

Wege zu flüssigkristallinen Phasen mit mehrfarbiger Parkettierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Robert Kieffer
geb. am 27.11.1976 in Dessau

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Tschierske

2. Prof. Dr. V. Abetz

Halle (Saale), den 12.02.2008

urn:nbn:de:gbv:3-000014840

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014840>]

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| A | Einleitung und Motivation | 1 |
| B | Allgemeiner Teil (Synthese) | 10 |
| B1 | Synthese der 2',5'-disubstituierten p-Terphenylderivate A , B und C mit zwei chemisch identischen Substituenten..... | 10 |
| B2 | Synthese der 2',5'-disubstituierten p-Terphenylderivate D , E , F und G mit zwei chemisch unterschiedlichen Substituenten..... | 17 |
| B3 | Synthese der Biphenylderivate H | 20 |
| C | Allgemeiner Teil (Flüssigkristalline Eigenschaften) | 22 |
| C1 | Blockmoleküle mit zwei chemisch identischen Substituenten A , B und C | 22 |
| C2 | Blockmoleküle mit Alkyl- und Semiperfluoralkylsubstituenten D | 32 |
| C2.1 | Die Col _{sq} / <i>p4mm</i> -Phasen der Verbindungen D _{10/4} und D _{12/4} ... | 33 |
| C2.2 | Die Col _{sq} / <i>p4gm</i> -Phasen der Verbindungen D _{14-18/4} und D _{10-16/6} | 36 |
| C2.3 | Die Col _{hex} / <i>p6mm</i> -Phasen der Verbindungen D _{20/4} , D _{18-20/6} , D _{10-18/8} und D _{10-16/10} | 39 |
| C2.4 | Die Col _{hex} / <i>p3m1</i> -Phase der Verbindung D _{20/8} | 43 |
| C2.5 | Die Col _{rec} -Phase der Verbindung D _{18/10} | 45 |
| C2.6 | Die Cub _v / <i>Im3m</i> -Phase der Verbindung D _{20/10} | 46 |
| C2.7 | Die Col _{sq} / <i>p4gm</i> -Phasen der Verbindungen D _{10-16/12} | 48 |
| C2.8 | Die Mesophasen der Verbindungen D _{18/12} und D _{20/12} | 52 |
| C2.9 | Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Verbindungen D | 54 |
| C3 | Blockmoleküle mit Alkylketten und Carbosilansegmenten E | 57 |
| C4 | Blockmoleküle mit semiperfluorierten Alkylketten und Carbosilangruppen F und G | 59 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| C4.1 | Die Col _{squ} / <i>p4gm</i> -Phase der Verbindung F _{6/2} | 60 |
| C4.2 | Die Col _{hex} / <i>p6mm</i> -Phasen der Verbindungen F _{6/3} , F _{6/4} , F _{8/2} , F _{8/3} , F _{10/2} , G _{6/2} und G _{6/3} | 62 |
| C4.3 | Die Col _{hex} / <i>p3m1</i> -Phasen der Verbindungen F _{8/4} , F _{10/3} , G _{6/4} und G _{8/2} | 64 |
| C4.4 | Die Lam _{iso} -Phasen der Verbindungen F _{10/4} , G _{8/3} , G _{10/3} und G _{10/4} | 67 |
| C4.5 | Die Mesophasen der Verbindung G _{10/2} | 69 |
| C4.6 | Die Col _x -Phase der Verbindung G _{8/4} | 72 |
| C4.7 | Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Verbindungen F und G | 72 |
| C5 | Dreiblockmoleküle mit modifizierter polarer Kopfgruppe H | 74 |
| C5.1 | Bolaamphiphile mit einer semiperfluorierten lateralen Kette H _F | 75 |
| C5.2 | Bolaamphiphile mit einer carbosilanhaltigen lateralen Kette H _{Si} | 80 |
| C5.3 | Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Drei- blockmoleküle mit modifizierter polarer Kopfgruppe H | 84 |
| D | Zusammenfassung | 85 |
| E | Experimenteller Teil | 94 |
| E1 | Allgemeine Angaben..... | 94 |
| E2 | Chemikalien..... | 95 |
| E3 | Allgemeine Arbeitsvorschriften..... | 96 |
| E3.1 | Veretherung nach WILLIAMSON (I)..... | 96 |
| E3.2 | Kreuzkupplung nach SUZUKI..... | 96 |
| E3.3 | Hydrogenolytischen Abspaltung der Benzylschutzgruppe..... | 96 |
| E3.4 | Veretherung nach WILLIAMSON (II)..... | 96 |
| E3.5 | Hydrosilylierung..... | 97 |
| E3.6 | Synthese der semiperfluorierten Alkohole..... | 97 |
| E3.7 | Synthese der semiperfluorierten Alkylbromide..... | 98 |

| | | |
|------|---|------------|
| E3.8 | Saure Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppe..... | 98 |
| E4 | Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen..... | 99 |
| E4.1 | Bolaamphiphile mit zwei chemisch identischen Substituenten A , B und C | 99 |
| E4.2 | Bolaamphiphile mit einer Alkylkette und einer semiperfluorierten Alkylkette D | 106 |
| E4.3 | Bolaamphiphile mit einer Alkylkette und einer carbosilanhaltigen Alkylkette E | 127 |
| E4.4 | Bolaamphiphile mit einer semiperfluorierten Alkylkette und einer carbosilanhaltigen Alkylkette F und G | 130 |
| E4.5 | Bolaamphiphile mit einem Biphenyl als aromatischem Segment und modifizierter polarer Kopfgruppe H | 144 |
| | Literaturverzeichnis | 149 |

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------------|---|
| Abb. | Abbildung |
| Ac ₂ O | Acetanhydrid, Essigsäureanhydrid |
| <i>a</i> | Gitterparameter |
| <i>a</i> _{hex} | hexagonaler Gitterparameter |
| Äqu. | Äquivalente |
| Ar | Aryl |
| <i>a</i> _{squ} | quadratischer Gitterparameter |
| <i>b</i> | Gitterparameter |
| ber. | berechnet |
| Bn | Benzyl |
| Bu | Butyl |
| Col _{hex} | hexagonal kolumnare Phase |
| Col _{rec} | rectangular kolumnare Phase |
| Col _{squ} | quadratisch kolumnare Phase |
| Col _x | kolumnare Phase mit unbekanntem Gitter |
| cr | kristallin |
| Cub _I | diskontinuierlich kubische Phase |
| Cub _V | bikontinuierlich kubische Phase |
| δ | chemische Verschiebung |
| <i>d</i> | Gitter- oder Schichtparameter |
| d | Dublett |
| dd | doppeltes Dublett |
| DMAP | 4-N,N-dimethylaminopyridin |
| DMF | Dimethylformamid |
| DSC | differential scanning calorimetry, Differentialkalorimetrie |
| Et | Ethyl |
| Et ₃ N | Triethylamin |
| Et ₂ O | Diethylether |
| EtOAc | Ethylacetat, Essigsäureethylester |
| Fp. | Schmelzpunkt |
| <i>f</i> _R | relativer Raumbedarf (Volumenbruch) |
| gef. | gefunden |
| ges. | gesättigt |
| glyme | Ethylenglycoldimethylether |
| is | isotrop flüssig |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| <i>L</i> | Moleküllänge |
| Lam | lamellare Phase |
| Lam _{iso} | lamellar isotrope Phase |
| Lam _N | lamellar nematische Phase |

