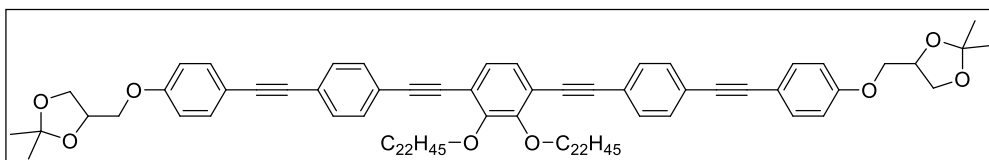
Fp: 170-172°C

Analytik: C<sub>86</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub>, M = 1275.82 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.52-7.44 (m, 12H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.92-6.88 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.14 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-didocosyloxybenzol 43.5

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-didocosyloxybenzol <b>14.5</b>                                       | 282 mg, 0.29 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 192 mg, 0.58 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 170 mg (43% d.Th.), farbloser Feststoff

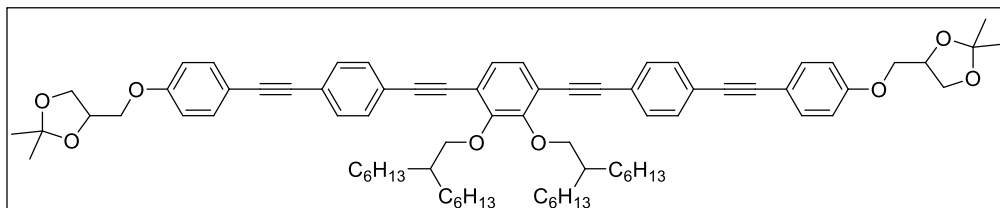
Fp: 143-144°C

Analytik: C<sub>94</sub>H<sub>130</sub>O<sub>8</sub>, M = 1388.03 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ/ppm = 7.51-7.45 (m, 12H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.92-6.88 (m, 4H, ArH), 4.52-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.14 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.57-1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.11 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloxy)benzol **44.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloxy)benzol <b>15.2</b>                                   | 260 mg, 0.34 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.2</b> | 229 mg, 0.68 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 190 mg (48% d.Th.), farbloser Feststoff

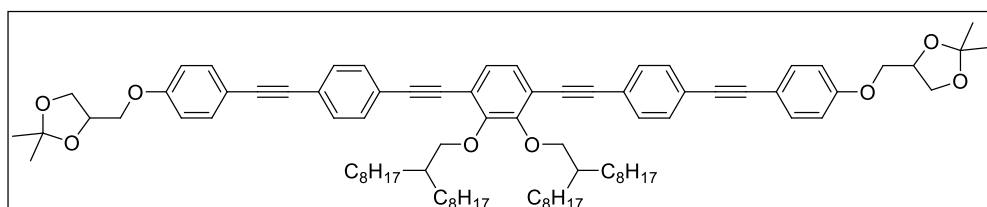
Fp: 170-171°C

Analytik:  $\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{O}_8$ ,  $M = 1163.61 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52-7.44$  (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.93-6.88 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.80 (m, 2H, CH), 1.64-1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40-1.05 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol **44.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>15.3</b>                              | 340 mg, 0.39 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 261 mg, 0.78 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 14 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 300 mg (60% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 125-127°C

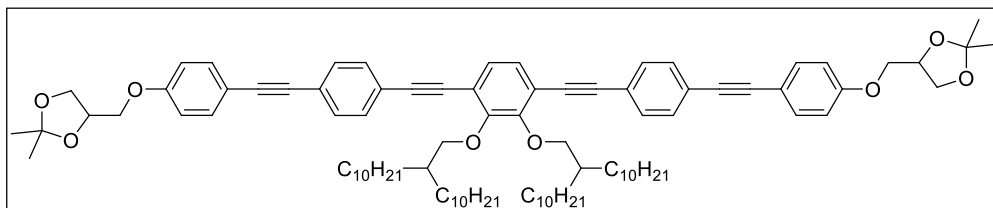
Analytik:  $\text{C}_{86}\text{H}_{114}\text{O}_8$ ,  $M = 1275.82 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52-7.44$  (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.79 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40-1.07 (m, 52H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).



1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **44.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV10**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>15.4</b>                             | 353 mg, 0.36 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 240 mg, 0.72 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 12 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 250 mg (50% d.Th.), farbloser Feststoff

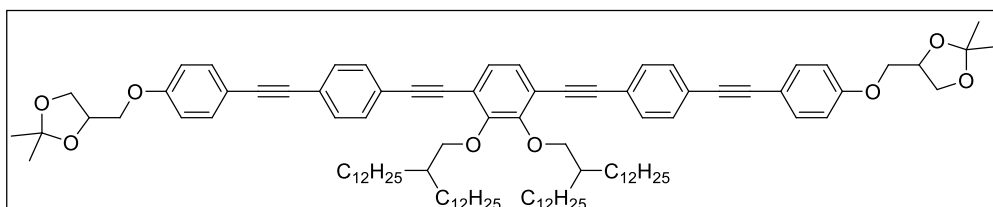
Fp: 102-103°C

Analytik:  $\text{C}_{94}\text{H}_{130}\text{O}_8$ ,  $M = 1388.03 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.53\text{-}7.44$  (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.78 (m, 2H, CH), 1.64-1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.06 (m, 68H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **44.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                        | 291 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 177 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 370 mg (93% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 78-79°C

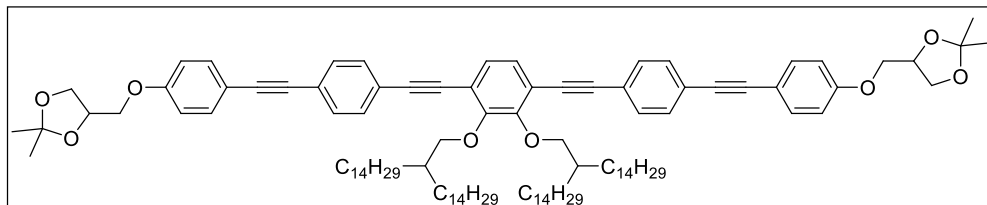
Analytik:  $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{O}_8$ ,  $M = 1500.25 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52\text{-}7.44$  (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.53-4.46 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.79 (m, 2H, CH), 1.63-

1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.06 (m, 84H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 44.5

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>15.6</b>                    | 299 mg, 0.25 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 165 mg, 0.50 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 220 mg (55% d.Th.), farbloser Feststoff

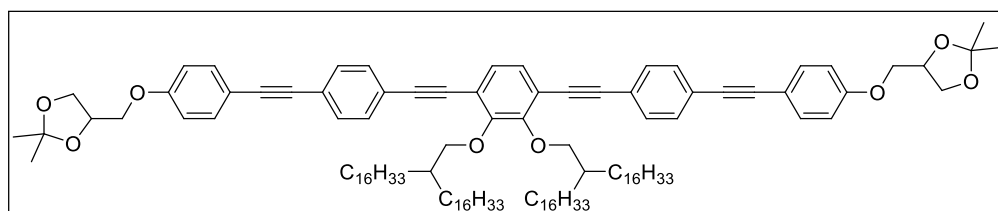
Fp: 85-86°C

Analytik: C<sub>110</sub>H<sub>162</sub>O<sub>8</sub>, M = 1612.46 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.52-7.43 (m, 12H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.06 (m, 100H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 44.6

Die Darstellung erfolgte nach **AAV10**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>                     | 305 mg, 0.23 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxyethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 150 mg, 0.46 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 330 mg (83% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 79-80°C

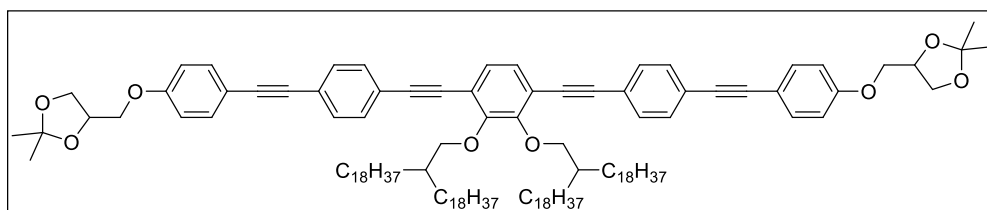
Analytik: C<sub>118</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub>, M = 1724.67 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.52-7.44 (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =

9.6 Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.78 (m, 2H, CH), 1.63-1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40-1.06 (m, 116H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol 44.7

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>15.8</b>                        | 389 mg, 0.27 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 181 mg, 0.54 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 2 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 400 mg (80% d.Th.), farbloser Feststoff

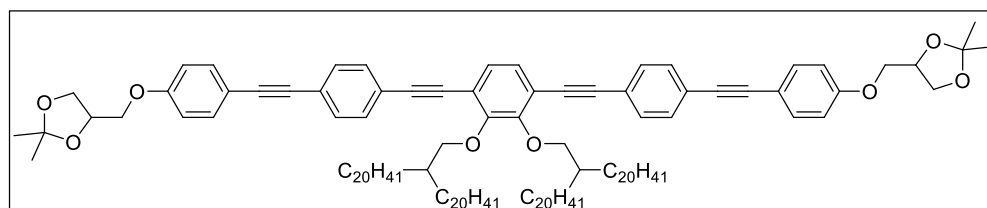
Fp: 74-75°C

Analytik  $\text{C}_{126}\text{H}_{194}\text{O}_8$ ,  $M = 1836.88$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52-7.43$  (m, 12H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 6.92-6.87 (m, 4H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.79 (m, 2H, CH), 1.63-1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.06 (m, 132H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol 44.8

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzo <b>15.9</b>                           | 395 mg, 0.26 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy]methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 171 mg, 0.52 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 400 mg (80% d.Th.), farbloser Feststoff