| | |
|-------------|--|
| Lam_{Sm} | lamellar smektische Phase |
| m | Multipllett |
| M | Mesophase mit unbekannter Struktur |
| MeOH | Methanol |
| N | nematische Phase |
| n_{Zelle} | Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle |
| PE | Petrolether |
| PPTS | Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat |
| R | Rest |
| SmA | smektische A Phase |
| SmB | smektische B Phase |
| SmC | smektische C Phase |
| θ | BRAGG-Winkel |
| t | Tripllett |
| Tab. | Tabelle |
| THF | Tetrahydrofuran |
| Verb. | Verbindung |
| V_{Mol} | Molekülvolumen |
| V_{Zelle} | Volumen der Elementarzelle |

Formen- und Farbcode:

| | |
|---|----------------------------------|
|  | polare Kopfgruppe |
|  | aromatisches Segment |
|  | Alkylkette |
|  | semiperfluorierte Alkylkette |
|  | Alkylkette mit Carbosilansegment |

A Einleitung und Motivation

Der flüssigkristalline Zustand hat, seit seiner erstmaligen Beschreibung durch REINITZER und LEHMANN im Jahr 1888, das wissenschaftliche Bild von Struktur und Materie stark erweitert.¹⁻³ Die bis dahin bekannten Aggregatzustände der Materie (kristallin-fest, flüssig, gasförmig) und ihre jeweiligen Charakteristika waren zur Beschreibung dieses neuen Phänomens nicht ausreichend.

Wird einem kristallinen Festkörper stetig Energie zugeführt, so bewirkt dies eine Verstärkung der Rotations- und Schwingungsbewegungen der sich an festen Gitterpunkten befindlichen Atome oder Moleküle, wobei bei Erreichen des Schmelzpunktes die Bewegungsenergie der das Gitter aufbauenden Teilchen groß genug ist, um unter Verlust der Positions- und Orientierungsfernordnung in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Die Teilchen weisen hier nur noch eine Nahordnung auf. Diese geht bei weiterer Energiezufuhr am Übergang zum gasförmigen Zustand völlig verloren, sodass in diesem keinerlei Ordnung vorherrscht.

Bestimmte organische Verbindungen gehen jedoch bei Energiezufuhr nicht direkt vom festen in den flüssigen Aggregatzustand über, sondern bilden dazwischenliegende Phasen aus. Diese flüssigkristallinen Phasen, auch Mesophasen genannt (von griech. μέσος = dazwischen) weisen nun Charakteristika des kristallin-festen als auch des flüssigen Aggregatzustandes auf. Der flüssigkristalline Zustand lässt sich auffassen als eine Kombination aus Ordnung (Kristall) und Beweglichkeit (Flüssigkeit). Flüssigkristalle kann man auch als geordnete Fluide bezeichnen.

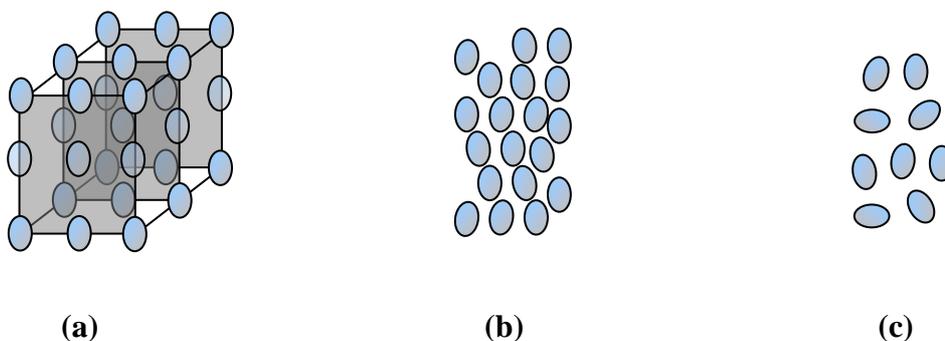


Abb. A1: Schematische Darstellung der Aggregatzustände kristallin-fest (a), flüssigkristallin (b) und flüssig (c).

Dabei wird zwischen 2 Arten von flüssigkristallinen Systemen unterschieden: Bei thermotropen Systemen erfolgt die Ausbildung der Mesophase(n) durch Temperaturänderung der reinen Verbindung, während in lyotropen Systemen die Ausbildung von Mesophase(n) durch Zusatz einer zweiten Komponente (Lösungsmittel) induziert wird. Verbindungen, die thermotropes als auch lyotropes Verhalten zeigen, bezeichnet man als amphotrop.⁴

Die historisch am besten untersuchte Klasse von flüssigkristallinen Substanzen ist die der stäbchenförmigen Mesogene. Solche sogenannten Kalamiten sind zum überwiegenden Teil aus einem aromatischen Grundkörper, der an den Enden lange Alkylketten trägt, aufgebaut.

Diese Moleküle weisen ein großes Länge/Breite-Verhältnis auf und daraus resultiert die Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften. Die Minimierung des freien Volumens ist die Triebkraft, dass sich solche Moleküle bevorzugt parallel zueinander anordnen.

Die Abbildung **A2** zeigt einige der von kalamitischen Mesogenen ausgebildeten Phasen. In der nematischen Phase (N) sind die Moleküle lediglich in einer Vorzugsrichtung orientiert und weisen keinerlei Positionsfernordnung auf. In den höher geordneten smektischen Phasen liegt eine Orientierungs- als auch Positionsfernordnung vor. Dabei sind in der SmA-Phase die Moleküle in Schichten angeordnet mit den Moleküllängsachsen orthogonal zur Schichtebene. In der SmC-Phase sind die Moleküle zusätzlich in den Schichten geneigt. Auch existieren einige höhergeordnete smektische Phasen (z.B.SmB).⁵

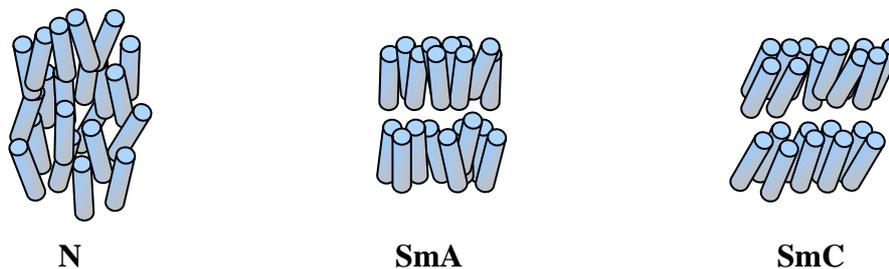


Abb. A2: Schematische Darstellung der von kalamitischen Molekülen ausgebildeten flüssigkristallinen Phasen.

Eine weitere Klasse anisometrischer Mesogene wurde erstmals 1977 von CHANDRASEKHAR vorgestellt.⁶ Auch diese weisen ein hohes Länge/Breite-Verhältnis auf. Die scheibenförmigen oder diskotischen Moleküle sind ebenfalls in der Lage, Mesophasen auszubilden. So wurde analog zu den Kalamiten eine Anordnung gefunden, die der einer nematischen Phase entspricht. Weit häufiger wurden jedoch für diesen Typ von Mesogenen Anordnungen beobachtet, in denen sich die scheibenförmigen Moleküle zu Säulen stapeln. Bedingt durch die unterschiedliche Geometrie der Moleküle können Säulen verschiedener Querschnittsfläche ausgebildet werden und daraus resultierend kolumnare Phasen unterschiedlicher Symmetrie.⁷

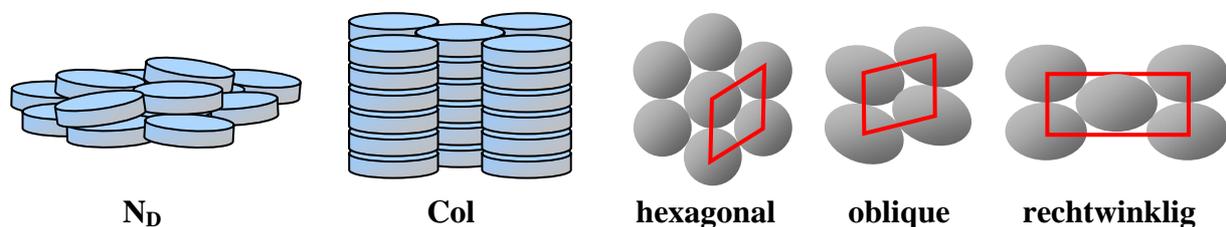


Abb. A3: Schematische Darstellung der von scheibenförmigen Molekülen ausgebildeten nematisch diskotischen sowie kolumnaren Mesophase und einige der beobachteten kolumnaren Anordnungen unterschiedlicher Symmetrie.

Neben den anisometrischen Mesogenen existiert eine zweite große Klasse von Flüssigkristallen, die sogenannten amphiphilen Mesogene. In diesen Molekülen ist die Ursache der Ausbildung von Mesophasen darin begründet, das (mindestens zwei) chemisch inkompatible

Segmente miteinander verknüpft sind. Im einfachsten Fall besteht ein solches Molekül aus einer polaren Kopfgruppe und einer unpolaren Alkylkette. Um die Interaktion (und damit die Grenzfläche) der unterschiedlichen Segmente auf ein Minimum zu reduzieren, segregieren diese in diskrete Mikrodomänen.⁸ Die in Abbildung **A4** gezeigte Sequenz zeigt die von amphiphilen Molekülen ausgebildeten Mesophasen.⁹ Verändert man den relativen Raumbedarf eines der Segmente (z.B. durch Zusatz eines Lösungsmittels), so resultiert daraus eine Veränderung der Grenzflächenkrümmung und als Folge dessen die Ausbildung einer anderen Mesophase.

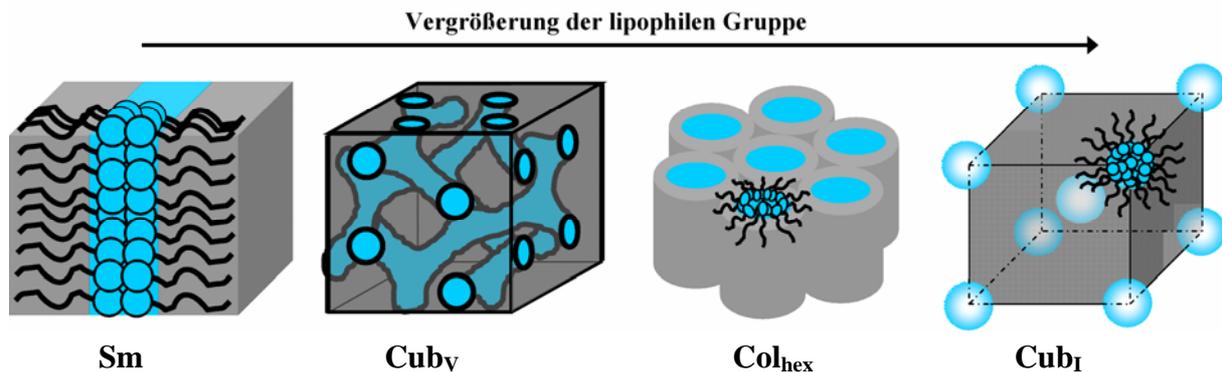


Abb. A4: Allgemeine Phasensequenz amphiphiler Moleküle in Bezug zu dem sich vergrößernden Volumenanteil eines der inkompatiblen Segmente.

In der in Abbildung **A4** gezeigten Schichtstruktur (Sm) ist die Grenzfläche ungekrümmt. Bei sukzessiver Veränderung der Grenzflächenkrümmung findet man ausgehend von dieser Phase einen Übergang zu einer bikontinuierlich kubischen Phase, die aus zwei miteinander verwobenen Kontinua aufgebaut ist. Daran anschließend beobachtet man bei weiter erhöhter Grenzflächenkrümmung eine hexagonale Anordnung von Säulen und bei maximaler Krümmung die Ausbildung von Mizellen, die sich in einem kubischen Gitter anordnen. Kehrt man die Größenverhältnisse der inkompatiblen Segmente im Molekül um, so findet man die entsprechenden inversen Analoga der oben beschriebenen Mesophasen.

Eine bedeutende Klasse von Makromolekülen, die, bedingt durch ihren amphiphilen Charakter, ebenfalls außergewöhnliche Phasenarchitekturen ausbilden, sind die Block-Copolymere. Diese bestehen aus mindestens 2 großen einheitlichen Blöcken. Die von solchen Polymeren ausgebildeten Morphologien lassen sich durch die gezielte Veränderung der Größe eines oder mehrerer Blöcke steuern. Für lineare AB-Diblockcopolymer zeigt sich im Vergleich mit der für amphiphile Moleküle gefundenen Phasensequenz (siehe Abbildung **A4**) eine fast völlige Übereinstimmung in der Abfolge der auftretenden Phasenstrukturen.¹⁰ Ist der Volumenanteil beider Blöcke annähernd gleich, wird eine lamellierte Struktur ausgebildet. Vergrößert man das Volumen einer Komponente, kommt es zur Formierung einer Gyroid-Phase. In dieser bikontinuierlichen Struktur bildet die Komponente mit dem geringeren Volumenanteil zwei sich durchdringende dreidimensionale Netzwerke. Bei weiterer Vergrößerung der Volumenasymmetrie bildet die Minderheitskomponente zylinderförmige Aggregate. Diese bilden eine hexagonale Anordnung und sind von einem Kontinuum der