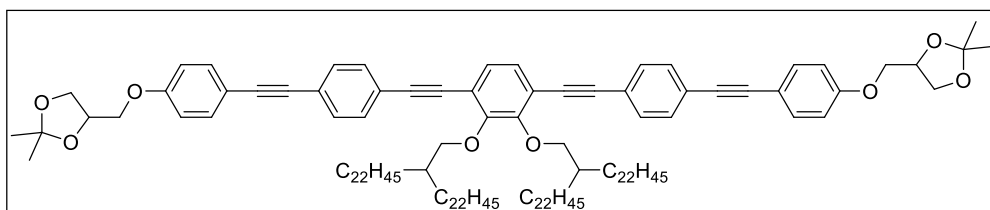
Fp: 76-77°C

Analytik:  $\text{C}_{134}\text{H}_{210}\text{O}_8$ ,  $M = 1949.10$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.53\text{--}7.43$  (m, 12H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 6.92–6.87 (m, 4H, ArH), 4.52–4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88–1.78 (m, 2H, CH), 1.62–1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39–1.07 (m, 148H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **44.9**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>15.10</b>                       | 321 mg, 0.19 mmol |
| 2) 4-[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenoxy-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan <b>33.1</b> | 129 mg, 0.38 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 324 mg (81% d.Th.), farbloser Feststoff

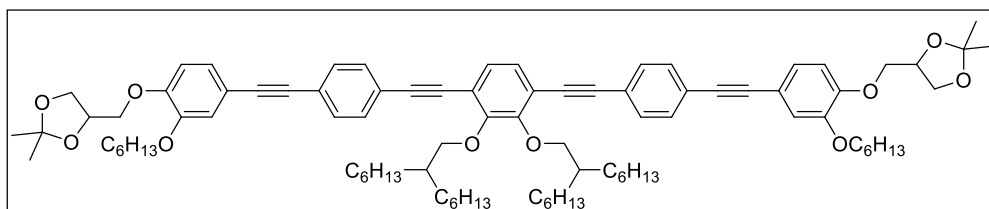
Fp: 79–80°C

Analytik:  $\text{C}_{142}\text{H}_{226}\text{O}_8$ ,  $M = 2061.31$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52\text{--}7.44$  (m, 12H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 6.92–6.87 (m, 4H, ArH), 4.52–4.45 (m, 2H, OCH), 4.18 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88–1.79 (m, 2H, CH), 1.63–1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40–1.05 (m, 164H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **45.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>                                    | 222 mg, 0.29 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy-methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 254 mg, 0.58 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 150 mg (38% d.Th.), farbloser Feststoff

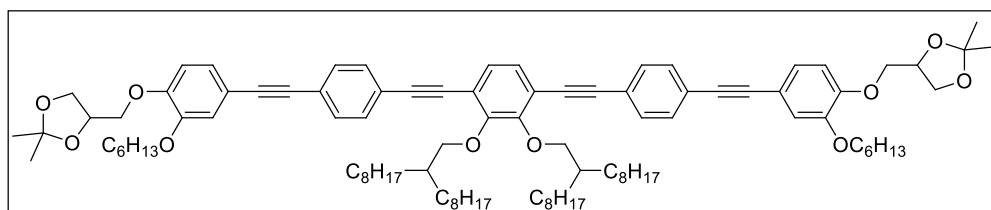
Fp: 59–60°C

Analytik:  $C_{90}H_{122}O_{10}$ ,  $M = 1363.93 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.51-7.44$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.41 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 44H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octyldecyloxy)benzol **45.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octyldecyloxy)benzol <b>15.3</b>                                    | 177 mg, 0.20 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy-methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 177 mg, 0.40 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 150 mg (50% d.Th.), farbloser Feststoff

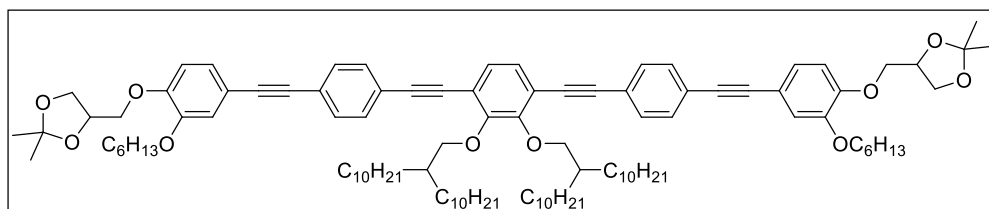
Fp: 69-70°C

Analytik:  $C_{98}H_{138}O_{10}$ ,  $M = 1476.14 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.51-7.44$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.05 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-decyldodecyloxy)benzol **45.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-decyldodecyloxy)benzol <b>15.4</b>                                  | 257 mg, 0.24 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy-methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 204 mg, 0.48 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 160 mg (54% d.Th.), farbloser Feststoff

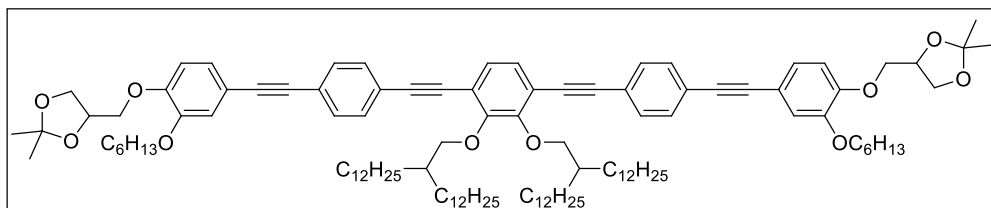
Fp: 64-65°C

Analytik:  $C_{106}H_{154}O_{10}$ ,  $M = 1588.35 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.51-7.45$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.97 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 76H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **45.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>                             | 257 mg, 0.24 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy]methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 204 mg, 0.48 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 252 mg (63% d.Th.), farbloser Feststoff

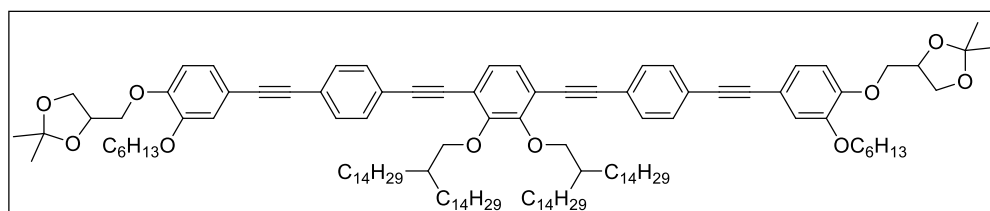
Fp: 63-64°C

Analytik:  $C_{114}H_{170}O_{10}$ ,  $M = 1700.56 \text{ g/mol}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta/ppm = 7.51-7.44$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{H,H} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{H,H} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.87 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.04 (m, 92H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol **45.5**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol <b>15.6</b>                           | 200 mg, 0.17 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy]methyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 144 mg, 0.34 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 6 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $CHCl_3$

Ausbeute: 180 mg (60% d.Th.), farbloser Feststoff

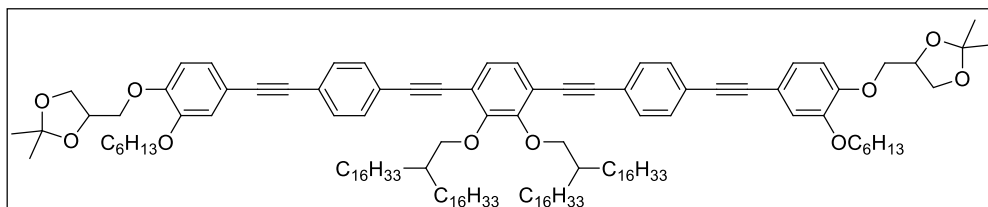
Fp: 62-63°C

Analytik:  $C_{122}H_{186}O_{10}$ ,  $M = 1812.78 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.51\text{--}7.44$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H, ArH), 4.52–4.45 (m, 2H, OCH), 4.20–4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06–3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88–1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63–1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52–1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39–1.05 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 0.95–0.82 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **45.6**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>                          | 273 mg, 0.21 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 180 mg, 0.42 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 7 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 230 mg (58% d.Th.), farbloser Feststoff

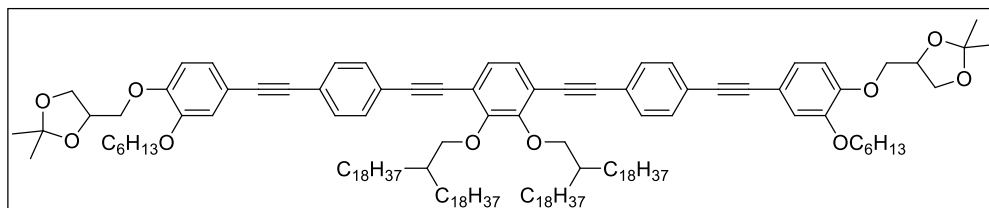
Fp: 68–69°C

Analytik:  $\text{C}_{130}\text{H}_{202}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1924.99$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.54\text{--}7.44$  (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H, ArH), 4.53–4.45 (m, 2H, OCH), 4.19–4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05–3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87–1.78 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62–1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50–1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38–1.03 (m, 124H, CH<sub>2</sub>), 0.96–0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol **45.7**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-octadecyleicosyloxy)benzol <b>15.8</b>                            | 211 mg, 0.15 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 128 mg, 0.30 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 5mg, 0.01 mmol    |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 200 mg (67% d.Th.), farbloser Feststoff

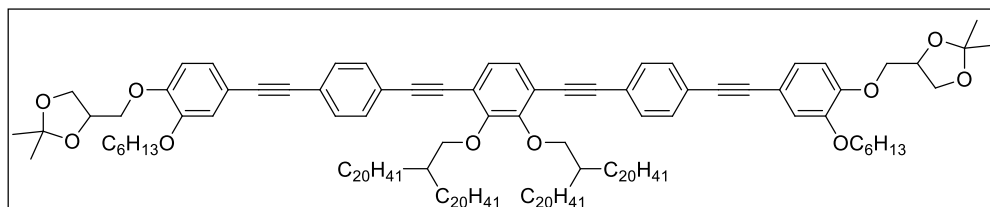
Fp: 54–55°C

Analytik:  $\text{C}_{138}\text{H}_{218}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2037.20$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.51\text{-}7.45$  (m, 8H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.07 (m, 140H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol **45.8**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-eicosyldocosyloxy)benzol <b>15.9</b>                              | 216 mg, 0.14 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 121 mg, 0.28 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 5mg, 0.01 mmol    |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01mmol    |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 220 mg (74% d.Th.), farbloser Feststoff