Mehrheitskomponente umgeben. Ist der Unterschied der Volumina der Einzelblöcke am größten, werden geschlossene mizellenartige Aggregate gefunden, die sich zu einem kubischen Gitter anordnen. Wie bei den niedermolekularen Amphiphilen findet man auch hier bei Umkehr der Volumenverhältnisse die zu den beschriebenen Phasen gehörigen Analoga. Eine noch exotischere Phasenvielfalt ist für ABC-Triblock-Copolymere beschrieben worden.¹¹ Abbildung **A5** zeigt das ternäre Phasendiagramm von Polystyrol-*b*-poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(*tert*-butylmethacrylat), PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA.¹²

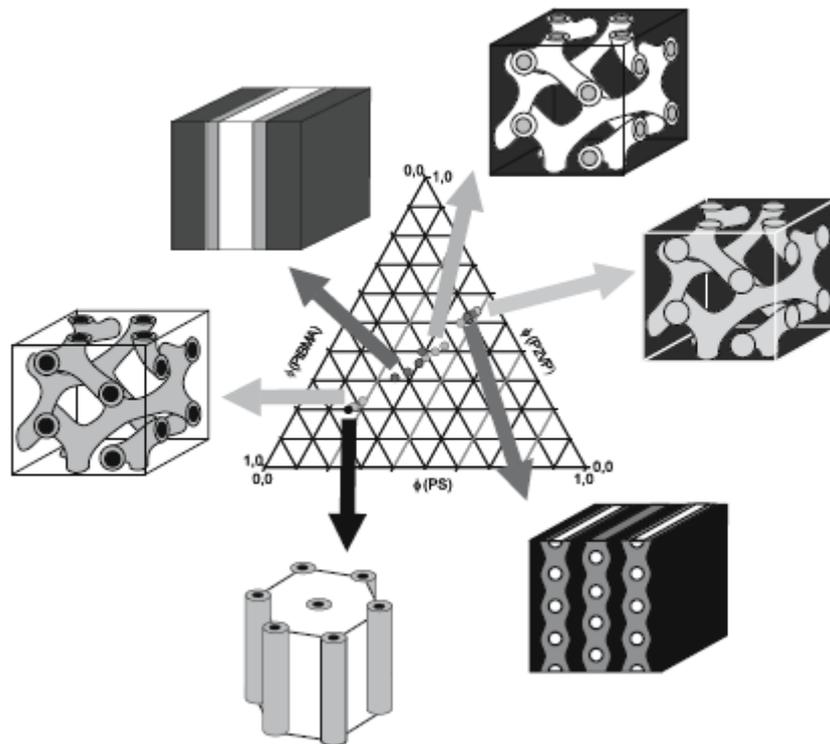


Abb. A5: Ternäres Phasendiagramm eines linearen ABC-Triblock-Copolymers.
Schwarz: Polystyrol (PS)-Domäne. Grau: Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP)-Domäne.
Weiß: Poly(*tert*-Butylmethacrylat) (PtBMA)-Domäne.

Wie bei den Diblockcopolymeren findet man auch hier eine Schichtstruktur, die jedoch durch die Einbringung der dritten Komponente dreifach segregiert ist. Ebenfalls findet man eine Gyroid-Struktur sowie eine Zylinderstruktur mit hexagonalem Gitter. Diese Phasen stellen jedoch hier *core-shell*-Morphologien dar, d.h. eine Domäne, die von einem Blocktyp ausgebildet wird, ist umgeben von segregierten Bereichen des zweiten Blocktyps, welche wiederum von Domänen des dritten Blocktyps umgeben sind. Eine andere bemerkenswerte Phase, die dieses Copolymer ausbildet, stellt eine Kombination aus Schicht- und Zylinderstruktur dar.

Als ein erfolgreiches System zur Realisierung komplexer supramolekularer Strukturen¹³ hat sich die Kombination der beiden grundlegenden Prinzipien Formanisotropie und Amphiphilie erwiesen. Es existieren mehrere Kombinationsmöglichkeiten. Verknüpft man ein aromatisches Segment an einem Ende mit einer polaren Kopfgruppe und am anderen Ende mit einer unpolaren Alkylkette, so erhält man ein lineares Amphiphil. Bindet man an beide Enden eines aromatischen *rigid core* polare Gruppen und eine unpolare Kette in seitlicher

Position, so resultiert daraus ein lateral substituiertes Bolaamphiphil.^{14,15} Die Umkehr dieses Verknüpfungsprinzips, d.h. Anbindung lipophiler Segmente an den Termina des aromatischen Kerns und einer polaren Gruppe in lateraler Position, führt zu facialem Amphiphilen.

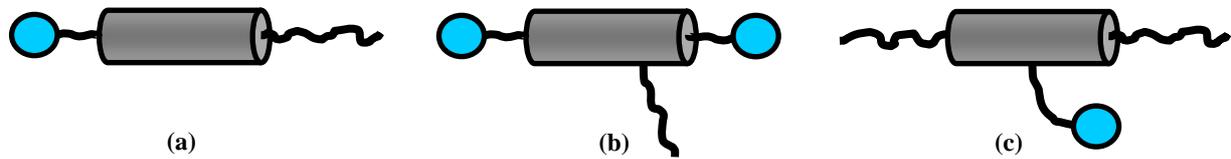


Abb. A6: Schematische Darstellung a) eines linearen Amphiphils, b) eines lateral substituierten Bolaamphiphils und c) eines facialem Amphiphils.

Die letzteren beiden Typen – lateral substituierte Bolaamphiphile und faciale Amphiphile – waren in unserer Arbeitsgruppe Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die dabei gefundenen komplexen Mesophasenmorphologien sollen hier nur kurz angedeutet werden. Die untersuchten Bolaamphiphile waren zum überwiegenden Teil aufgebaut aus einer Biphenyleinheit, an deren beiden Enden polare (Diol-)Kopfgruppen geknüpft sind sowie in lateraler Position sich eine lipophile Kette (alkyl bzw. semiperfluoralkyl) befindet. Während die unsubstituierte Verbindung eine Schichtstruktur ausbildet, findet man für die Derivate mit Substituenten kleiner und mittlerer Größe verschiedene kolumnare Phasen. Lange Ketten führen zur Bildung von Riesenzyylinderstrukturen sowie lamellaren Phasen.¹⁶⁻²¹ In der SmA-Phase der unsubstituierten Verbindung sind die Moleküle parallel zur Schichtnormalen angeordnet und die aromatischen Segmente als auch die polaren Gruppen bilden separate Unterschichten. Die Einbringung eines Substituenten in lateraler Position stört die parallele Packung der aromatischen Blöcke, jedoch verhindern die attraktiven Wechselwirkungen der von den polaren Diol-Kopfgruppen ausgebildeten Wasserstoffbrückennetzwerke einen Kollaps des Systems.

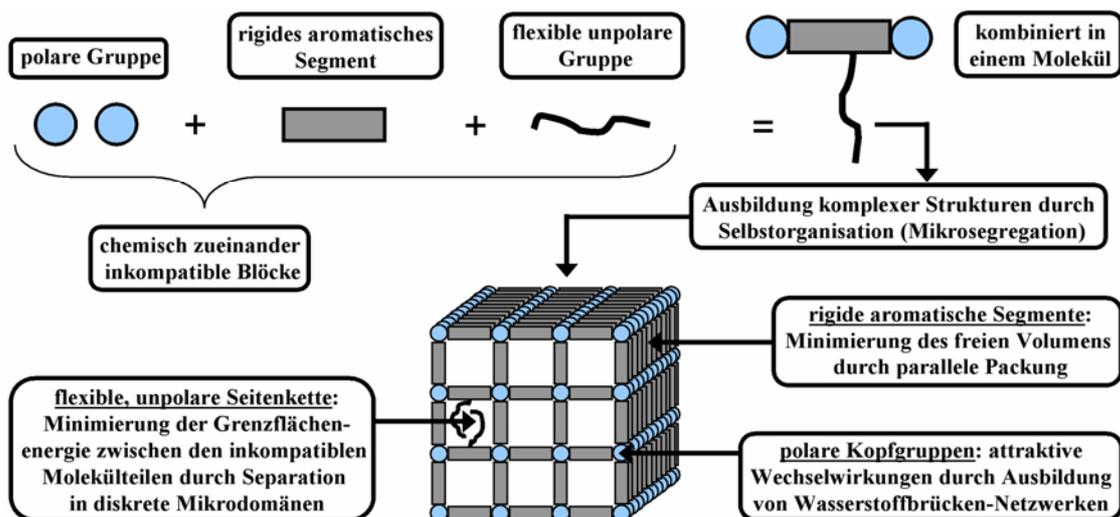


Abb.A7: Allgemeine Erläuterung zur Selbstorganisation lateral substituierteter Bolaamphiphile.

Die stattdessen gefundenen kolumnaren Phasen stellen Wabenstrukturen dar. Die chemische Inkompatibilität der drei im Molekül miteinander verknüpften Gruppen führt zu einer

Segregation der einzelnen Molekülteile in Mikrodomänen. Für die kolumnaren Phasen bedeutet das: Die aromatischen Segmente bilden das Grundgerüst der Wabenstruktur (i.e. Zylinderwände) und die Zylinderinnenräume sind ausgefüllt mit den segregierten Alkylketten. Die Diol-Kopfgruppen an den Knotenpunkten des Gitters sorgen durch ein dynamisches Wasserstoffbrückennetzwerk für eine Stabilisierung des gesamten Systems.²²

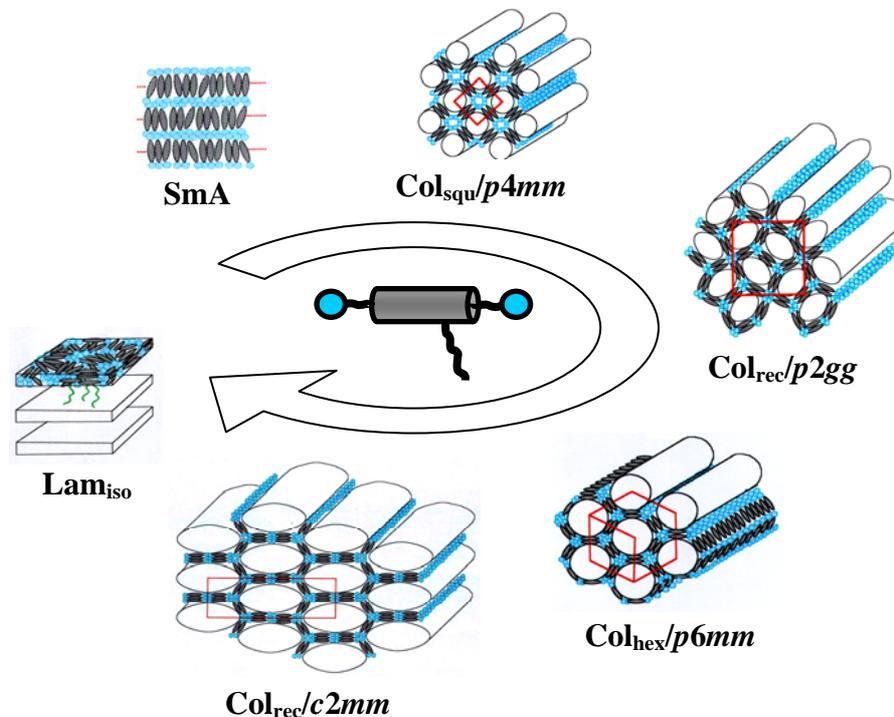


Abb. A8: Ausgewählte Beispiele aus der Phasensequenz lateral substituierter Bolaamphiphile mit zunehmendem Volumenanteil des lateralen Substituenten.

Betrachtet man die Querschnittsfläche der Zylinder der verschiedenen kolumnaren Phasen, so ist erkennbar, dass die Form nur von der Größe des lateralen Substituenten abhängig ist. So findet man für kürzere Ketten Zylinder mit quadratischer Querschnittsfläche, d.h. die Zylinderwände werden von 4 aromatischen Segmenten gebildet. Vergrößert man den Substituenten ein wenig, so führt dies zu einer bemerkenswerten Anordnung von Paaren von 5-eckigen Zylindern. Das Außergewöhnliche dieser Anordnung ist die Ausbildung von Pentagonen. Man kann die zweidimensionalen kolumnaren Phasen auf eine (Querschnitts-) Fläche reduzieren. Da man eine Fläche aber nicht mit regulären Pentagonen lückenlos ausfüllen kann, müssen diese Zylinder mit pentagonalem Querschnitt so verzerrt sein, dass der Raum wieder vollständig ausgefüllt werden kann. Solch eine Anordnung in der Ebene wäre z.B. im kristallinen Zustand nur schwer realisierbar.²³ Allerdings ermöglicht es die höhere Mobilität der Moleküle im flüssigkristallinen Zustand, dass derartig deformierte Polygone ausgebildet werden können. Die weitere Vergrößerung des Substituenten führt zu Wabenstrukturen, deren Zylinderwände von 6, 8 bzw. 10 Biphenyleinheiten gebildet werden. D.h. die Querschnittsfläche ist entweder regulär hexagonal oder zwei bzw. vier der 6 Seiten des Hexagons sind verzerrt, so dass diese je 2 Biphenyleinheiten lang sind. Ist das Volumen

der lateralen Kette noch größer, so ist der selbst in solchen Riesenzyylinderstrukturen zur Verfügung stehende Platz nicht mehr ausreichend. Statt solcher Wabenstrukturen werden dann lamellierte Phasen gebildet. Diese Schichtstrukturen unterscheiden sich von der SmA-Phase der unsubstituierten Verbindung dadurch, dass die Moleküle nicht orthogonal, sondern parallel zu den Schichtebenen angeordnet sind und die lipophilen Substituenten separate Unterschichten ausbilden.