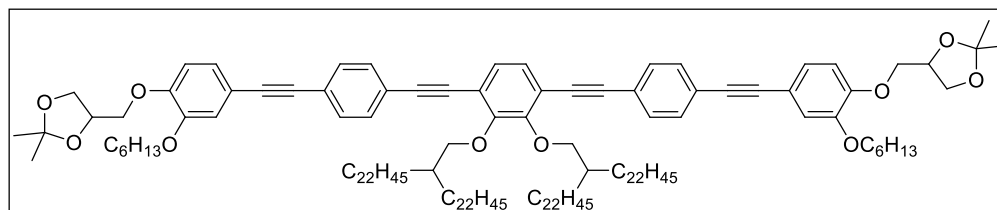
Fp: 57-58°C

Analytik:  $\text{C}_{146}\text{H}_{234}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2149.41$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.51\text{-}7.44$  (m, 8H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.03 (m, 156H, CH<sub>2</sub>), 0.95-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **45.9**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>15.10</b>                          | 292 mg, 0.18 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 153 mg, 0.36 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 6 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01mmol    |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 168 mg (42% d.Th.), farbloser Feststoff

Fp: 61-62°C

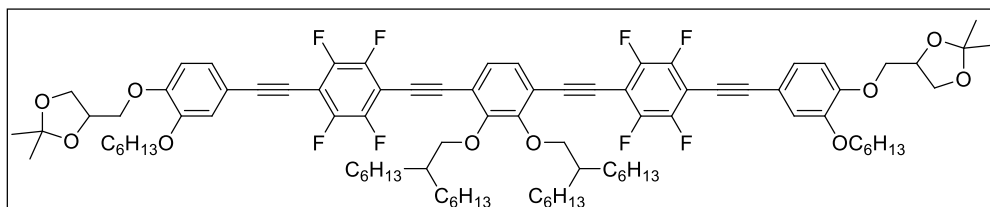
Analytik:  $\text{C}_{154}\text{H}_{250}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2261.63$  g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.54-7.44 (m, 8H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 2H, ArH), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05-3.96 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.03 (m, 172H, CH<sub>2</sub>), 0.96-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-hexyloctyloxy)benzol **46.1**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexyloctyloxy)benzol <b>15.2</b>  | 75 mg, 0.10 mmol  |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxy-phenoxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylacetylen <b>33.3</b> | 100 mg, 0.20 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 90 mg (60% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 120-121°C

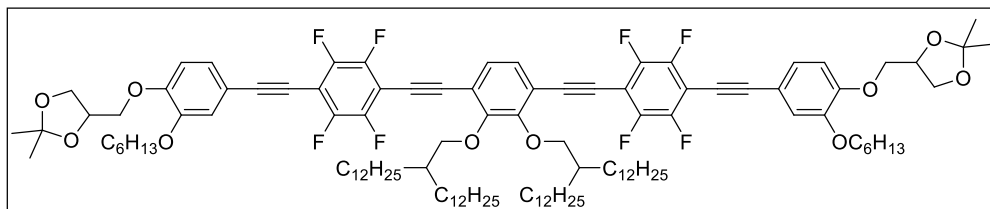
Analytik: C<sub>90</sub>H<sub>114</sub>F<sub>8</sub>O<sub>10</sub>, M = 1507.85 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.25 (s, 2H, ArH), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.07 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2H, ArH), 4.54-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-3.94 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = -136.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 11.6 Hz, 4F, ArF), -137.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 11.6 Hz, 4F, ArF).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol **46.2**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-dodecyltetradecyloxy)benzol <b>15.5</b>   | 110 mg, 0.10 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxy-phenoxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylacetylen <b>33.3</b> | 100 mg, 0.20 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 130 mg (70% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 74-75°C

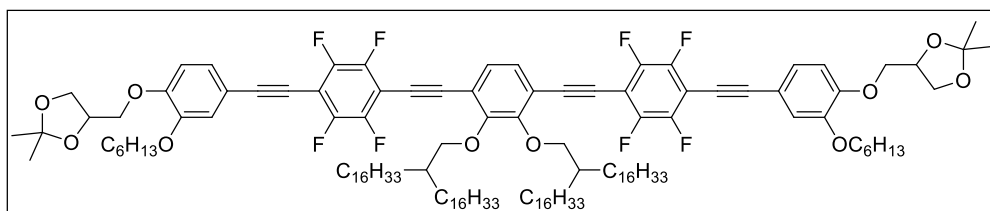
Analytik:  $C_{114}H_{162}F_8O_{10}$ ,  $M = 1844.49 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.24$  (s, 2H, ArH), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.06 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.09-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.09 (m, 96H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -136.68$  (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.6 \text{ Hz}$ , 4F, ArF), -137.40 (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.6 \text{ Hz}$ , 4F, ArF).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol **46.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>15.7</b>   | 132 mg, 0.10 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylacetylen <b>33.3</b> | 100 mg, 0.20 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 88 mg (42% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 68-69°C

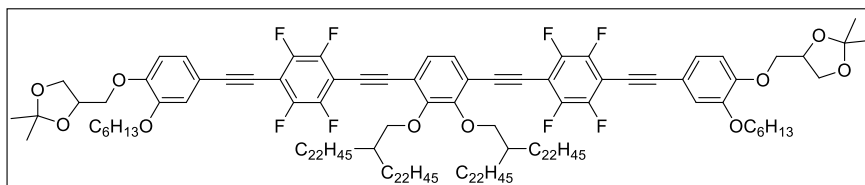
Analytik:  $C_{130}H_{194}F_8O_{10}$ ,  $M = 2068.91 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.24$  (s, 2H, ArH), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.07 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.46 (m, 2H, OCH), 4.20-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-3.98 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.04 (m, 128H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = -136.68$  (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.6 \text{ Hz}$ , 4F, ArF), -137.39 (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.6 \text{ Hz}$ , 4F, ArF).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylethynyl}-2,3-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol **46.4**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-docosyltetracosyloxy)benzol <b>15.10</b>   | 164 mg, 0.10 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-hexyloxyphenoxymethyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenylacetylen <b>33.3</b> | 100 mg, 0.20 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 10 mg, 0.01 mmol  |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 4 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)  | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 100 mg (42% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 70-71°C

Analytik:  $\text{C}_{154}\text{H}_{242}\text{F}_8\text{O}_{10}$ , M = 2405.55 g/mol

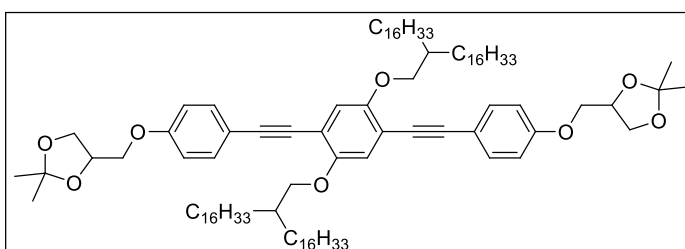
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 7.24 (s, 2H, ArH), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 2H, ArH), 7.06 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H, ArH), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-3.97 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.78 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.05 (m, 176H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = -136.68 (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.8$  Hz,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.5$  Hz, 4F, ArF), -137.39 (dd,  $^3J_{\text{F,F}} = 21.9$  Hz,  $^4J_{\text{F,F}} = 11.6$  Hz, 4F, ArF).

#### 10.1.14 Darstellung der hydrochinonbasierten Bistolane 47.X

##### 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)phenylethynyl]-2,5-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 47.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>22.2</b>          | 324 mg, 0.25 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen <b>31.1</b> | 115 mg, 0.50 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)                               | 9 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 310 mg (78% d.Th.), farbloser Feststoff

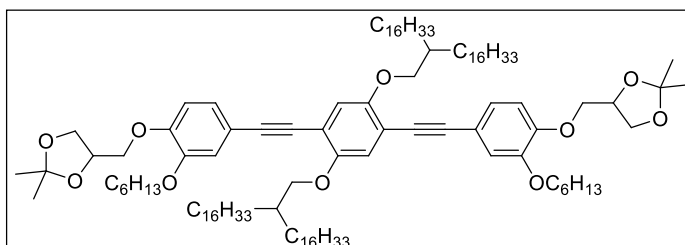
Fp: 53-54°C

Analytik:  $\text{C}_{102}\text{H}_{170}\text{O}_{10}$ , M = 1524.44 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm}$  = 7.47-7.42 (m, 4H, ArH), 6.96 (s, 2H, ArH), 6.91-6.84 (m, 4H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 5.3$  Hz 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.98-3.84 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.78 (m, 2H, CH), 1.59-1.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.07 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ , 12H, CH<sub>3</sub>).

##### 1,4-Bis[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]-2,5-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 47.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1) 3,6-Diiod-1,2-bis(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol <b>22.2</b>                     | 305 mg, 0.23 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>31.3</b> | 155 mg, 0.46 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid  | 1 mg, 0.01 mmol   |

5) Triethylamin (abs.)

50 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 330 mg (83% d.Th.), farbloses Öl

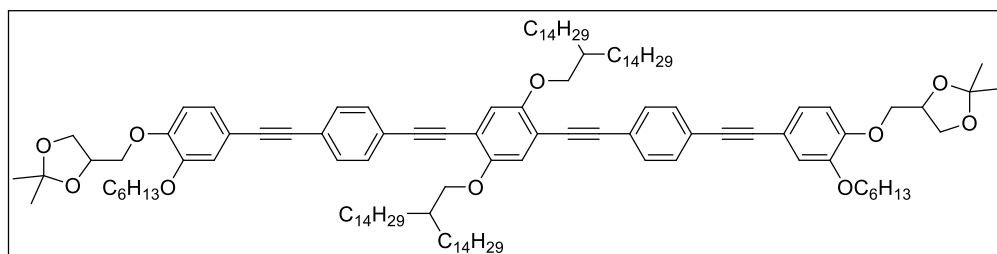
Analytik: C<sub>114</sub>H<sub>194</sub>O<sub>10</sub>, M = 1724.75 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, 2H, ArH), 6.96 (s, 2H, ArH), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.44 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.02-3.95 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.76 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.59-1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.06 (m, 120H, CH<sub>2</sub>), 0.94-0.83 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

### 10.1.15 Darstellung der hydrochinonbasierten OPE-Acetonide 48.X

#### 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-tetradecylhexadecyloxy)benzol 48.1

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Di(2-tetradecylhexadecyloxy)-2,5-diiodobenzol <b>22.1</b>                         | 266 mg, 0.22 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b> | 191 mg, 0.44 mmol |
| 3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)   | 8 mg, 0.01 mmol   |
| 4) Kupfer(I)-iodid   | 1 mg, 0.01 mmol   |
| 5) Triethylamin (abs.)   | 50 mL             |

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 290 mg (73% d.Th.), gelber Feststoff

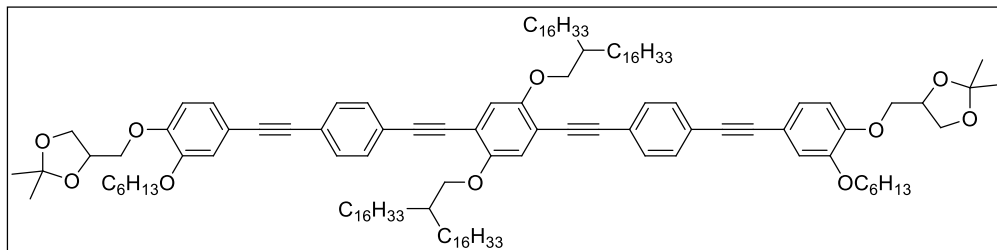
Fp: 103-104°C

Analytik: C<sub>122</sub>H<sub>186</sub>O<sub>10</sub>, M = 1812.78 g/

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ/ppm = 7.51-7.44 (m, 8H, ArH), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 2H, ArH), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.03-3.96 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4H OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.77 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.05 (m, 112H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

#### 1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-hexadecyloctadecyloxy)benzol 47.2

Die Darstellung erfolgte nach AAV12.