Tauscht man die Positionen der polaren Gruppen und des lateralen Substituenten aus, so führt dies zur Klasse der facialen Amphiphile. Diese in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls untersuchte Klasse von Mesogenen zeigt gleichfalls eine große Phasenvielfalt. So findet man neben Anordnungen, die auch für die lateral substituierten Bolaamphiphile gefunden wurden, sehr außergewöhnliche Strukturen. Im Falle dieser facialen Amphiphile wurden an den Termini eines aromatischen Segmentes Alkylketten geknüpft und in seitlichen Position eine Ethylenglycolkette, an deren Ende sich eine COOH-Gruppe befand. Das Phasenverhalten wurde über die Länge der Alkylketten und die Größe der polaren lateralen Gruppe gesteuert. Dabei wurden verschiedene Metallsalze der Säure als auch Aminozuckerderivate über eine Amidbindung generiert. Das Phasenverhalten dieser Moleküle soll hier nur kurz angedeutet werden. Betrachtet man z.B. die von diesen Molekülen ausgebildete quadratisch kolumnare Phase, so erkennt man die große Ähnlichkeit mit der $Col_{sq}/p4mm$ -Phase der lateral substituierten Bolaamphiphile. Lediglich die Positionen der Domänen der polaren und lipophilen Gruppen sind vertauscht. In beiden Phasen wird die Netzstruktur (i.e. Zylinderwände) durch die aromatischen Segmente gebildet. Die Zylinderinnenräume sind nun aber von den polaren Gruppen aufgefüllt, deren attraktive Wechselwirkungen die Haupttriebkraft sind, die diese Struktur zusammenhalten. Die sich an den Knotenpunkten befindlichen Alkylketten sind durch Dispersionswechselwirkungen ebenfalls in diskrete Mikrodomänen (Zylinder) segregiert.²⁴ Ähnlichkeiten zu den Mesophasen der Bolaamphiphile finden sich auch bei anderen Architekturen. Die in Abbildung **A9** gezeigte $Col_{hex}/p6mm$ -Phase z.B. ist nahezu identisch zu der in Abbildung **A8** gezeigten der Bolaamphiphile. Lediglich die aromatischen Segmente sind aufgrund der unterschiedlichen Molekülgeometrie um 90° gedreht.²⁵

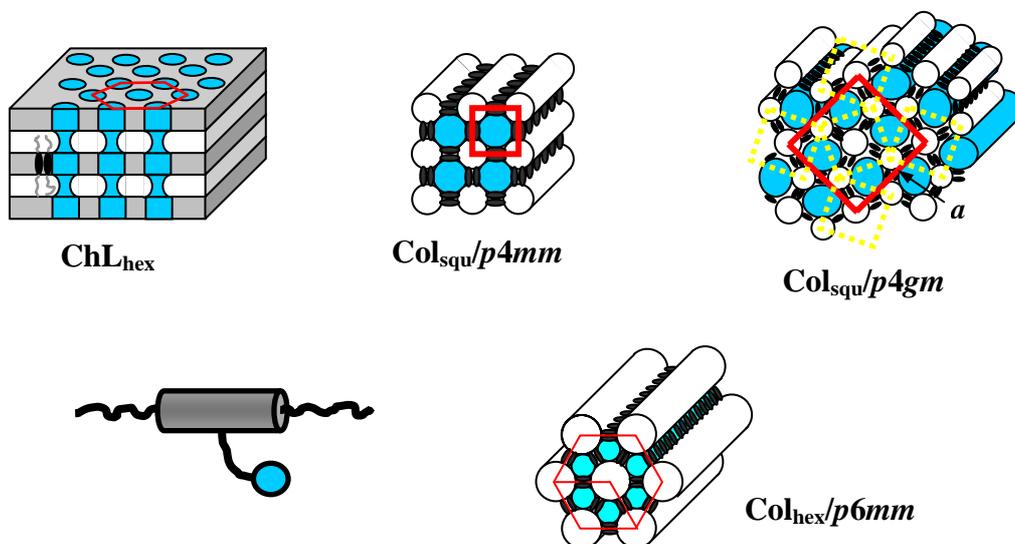


Abb. A9: Ausgewählte Beispiele der von facialen Amphiphilen ausgebildeten Mesophasen.

Neben diesen Strukturen findet man aber auch sehr außergewöhnliche Architekturen. So stellt die in Abbildung **A9** gezeigte ChL_{hex} -Phase eine Kombination aus Schicht- und Zylinderstruktur dar. Dabei bilden die aromatischen und aliphatischen Segmente alternierende Unterschichten, die von polaren Säulen penetriert werden, welche selber in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet sind.²⁶ Eine weitere bemerkenswerte Anordnung stellt die $\text{Col}_{\text{sq}}/p4gm$ -Phase dar. Hier bilden die Moleküle Paare von Zylindern mit 5-eckiger Querschnittsfläche, deren Innenräume von den polaren Gruppen aufgefüllt sind. Diese sind umgeben von segregierten Regionen der Alkylketten, welche eine drei- bzw. viereckige Querschnittsfläche aufweisen. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Umkehr der Volumenverhältnisse der polaren und unpolaren Gruppen zu der gleichen Anordnung führt, jedoch sind nun die größeren 5-eckigen Zylinder von den Alkylketten aufgefüllt und die kleineren Domänen von den polaren Gruppen.²⁷

In einer zusammenfassenden Betrachtung ist zu sehen, dass alle hier zuletzt beschriebenen Systeme aus maximal 3 zueinander inkompatiblen Segmenten bestehen. Es konnte in detaillierten Untersuchungen gezeigt werden, dass solche Systeme in der Lage sind, eine Vielzahl neuer und außergewöhnlicher Phasenarchitekturen auszubilden. Die an einem Molekül miteinander verknüpften und zueinander inkompatiblen Gruppen segregieren in diskrete Mikrodomänen und durch die Veränderung des relativen Raumbedarfs (i.e. Größe) lässt sich das Mesophasenverhalten solcher Systeme steuern. Aufbauend auf diesen gewonnenen Erkenntnissen stellte sich nun die Frage, ob durch die Einbringung eines weiteren, vierten inkompatiblen Segmentes in ein Molekül ähnliche bzw. noch komplexere Anordnungen realisierbar sind. Dies soll kurz anhand der Abbildung **A10** erläutert werden. Betrachtet man die Querschnittsfläche einer quadratisch kolumnaren Zylinderphase, so ist diese Fläche aus Parkettstücken aufgebaut, deren Kanten von den aromatischen Segmenten gebildet werden. Zieht man ein Dreiblocksystem in Betracht (z.B. die oben beschriebenen lateral substituierten Bolaamphiphile), so bilden die aromatischen Segmente die Kanten der Parkettstücke, die polaren Gruppen die Ecken und die lateralen Substituenten die Fläche der Parkettstücke. Daraus resultiert, bei Vernachlässigung der Ecken und Kanten, eine sogenannte einfarbige Parkettierung der Ebene.