Ansatz:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1) 1,4-Di(2-hexadecyloctadecyloxy)-2,5-diiodobenzol <b>22.2</b>              | 274 mg, 0.21 mmol |
| 2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxyethyl]-3-hexyloxyphenylacetylen |                   |

-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b>	180 mg, 0.42 mmol
3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	7 mg, 0.01 mmol
4) Kupfer(I)-iodid	1 mg, 0.01mmol
5) Triethylamin (abs.)	50 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 260 mg (65% d.Th.), gelber Feststoff

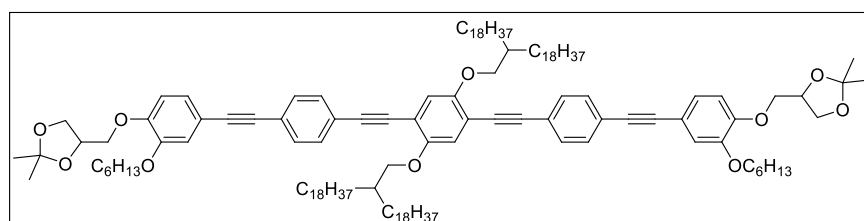
Fp: 108-109°C

Analytik:  $\text{C}_{130}\text{H}_{202}\text{O}_{10}$ ,  $M = 1924.99 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.51-7.44$  (m, 8H, ArH), 7.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.52-4.45 (m, 2H, OCH), 4.19-4.09 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03-3.96 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$ , 4H  $\text{CH}_2$ ), 1.88-1.77 (m, 6H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.51-1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.07 (m, 128H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

1,4-Bis{[4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-3-hexyloxyphenylethynyl]phenylethynyl}-2,5-di(2-octadecyleicosyloxy)benzol **47.3**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV12**.



Ansatz:

1) 1,4-Di(2-octadecyleicosyloxy)-2,5-diiodobenzol <b>22.3</b>	280 mg, 0.20 mmol
2) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)phenoxy]methyl	170 mg, 0.40 mmol
-3-hexyloxyphenylacetylen <b>33.2</b>	
3) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	7 mg, 0.01 mmol
4) Kupfer(I)-iodid	1 mg, 0.01mmol
5) Triethylamin (abs.)	50 mL

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent:  $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 300 mg (75% d.Th.), gelber Feststoff

Fp: 96-97°C

Analytik:  $\text{C}_{138}\text{H}_{218}\text{O}_{10}$ ,  $M = 2037.20 \text{ g/mol}$

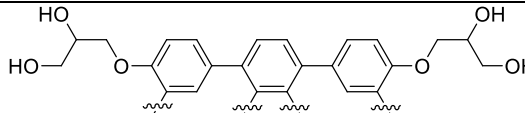
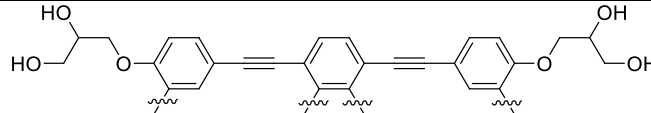
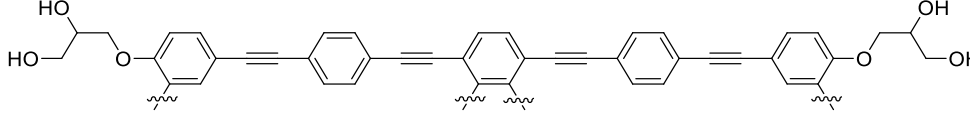
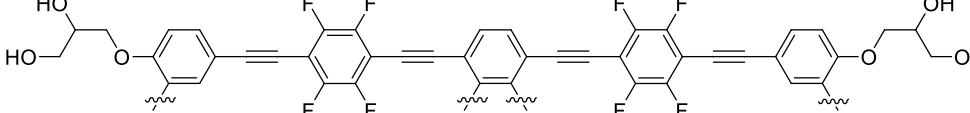
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 7.52-7.45$  (m, 8H, ArH), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.00 (s, 2H, ArH), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.53-4.45 (m, 2H, OCH), 4.20-4.10 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03-3.97 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5 \text{ Hz}$ , 4H  $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.77 (m, 6H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.07 (m, 144H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

## 10.2 An-2 Ergänzende Tabellen

Tabelle 29: Volumeninkrementsystem nach IMMIRZI.

Atomgruppe	Volumeninkrement in Å
-H	6.9
-C≡	15.3
>C<	11.0
-CH<	17.9
-CH <sub>2</sub> <	24.8
-CH <sub>3</sub>	31.7
-O-	9.2
Benzol (nur C-Atome)	75.2
-F	12.8

### Volumen der bolapolyphilen Grundsegmente

Strukturtyp	Volumen in nm <sup>3</sup>
	0.50
	0.56
	0.83
	0.87

## 10.3An-3 XRD-Daten der Zielstrukturen

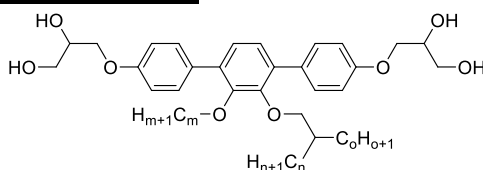
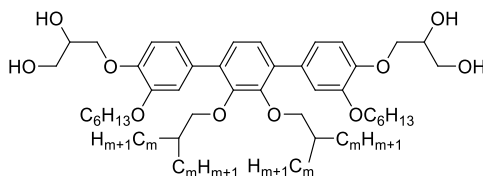
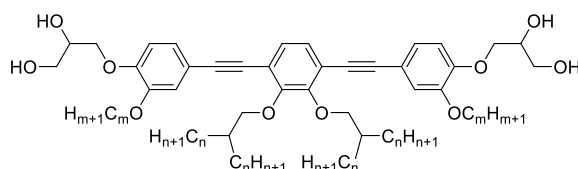


Tabelle 30: XRD-Daten der Bolapolyphile Am/n/o.

Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
A10/4/10	$\text{Col}_{\text{rec},7}/c2mm$	04	3.9895	3.895	0.00	$a = 6.15$ $b = 12.60$ (90)
		22	2.860	2.860	0.00	
		15	2.750	2.780	0.03	
		06	2.600	2.646	0.05	
		08	1.948	1.982	0.03	
A16/4/4	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$	11	4.497	4.497	0.00	$a_{\text{squ}} = 6.36$ (75)
		20	3.180	3.180	0.01	
		21	2.844	2.844	0.01	
A16/4/4	$\text{Cub}/Pm\bar{3}m$	100	3.031	3.031	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.03$ (95)
		111	1.753	1.750	0.00	
A16/5/5	$\text{Cub}/Pm\bar{3}m$	100	3.06	3.06	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.06$ (80)
		110	2.16	2.16	0.00	
		111	1.77	1.77	0.00	
		200	1.53	1.53	0.00	
		210	1.37	1.37	0.00	
		211	1.25	1.25	0.00	
		220	1.08	1.08	0.00	
A16/6/6	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	10	2.999	2.999	0.00	$a_{\text{hex}} = 3.46$ (65)
		11	1.737	1.731	0.01	
A16/6/6	$\text{Cub}/Ia\bar{3}d$	211	3.240	3.240	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.27$ (90)
		220	2.797	2.806	0.02	
		420	1.730	1.775	0.04	
		422	1.627	1.620	0.01	
A16/7/7	$\text{Cub}/Ia\bar{3}d$	211	3.049	3.049	0.00	$a_{\text{cub}} = 7.95$ (95)
		220	2.704	2.641	0.06	
		321	2.001	1.996	0.01	
		400	1.884	1.867	0.02	
		420	1.686	1.670	0.02	
A16/7/7	$M5$		3.527			(65)
			3.094			
			2.599			
			2.368			
			1.966			
A30/22/22	$\text{Cub}/Fd\bar{3}m$	111	3.62	3.62	0.00	$a_{\text{cub}} = 6.27$ (90)
		220	2.21	2.22	0.01	
		311	1.89	1.89	0.00	
		222	1.81	1.81	0.00	
		400	1.56	1.57	0.01	
		331	1.43	1.44	0.01	
		422	1.28	1.28	0.00	
		333	1.20	1.21	0.001	
A38/22/22*	$\text{Cub}/Pn\bar{3}m$	110	3.993	3.993	0.00	$a_{\text{cub}} = 4.89$ (65)
		111	3.281	3.260	0.02	
		221	1.901	1.882	0.02	
		310	1.819	1.786	0.03	



Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
C6	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.166	2.166	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.06$ (90)
		111	1.766	1.768	0.00	
		220	1.089	1.083	0.01	
		311	0.926	0.924	0.00	
C12	$3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$	110	2.383	2.383	0.00	$a = 4.77$ $c = 2.20$ (75)
		101	1.944	1.944	0.00	
		211	1.268	1.273	0.00	
C16	$3D_{\text{hex}}/R\bar{3}m$	110	2.635	2.635	0.00	$a = 5.27$ $c = 2.20$ (70)
		101	1.983	1.983	0.00	
C22	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	100	2.935	2.935	0.00	$a = 3.39$ $c = 2.20$ (65)
		001	2.200	2.200	0.00	
		110	1.697	1.694	0.00	