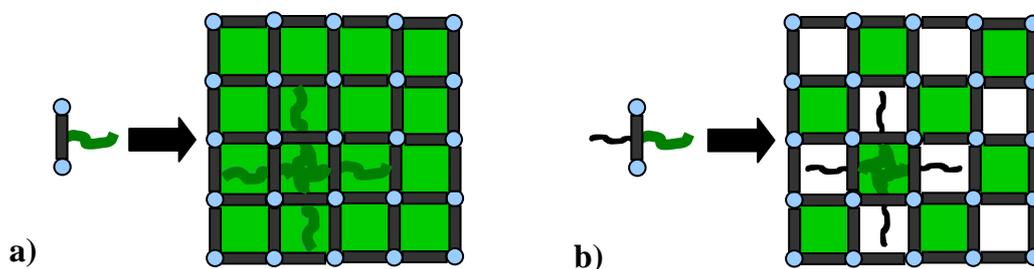


Abb. A10: Schematische Darstellung der Querschnittsfläche einer quadratisch kolumnaren Mesophase mit der (theoretischen) Parkettierung der Ebene durch a) Triblock- und b) Tetrablockmoleküle.

Bringt man nun eine vierte inkompatible Gruppe in das Molekül ein, so sollte bei einer Segregation eine wie in Abbildung **A10b** gezeigte schachbrettartige, sogenannte zweifarbige Parkettierung der Ebene möglich sein.²⁸ Um solche Tetrablockmoleküle und ihr

Phasenverhalten zu studieren, sollte auf das in Abbildung **A11** gezeigte Terphenylsystem zugegriffen werden. Um die Einflüsse der Substituenten zu untersuchen, sollte deren relativer Raumbedarf, d.h. ihre Größe systematisch variiert werden.

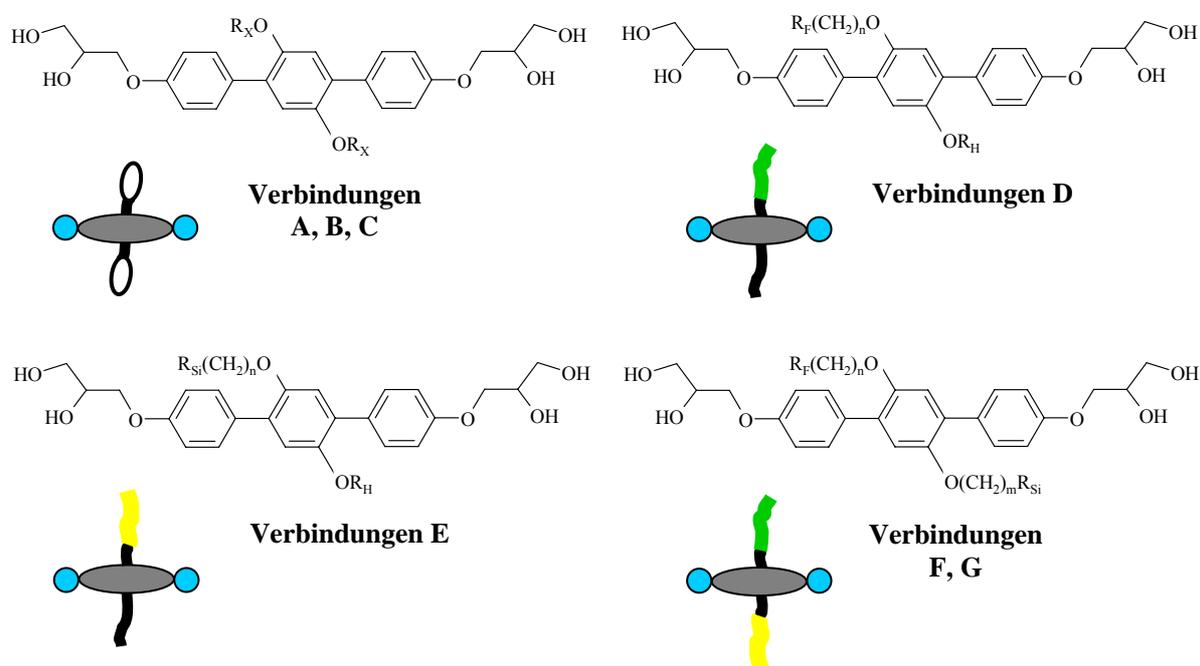


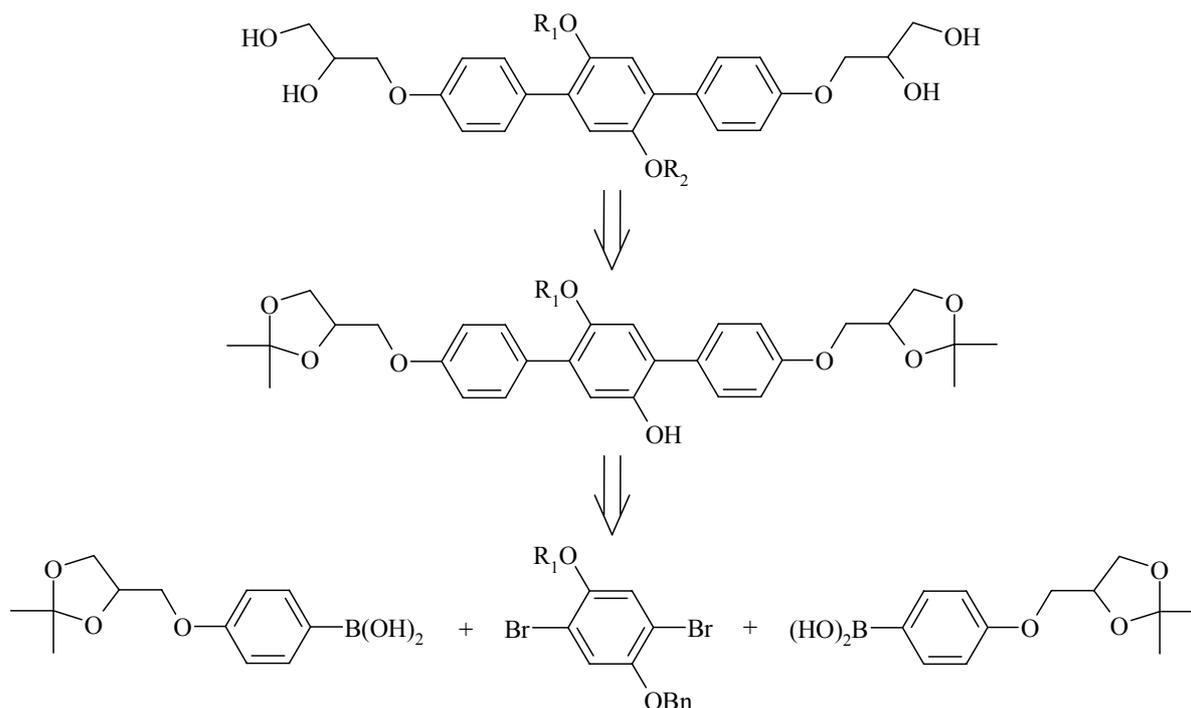
Abb. A11: Die zur Untersuchung herangezogenen Zielstrukturen.