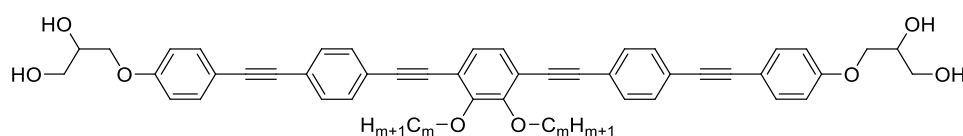
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
E6/4	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.642	2.642	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.74$ (110)
		111	2.133	2.157	0.02	
		220	1.313	1.321	0.01	
E6/6	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.65	2.64	0.01	$a_{\text{cub}} = 3.74$ (110)
		111	2.16	2.16	0.00	
		200	1.87	1.87	0.00	
		211	1.53	1.53	0.00	
		220	1.32	1.32	0.00	
		221	1.25	1.25	0.00	
		200	1.25	1.25	0.00	
E6/8	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.656	2.656	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.76$ (90)
		111	2.157	2.169	0.01	
		200	1.877	1.878	0.00	
E12/6	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.596	2.596	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.67$ (120)
		111	2.123	2.120	0.00	
		200	1.836	1.836	0.00	
E2/12	$3D_{\text{uniax},1}$		3.392			(115)
			3.005			
			2.769			
			2.221			
			2.152			
			2.086			
E6/10	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.638	2.638	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.73$ (120)
		111	2.149	2.154	0.01	
E12/8	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.604	2.604	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.68$ (120)
		111	2.109	2.126	0.01	
		200	1.861	1.841	0.02	



Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^{\circ}\text{C}$ )
E2/14	3D <sub>biax,3</sub>		3.530			(60)
			3.306			
			3.121			
			2.848			
			2.380			
			2.218			
			1.802			
E6/12	Orth/ <i>Fmmm</i>	200	6.07	6.08	0.01	$a_{\text{orth}} = 12.15$ $b_{\text{orth}} = 7.33$ $c_{\text{orth}} = 5.69$ (110)
		111	4.22	4.22	0.00	
		020	3.66	3.67	0.01	
		220	3.14	3.14	0.00	
		311	3.01	3.01	0.00	
		002	2.84	2.85	0.01	
		202	2.58	2.58	0.00	
		420	2.34	2.34	0.00	
		022	2.25	2.25	0.00	
		131	2.21	2.21	0.00	
		511	2.14	2.14	0.00	
		222	2.11	2.11	0.00	
		402	2.08	2.08	0.00	
		600	2.02	2.03	0.01	
		331	1.96	1.96	0.00	
		040	1.83	1.83	0.00	
		113	1.81	1.82	0.01	
		620	1.77	1.77	0.00	
		240	1.75	1.75	0.00	
		602	1.65	1.65	0.00	
		531	1.65	1.65	0.00	
		711	1.62	1.62	0.00	
		440	1.57	1.57	0.00	
		042	1.54	1.54	0.00	
		800	1.52	1.52	0.00	
		622	1.50	1.50	0.00	
		133	1.48	1.49	0.01	
		513	1.46	1.46	0.00	
		004	1.42	1.42	0.00	
		333	1.41	1.41	0.00	
		820	1.40	1.40	0.00	
		204	1.38	1.39	0.01	
		731	1.37	1.37	0.00	
640	1.36	1.36	0.00			
351	1.34	1.34	0.00			
802	1.34	1.34	0.00			
024	1.32	1.33	0.01			
911	1.29	1.29	0.00			
404	1.28	1.29	0.01			
533	1.27	1.28	0.01			
822	1.26	1.26	0.00			
060	1.22	1.22	0.00			
424	1.22	1.22	0.00			
10 0 0	1.21	1.22	0.01			
E6/12	Cub/ <i>Pn<math>\bar{3}m</math></i>	110	2.64	2.64	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.74$ (121)
		111	2.16	2.16	0.00	
		200	1.87	1.87	0.00	
		211	1.52	1.53	0.01	
		220	1.32	1.32	0.00	
		221	1.24	1.25	0.01	

Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
E18/6	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.574	2.574	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.64$ (100)
		111	2.098	2.102	0.00	
		200	1.820	1.820	0.00	
E12/10	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$		2.639			$a = 5.83$ $c = 5.28$ (90)
E12/10	Cub/ $Pn\bar{3}m$	110	2.633	2.633	0.00	$a_{\text{cub}} = 3.72$ (110)
		111	2.115	2.150	0.04	
		200	1.830	1.862	0.03	
E2/16	$3D_{\text{biax},3}$		3.491			(100)
			3.290			
			3.083			
			2.818			
			2.340			
			2.179			
E6/14	$3D_{\text{hex}}/P6_3/m$	101	4.228	4.228	0.00	$a = 7.14$ $c = 5.80$ (100)
		110	3.569	3.569	0.00	
		200	3.057	3.091	0.03	
		002	2.872	2.898	0.03	
		102	2.611	2.624	0.01	
		210	2.343	2.336	0.01	
		112	2.274	2.250	0.02	
		211	2.187	2.167	0.02	
E12/12	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	110	2.750	2.750	0.00	$a = 3.23$ $c = 4.70$ (100)
		211	1.489	1.489	0.00	
E2/18	Cub/ $Ia\bar{3}d$	211	3.499	3.499	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.57$ (100)
		420	1.918	1.916	0.00	
E6/16	$3D_{\text{hex}}/P6_3/m$	100	6.19	6.21	0.02	$a = 7.17$ $c = 5.84$ (100)
		101	4.26	4.26	0.00	
		110	3.59	3.59	0.00	
		200	3.11	3.11	0.00	
		111	3.05	3.06	0.01	
		002	2.92	2.92	0.00	
		102	2.64	2.64	0.00	
		210	2.34	2.35	0.01	
		112	2.27	2.26	0.01	
		211	2.18	2.18	0.00	
		202	2.12	2.13	0.01	
		300	2.06	2.07	0.01	
		301	1.95	1.95	0.00	
		103	1.86	1.86	0.00	
		212	1.83	1.83	0.00	
		220	1.79	1.79	0.00	
		113	1.71	1.71	0.00	
		302	1.68	1.69	0.01	
		203	1.65	1.65	0.00	
		311	1.65	1.65	0.00	
		400	1.55	1.55	0.00	
		222	1.52	1.53	0.01	
		401	1.50	1.50	0.00	
213	1.50	1.50	0.00			
303	1.42	1.42	0.00			
321	1.38	1.38	0.00			
402	1.37	1.37	0.00			
114	1.35	1.35	0.00			
411	1.32	1.32	0.00			
223	1.28	1.29	0.00			

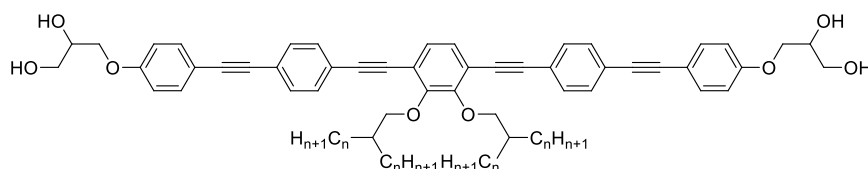
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
		313	1.28	1.28	0.00	
		322	1.27	1.28	0.00	
		500	1.24	1.24	0.00	
		412	1.23	1.23	0.00	
<b>E12/14</b>	<b>3D<sub>hex</sub>/P6/mmm</b>		2.871			$a = 3.26$ $c = 4.68$ (80)
<b>E2/20</b>	<b>Cub/<i>Ia</i><math>\bar{3}d</math></b>	211	3.481	3.481	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.53$ (100)
		420	1.909	1.907	0.00	
<b>E6/18</b>	<b>Cub/<i>Ia</i><math>\bar{3}d</math></b>	211	3.427	3.427	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.39$ (80)
		220	2.996	2.968	0.03	
<b>E6/18</b>	<b>3D<sub>biax,4</sub></b>		3.662			(100)
			3.377			
			3.122			
			2.887			
			2.371			
<b>E18/12</b>	<b>3D<sub>hex</sub>/P6/mmm</b>	110	2.896	2.896	0.00	$a = 3.36$ $c = 5.36$ (100)
<b>E12/16</b>	<b>3D<sub>hex</sub>/<i>R</i><math>\bar{3}m</math></b>	110	2.979	2.979	0.00	$a = 5.96$
		101	2.377	2.377	0.00	$c = 2.68$ (80)
<b>E6/20</b>	<b>Cub/<i>Ia</i><math>\bar{3}d</math></b>	211	3.512	3.512	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.60$ (90)
		220	3.069	3.045	0.02	
<b>E6/22</b>	<b>Cub/<i>Ia</i><math>\bar{3}d</math></b>	211	3.509	3.509	0.00	$a_{\text{cub}} = 8.59$ (100)
		220	3.063	3.039	0.02	
		420	1.922	1.922	0.00	
		332	1.837	1.833	0.00	
<b>E12/22</b>	<b>Col<sub>hex</sub>/<i>p</i>6mm</b>	10	3.189	3.189	0.00	$a_{\text{hex}} = 3.68$ (100)
		11	1.840	1.840	0.00	
<b>E18/22</b>	<b>Col<sub>hex</sub>/<i>p</i>6mm</b>	10	3.220	3.220	0.00	$a_{\text{hex}} = 3.72$
		11	1.862	1.859	0.00	(110)



Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>G12</b>	<b>Col<sub>rec</sub>/<i>c</i>2mm</b>	11	4.28	4.28	0.00	$a = 7.61$
		20	3.81	3.81	0.00	$b = 5.18$
		02	2.59	2.59	0.00	(100)
		31	2.28	2.28	0.00	
		22	2.14	2.14	0.00	
		40	1.90	1.90	0.00	
		13	1.68	1.68	0.00	
		42	1.53	1.53	0.00	
		51	1.46	1.46	0.00	
		33	1.43	1.43	0.00	
		04	1.29	1.30	0.01	
		24	1.22	1.23	0.01	
		53	1.14	1.14	0.00	

Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^{\circ}\text{C}$ )			
G12	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$	20	4.52	4.52	0.00	$a = 9.03$ $b = 4.88$ (155)			
		11	4.29	4.29	0.00				
		21	3.31	3.31	0.00				
		31	2.56	2.56	0.00				
		02	2.44	2.44	0.00				
		12	2.35	2.36	0.01				
		40	2.26	2.26	0.00				
		22	2.14	2.15	0.01				
		41	2.05	2.05	0.00				
		32	1.89	1.90	0.01				
		51	1.69	1.69	0.00				
		42	1.66	1.66	0.00				
		13	1.60	1.60	0.00				
		23	1.53	1.53	0.00				
		60	1.50	1.51	0.01				
		33	1.43	1.43	0.00				
		43	1.32	1.32	0.00				
		62	1.28	1.28	0.00				
		71	1.25	1.25	0.00				
		53	1.20	1.21	0.01				
73	1.01	1.01	0.00						
91	0.98	0.98	0.00						
G12	$\text{Col}_{\text{hex}, \Delta}/p6mm$	10	4.26	4.26	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.92$ (200)			
		11	2.46	2.46	0.00				
		20	2.13	2.13	0.00				
		21	1.61	1.61	0.00				
		30	1.42	1.42	0.00				
		22	1.23	1.23	0.00				
		31	1.18	1.18	0.00				
		10	4.26	4.26	0.00				
		11	2.46	2.46	0.00				
		20	2.13	2.13	0.00				
		G14	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	20	4.64		4.64	0.00	$a = 9.28$ $b = 4.84$ (160)
				11	4.29		4.29	0.00	
21	3.35			3.35	0.00				
31	2.61			2.61	0.00				
02	2.42			2.42	0.00				
40	2.32			2.32	0.00				
22	2.14			2.15	0.01				
41	2.09			2.09	0.00				
32	1.90			1.91	0.01				
51	1.73			1.73	0.00				
13	1.59			1.59	0.00				
60	1.55			1.55	0.00				
23	1.52			1.52	0.00				
33	1.43			1.43	0.00				
62	1.30	1.30	0.00						
G16	$\text{Lam}_{\text{sm}}/p2mm$	10	4.24	4.24	0.00	$a = 4.24$ $b = 3.63$ (165)			
		01	3.63	3.63	0.00				
		11	2.75	2.76	0.01				
		20	2.12	2.12	0.00				
		02	1.81	1.82	0.01				
		12	1.66	1.67	0.01				
		22	1.37	1.38	0.01				
		31	1.31	1.32	0.01				
G18	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	10	4.158	4.158	0.00	$a_{\text{squ}} = 4.16$ (160)			
		11	2.943	2.940	0.00				

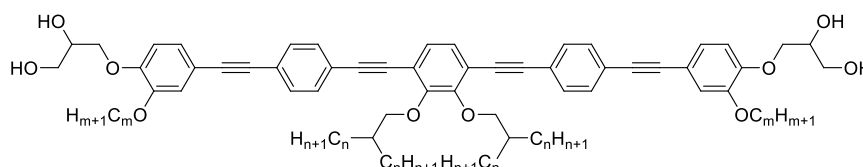
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
G22	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	10	4.498	4.498	0.00	$a_{\text{squ}} = 4.50$ (170)
		11	3.190	3.181	0.01	
		20	2.252	2.249	0.00	



Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
H6	$\text{Col}_{\text{squ}}/p6mm$	10	3.867	3.867	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.46$ (160)
		11	2.237	2.233	0.00	
		20	1.937	1.934	0.00	
H8	$\text{Col}_{\text{biax},1}$		4.241			(130)
			3.846			
			3.535			
			3.145			
			2.669			
			2.406			
			2.186			
			2.011			
H8	$\text{Cub}/Pm\bar{3}n$	200	4.943	4.943	0.00	$a_{\text{cub}} = 9.89$ (180)
		210	4.465	4.421	0.04	
		211	4.103	4.036	0.07	
		321	2.683	2.642	0.04	
		410	2.414	2.398	0.02	
		420	2.199	2.211	0.01	
H10	$\text{Cub}/Pm\bar{3}n$	200	5.115	5.115	0.00	$a_{\text{cub}} = 10.23$ (160)
		210	4.592	4.575	0.02	
		211	4.144	4.176	0.03	
		321	2.750	2.734	0.02	
		410	2.456	2.481	0.03	
H12	$\text{Cub}/Pm\bar{3}n$	210	4.397	4.397	0.00	$a_{\text{cub}} = 9.83$ (160)
		321	2.604	2.628	0.02	
		411	2.267	2.317	0.05	
H14	$\text{Col}_{\text{biax},2}$		4.111			(140)
			2.906			
			2.475			
			2.057			
H14	$\text{Cub}/Pm\bar{3}n$	210	4.282	4.282	0.00	$a_{\text{cub}} = 9.57$ (180)
		321	2.690	2.830	0.02	
		411	2.255	2.293	0.04	
H16	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$	22	4.23	4.23	0.00	$a_{\text{squ}} = 11.96$ (90)
		40	2.99	2.99	0.00	
		42	2.65	2.67	0.02	
		44	2.11	2.11	0.00	
		62	1.89	1.89	0.00	
		63	1.79	1.78	0.01	
		71	1.70	1.69	0.01	
64	1.65	1.66	0.01			

		74	1.47	1.48	0.01	
		66	1.41	1.41	0.00	
		91	1.32	1.32	0.00	
		93	1.24	1.26	0.02	
		95	1.17	1.16	0.01	
		10 4	1.10	1.11	0.01	
		97	1.05	1.05	0.00	
		10 6	1.02	1.03	0.01	
<b>Verb.</b>	<b>LC-Phase</b>	<b>(hkl)</b>	<b><math>d_{\text{obs.}} (\text{\AA})</math></b>	<b><math>d_{\text{calc.}} (\text{\AA})</math></b>	<b><math>d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}</math></b>	<b><math>a, b, c, d</math> in nm (<math>T/^{\circ}\text{C}</math>)</b>
<b>H16</b>	<b>Cub/<math>Im\bar{3}m</math></b>	110	4.13	4.13	0.00	$a_{\text{cub}} = 5.84$ (225)
		200	2.92	2.92	0.00	
		211	2.39	2.38	0.01	
		220	2.07	2.06	0.01	
		222	1.68	1.69	0.01	
		321	1.56	1.56	0.00	
<b>H18</b>	<b>Cub<sub>bi,1</sub></b>		3.870			(110)
			2.966			
			2.402			
			2.313			
<b>H18</b>	<b>Cub/<math>Im\bar{3}m</math></b>	110	4.033	4.060	0.03	$a_{\text{cub}} = 5.70$ (180)
		200	2.922	2.871	0.05	
		211	2.393	2.344	0.05	
		220	2.048	2.030	0.02	
<b>H20</b>	<b>Cub/<math>Ia\bar{3}d^{\text{Giant}}</math></b>	211	4.58	4.58	0.00	$a_{\text{cub}} = 11.22$ (160)
		220	3.96	3.97	0.01	
		321	2.99	3.00	0.01	
		400	2.80	2.81	0.01	
		420	2.50	2.51	0.01	
		332	2.39	2.39	0.00	
		422	2.29	2.29	0.00	
		431	2.20	2.20	0.00	
		521	2.04	2.05	0.01	
		440	1.98	1.98	0.00	
		532	1.81	1.82	0.01	
		611	1.81	1.81	0.00	
		541	1.73	1.73	0.00	
		631	1.65	1.65	0.00	
		444	1.61	1.62	0.01	
		642	1.49	1.50	0.01	
		651	1.42	1.42	0.00	
		732	1.42	1.42	0.00	
		800	1.40	1.40	0.00	
		660	1.32	1.32	0.00	
		882	1.40	1.40	0.00	
		831	1.30	1.30	0.00	
		840	1.26	1.25	0.01	
		556	1.20	1.21	0.01	
		921	1.20	1.20	0.00	
		832	1.15	1.16	0.01	
853	1.13	1.13	0.00			
941	1.13	1.13	0.00			
1000	1.12	1.12	0.00			
952	1.06	1.07	0.01			
10 31	1.06	1.07	0.01			
<b>H20</b>	<b>Cub/<math>Im\bar{3}m</math></b>	110	4.13	4.13	0.00	$a_{\text{cub}} = 11.22$ (160)
		200	2.92	2.92	0.00	
		211	2.38	2.38	0.00	
		220	2.06	2.06	0.00	

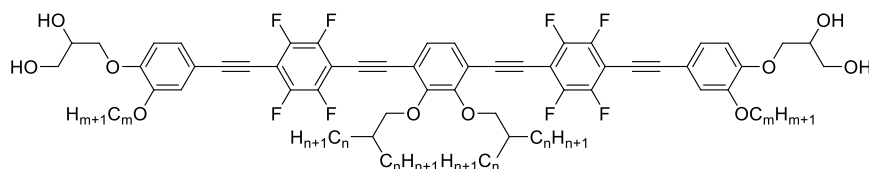
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
		310	1.84	1.85	0.01	
		222	1.68	1.69	0.01	
		321	1.56	1.56	0.00	
		400	1.46	1.46	0.00	
		330	1.37	1.38	0.01	
		411	1.37	1.38	0.01	
<b>H22</b>	<b>Tet/<math>P4_2/nmm</math></b>	110	4.07	4.07	0.00	$a_{\text{tet}} = 5.75$ $c_{\text{tet}} = 4.50$ (140)
		101	3.55	3.54	0.01	
		111	3.02	3.02	0.00	
		200	2.88	2.88	0.00	
		211	2.23	2.23	0.00	
		220	2.03	2.03	0.00	
		112	1.97	1.97	0.00	
		310	1.82	1.82	0.00	
		202	1.77	1.77	0.00	
		212	1.69	1.69	0.00	
		312	1.50	1.50	0.00	
		312	1.41	1.41	0.00	
		420	1.29	1.29	0.00	
<b>H22</b>	<b>Cub/<math>Pn\bar{3}m</math></b>	110	3.77	3.77	0.00	$a_{\text{cub}} = 5.33$ (170)
		111	3.08	3.08	0.00	
		200	2.66	2.67	0.01	
		211	2.17	2.18	0.01	
		220	1.88	1.88	0.00	
<b>H22</b>	<b>Cub/<math>Im\bar{3}m</math></b>	110	4.09	4.09	0.00	$a_{\text{cub}} = 5.78$ (220)
		200	2.89	2.89	0.00	
		211	2.36	2.36	0.00	
		220	2.04	2.04	0.00	



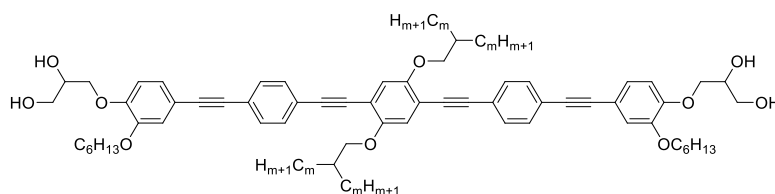
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>I6</b>	<b>3D<sub>hex</sub></b>	001	3.652	3.656	0.00	$a = 5.39$ $c = 3.66$ (144)
		110	2.696	2.696	0.00	
		111	2.148	2.170	0.02	
		201	1.986	1.968	0.02	
		002	1.838	1.828	0.01	
<b>H6</b>	<b>SmA</b>	10	3.655	3.665	0.00	$d_1 = 3.66$ $d_2 = 2.13$ (149)
<b>I8</b>	<b>Col<sub>hex</sub>/<math>p6mm</math></b>	10	3.947	3.947	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.56$ (155)
		11	2.265	2.279	0.01	
		20	1.959	1.974	0.02	
<b>I8</b>	<b>3D<sub>biax,6</sub></b>		3.417			(140)
			2.296			
			2.156			
			1.964			
			1.840			
<b>I10</b>	<b>3D<sub>biax,7</sub></b>		3.866			(140)
			2.812			

			2.278			
			1.940			
Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
I10	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	10	3.879	3.879	0.00	$a_{\text{hex}} = 4.48$ (160)
		11	2.256	2.232	0.01	
		20	1.949	1.940	0.02	
I12	$M9, M10, M11$					(110), (149), (155)
I14	$3D_{\text{biax},8}$		4.098			(120)
			3.626			
			2.666			
			2.392			
			2.004			
I14	$\text{Col}_{\text{biax},3}$		3.910			(140)
			2.771			
			1.993			
I16	$3D_{\text{biax},9}$		4.044			(110)
			3.656			
			3.368			
			2.700			
			2.546			
I18	$3D_1$		3.958			(110)
			3.316			
			3.623			
			2.733			
			2.599			
I18	$\text{Cub}_{\text{bi},2}$		3.989			(130)
			3.457			
			2.822			
			2.615			
I20	$3D_2$		4.222			(100)
			3.200			
			2.822			
			2.184			
			2.123			
I20	$\text{Cub}_{\text{bi},2}$		4.007			(130)
			3.473			
			3.112			
			2.833			
			2.627			
			2.318			
I22	$\text{Tet}/P4_2/nmm$	110	4.121	4.121	0.00	$a_{\text{tet}} = 5.75$ $c_{\text{tet}} = 4.50$ (140)
		101	3.359	3.359	0.00	
		111	2.912	2.910	0.00	
		211	2.206	2.201	0.01	
		220	2.067	2.061	0.01	





Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>J<sub>F</sub>22</b>	<b>Cub/<math>Pn\bar{3}m</math></b>	<b>110</b>	3.781	3.781	<b>0.00</b>	$a_{\text{cub}} = 5.35$ (145)
		<b>111</b>	3.089	3.087	<b>0.00</b>	
		<b>200</b>	2.684	2.674	<b>0.01</b>	



Verb.	LC-Phase	(hkl)	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} - d_{\text{calc.}}$	$a, b, c, d$ in nm ( $T/^\circ\text{C}$ )
<b>K16</b>	<b>Col<sub>hex</sub>/<math>p6mm</math></b>	<b>10</b>	3.547	3.547	<b>0.00</b>	$a_{\text{hex}} = 4.10$ (100)
		<b>20</b>	1.776	1.774	<b>0.00</b>	

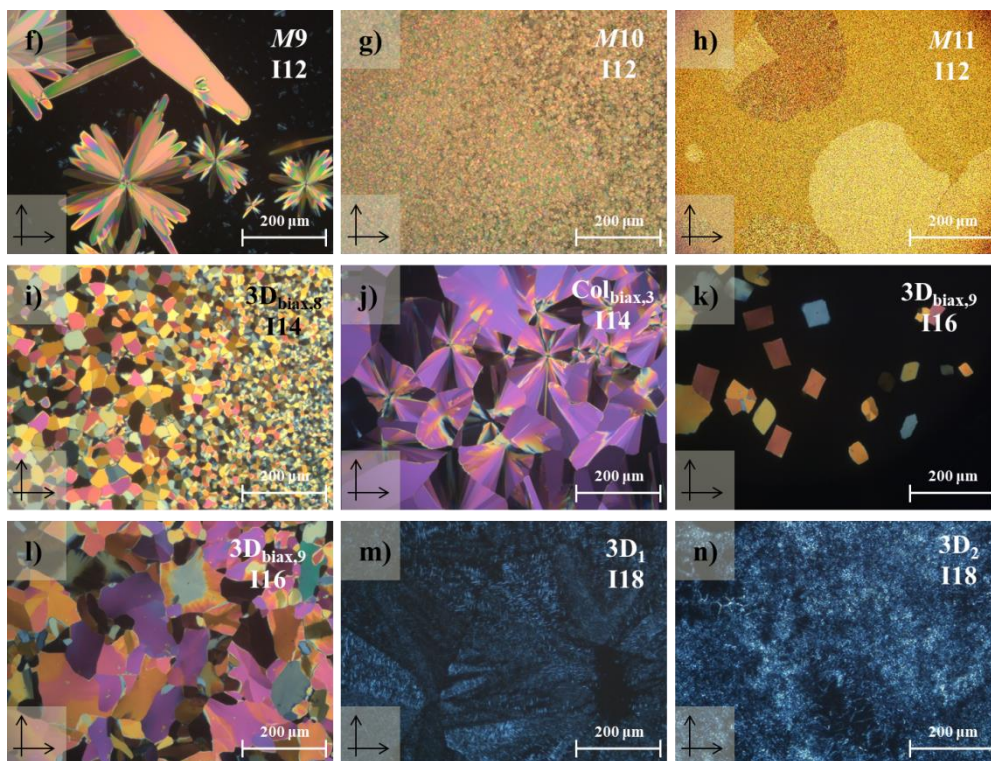
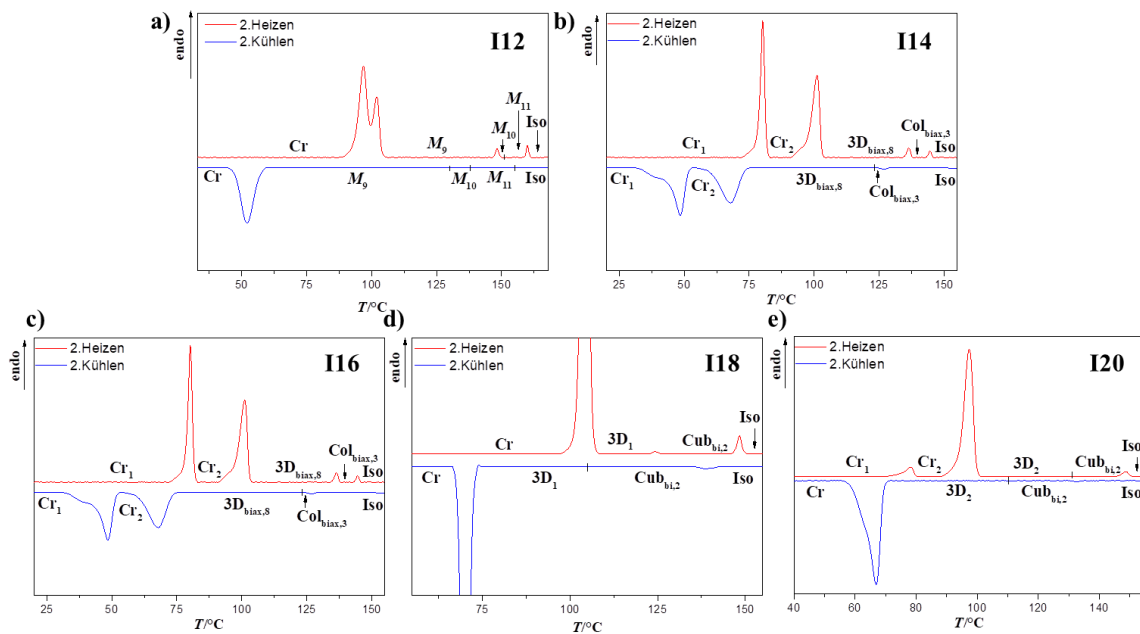
### 10.4 An-4 Verwendete Gleichungen zur Berechnung der Gitterparameter aus den etel-ten Beugungswinkeln

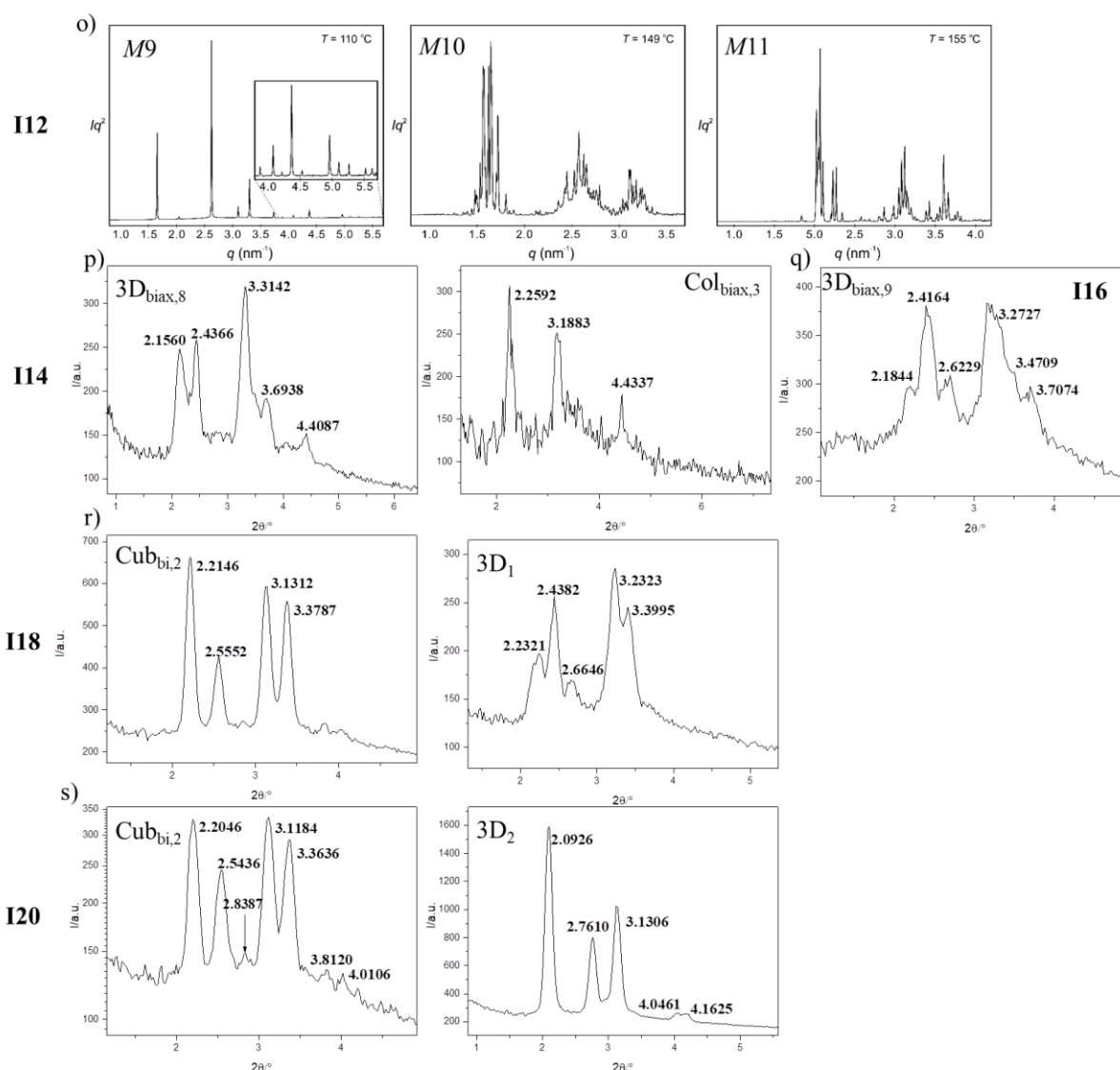
Hexagonale kolumnare Phasen: 
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left[ \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + hk + k^2) \right]$$

Kubische Phasen: 
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

### 10.5 An-5 Strukturunbekannte M-Phasen

In der homologen Reihe der Verbindungen **Im** können für die Mesogene **I12-I20** ( $V_{\text{mol}} = 2.28\text{-}3.27 \text{ nm}^3$ ) strukturunbekannte Mesophasen mit unterschiedlichen Phaseigenschaften beobachtet werden, welche in diesem Abschnitt vorgestellt werden sollen. Eine ausführliche Zusammenfassung der POM-, DSC- und XRD-Resultate ist in der Abbildung 110 dargestellt. Im Folgenden wird nur noch auf die Phasensequenz eingegangen.





**Abbildung 110:** Verbindungen **I12-I20** e-f) die DSC's der zweiten Heiz- und Kühlkurve (10 K/min) zeigen ausschließlich enantiotrope Mesophasen, f-n) Texturen unter gekreuzten Polarisatoren: f) **I12** zeigt beim Abkühlen bei  $T = 153^\circ\text{C}$  eine sphärolithähnliche Textur, welche bei  $T = 150^\circ\text{C}$  durch eine mosaikähnliche Textur überlagert wird (g), bei  $T = 110^\circ\text{C}$  kann eine Änderung der Doppelbrechung (h). Die Mesophasen zeichnen sich zudem durch eine hohe Viskosität aus. Die Synchrotron-Aufnahmen<sup>[16]</sup> o) bei  $T = 110^\circ\text{C}$ ,  $149^\circ\text{C}$  und  $155^\circ\text{C}$  zeigen komplexe Streubilder mit einer Vielzahl an Reflexen, weshalb die Phasen nur als *M*-Phasen bezeichnet werden können (*M9-11*). Die Verbindung **I14** zeigt zwei Mesophasen. Die Textur bei  $T = 141^\circ\text{C}$  zeigt eine sphärolithische Textur und wird bei  $T = 110^\circ\text{C}$  durch eine Mosaik-Textur überlagert. Beide Phasen zeigen homeotrope Bereiche, welche bei Drehung der Probe doppelbrechend werden, was auf eine biaxiale  $3D_{\text{biax},8}$ -Phase (TT) und auf eine biaxiale  $\text{Col}_{\text{biax},3}$ -Phase (HT) deutet. Dabei zeigen die Streubilder (p) deutlich weniger Reflexe als bei den *M*-Phasen der Verbindung **I12**. Die Verbindung **I16** zeigt eine über den gesamten Mesophasenbereich stabile Mesophase (c), die Textur zeigt eine stark doppelbrechende hochviskose Mosaik-Struktur, was auf eine 3D-Phase hinweist. Auch hier bleiben die optisch isotropen Bereiche durch Drehung der Probe nicht erhalten ( $3D_{\text{biax},9}$ ). Das Diffraktogramm q) zeigt sechs Reflexe, welche sich teilweise überlagern. Das Streubild unterscheidet sich sowohl von der Anzahl als auch von der Lage der Reflexe von den vorher beschriebenen Phasen. Aufgrund der Phaseneigenschaften kann die LC-Phase als biaxiale 3D-Phase beschrieben werden. Die Verbindung **I18** bleibt beim Kühlen aus der isotropen Flüssigkeit optisch isotrop, was charakteristisch für eine kubische Phase ist ( $\text{Cub}_{\text{bi},2}$ ). Durch weiteres Abkühlen kann bei  $T = 100^\circ\text{C}$  eine schwache Doppelbrechung beobachtet werden. Das Diffraktogramm im SAXS-Bereich (r) der kubischen Phase zeigt vier deutliche Reflexe. Das Streubild der doppelbrechenden Phase ( $3D_1$ ) zeigt in der Lage und Intensität der Reflexe Übereinstimmungen mit der  $3D_{\text{biax},10}$ -Phase der Verbindung **I14**. Die Verbindung **I20** zeigt in der HT-Phase auch eine kubische Phase. Das Streubild (s) zeigt dabei eine sehr hohe Ähnlichkeit zur  $\text{Cub}_{\text{bi},2}$ -Phase der Verbindung **I18**, weshalb man von der  $\text{Cub}_{\text{bi},2}$  ausgehen kann. Die TT-Phase zeigt bei  $T = 95^\circ\text{C}$  eine schwach doppelbrechende hochviskose Textur. Das Streubild zeigt drei scharfe Reflexe und wird als  $3D_2$ -Phase bezeichnet.

Die Verbindung **I12** zeigt sehr komplexe Diffraktogramme (Abb.110o) im SAXS-Bereich, weshalb hier auf keine mögliche Phasenstruktur geschlossen werden kann (*M12-M14*). Bei

Erhöhung des Kettenvolumens werden mit der Verbindung **I14** die *M*-Phasen durch eine biaxiale kolumnare Phase in der HT-Phase und durch eine biaxiale 3D-Phase in der TT-Phase ersetzt. Wird das Kettenvolumen weiter erhöht, kann mit der Verbindung **I16** ausschließlich eine biaxiale 3D-Phase beobachtet werden, welche über den gesamten Mesophasenbereich thermodynamisch stabil ist. Durch erneute Vergrößerung des Kettenvolumens kann bei den Verbindungen **I18** und **I20** ein zueinander ähnliches Mesophasenverhalten beobachtet werden. Die HT-Phasen beider Verbindungen zeigen eine kubische Mesophase mit nahezu identischen Diffraktogrammen im SAXS-Bereich (Abb.110r,s). Die BRAGG-Reflexe lassen sich dabei sowohl mit der  $Cub/Im\bar{3}m$ -,  $Cub/Pn\bar{3}m$ - als auch mit der  $Cub/Pm\bar{3}n$ -Phase indizieren. Dabei unterscheiden sich die in Abbildung 110r,s gezeigten Diffraktogramme von den Intensitäten und Anzahl der Reflexen der Diffraktogramme der  $Cub/Im\bar{3}m$ -Phase und der  $Cub/Pn\bar{3}m$ -Phase. Somit könnte es sich bei der hier gezeigten kubischen Phase um die  $Cub/Pm\bar{3}n$ -Phase handeln. Um dies eindeutig zu belegen, sind weitere XRD-Untersuchungen notwendig. Die TT-Phase zeigt eine schwache Doppelbrechung, welche typisch für nicht-kubische Netzwerkstrukturen sind. Die Verbindung **I22** zeigt die  $P4_2/nnm$ -Phase, dies legt nahe, dass es sich um ähnliche Strukturen handeln könnte.

## LEBENS LAUF

### PERSÖNLICHE ANGABEN

Vor- und Nachname	Sebastian Hauche
Geburtsdatum	13.02.1995
Geburtsort	Wippra
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### SCHULBILDUNG

09/2009 – 07/2013	Abitur an dem Martin-Luther-Gymnasium in Lutherstadt Eisleben
-------------------	---

### AKADEMISCHER WERDEGANG

10/2013 – 10/2016	Bachelorstudium an der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg in Halle (Saale)
10/2016 – 08/2018	Masterstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale)
09/2018 – 07/2021	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale) Institut für Organische Chemie, AK Prof. C. Tschierske

### BERUFLICHER WERDEGANG

07/2021 – Heute	Chemiker in der Laborproduktion bei Merck KGaA In Buchs SG/ Schweiz
-----------------	--

### SPRACHKENNTNISSE

Deutsch	Muttersprache
Englisch	gute Kenntnisse in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse

Feldkirch/Österreich, den 06.10.2022

Sebastian Hauche

## PUBLIKATIONSLISTE

### Eingereichte Publikationen mit Hauptautorenschaft

X. Cai, S. Hauche, S. Poppe, Y. Cao, L. Zhang, C. Huang, C. Tschierske, F. Liu, „*Network Phases with Multiple Junction Geometries at the Gyroid-Diamond Transition*“, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, eingereicht, ja-2022-10462u.

### Publikationen mit Co-Autorenschaft

A. Scholte, S. Hauche, M. Wagner, M. Prehm, S. Poppe, C. Chen, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, „*A self-assembled liquid crystal honeycomb of highly stretched (3-1-1)-hexagons*“, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 62-65.

A. Seaeed, M. Poppe, M. B. Wagner, S. Hauche, C. Anders, Y. Cao, L. Zhang, C. Tschierske, F. Liu, „*The rhombic honeycomb – a new mode of self-assembly in liquid crystalline soft matter*“, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 7054-7057.

## EIDESSTAATLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Diese Dissertation wurde bisher an noch keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Feldkirch/Österreich, den 06.10.2022

Sebastian Hauche