Da verschiedene zur Segregation befähigte Gruppen existieren, sollten verschiedene Kombinationsmöglichkeiten untersucht werden: Zum einen die Kombination von Alkyl- mit Semi-perfluoralkylsubstituenten, des weiteren die Kombination Alkyl / Carbosilan und als dritte Variation die Kombination von semiperfluorierten Ketten mit Carbosilansegmenten. Des Weiteren sollten zu Vergleichszwecken Triblockmoleküle synthetisiert werden.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Verbindungen synthetisiert und mittels Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie sowie Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden am Institut für Chemie (physikalische Chemie) von Dr. K. Pelz sowie die Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotron-Strahlung an der University of Sheffield (UK) in der Arbeitsgruppe Prof. G. Ungar durchgeführt.

B Allgemeiner Teil (Synthese)

Da ein großer Teil der Moleküle mittels der Synthesesequenz für die Tetrablockmoleküle dargestellt wurde, soll exemplarisch für diese eine kurze retrosynthetische Analyse aufgezeigt werden. Betrachtet man die Zielstruktur, so gelangt man durch eine Transformation funktioneller Gruppen (FGI) zu einem phenolischen Synthon, welches über den Schlüsselschritt einer SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion aus einfachen Bausteinen zugänglich ist.

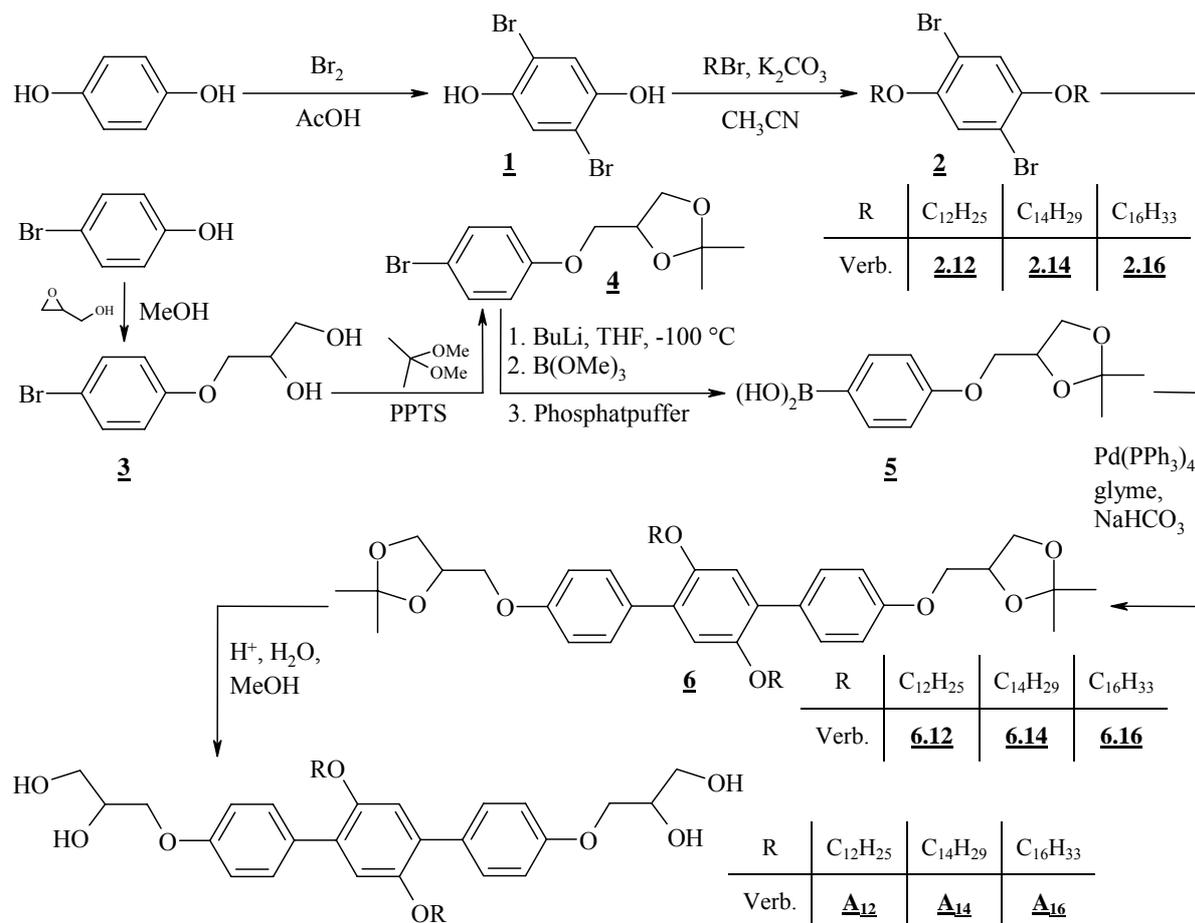


Schema B1: Retrosynthetische Analyse der Tetrablockmoleküle.

B1 Synthese der 2',5'-disubstituierten p-Terphenylderivate A_n, B_x und C_n mit zwei identischen Substituenten

Für die Darstellung der Triblockmoleküle wurden verschiedene Wege getestet. Sie folgen jedoch alle dem allgemeinen Prinzip des Aufbaus der Terphenyleinheit aus kleineren Bausteinen im Sinne einer konvergenten Synthese. Den Ausgangspunkt aller Synthesen bildete dabei Hydrochinon. Durch Zutropfen von 2 Äquivalenten Brom (Br₂) zu einer Suspension dieser Verbindung in Eisessig erhält man nach 1h rühren und dann nach Zusatz von Wasser einen farblosen Feststoff, der nach Filtration ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt wurde.²⁹ Dieses in 2- und 5-Position bromierte Hydrochinonderivat **1** wurde in einer doppelten WILLIAMSON-Veretherung unter Argon mit 2.2 Äquivalenten Alkylhalogenid sowie Kaliumcarbonat (10 Äqu.) als Base in trockenem Acetonitril umgesetzt. Als Phasentransferkatalysator fungierte dabei Tetrabutylammoniumiodid. Nach Abkühlen aus der Siedehitze und Zusatz von H₂O fiel ein schwach beige gefärbter Feststoff aus, der sich durch Umkristallisation aus Petrolether reinigen ließ. Der zweite aromatische Baustein stellte

eine Arylboronsäure dar, welche über eine dreistufige Synthese zugänglich war. Der dazu verwendete Ausgangsstoff *p*-Bromphenol wurde in trockenem Methanol unter Zusatz einer katalytischen Menge Natriums mit Glycidol zur Reaktion gebracht. In einer nukleophilen Ringöffnungsreaktion wurde die Diolstruktur **3** erhalten, welche sich durch Umkristallisieren aus Ethylacetat reinigen ließ.³⁰ Nach Trocknung wurde Verbindung **3** in 2,2-Dimethoxypropan gelöst und durch Zusatz von katalytischen Mengen Pyridiniumtosylat (PPTS) zu dem Acetonid **4** umgesetzt.³¹

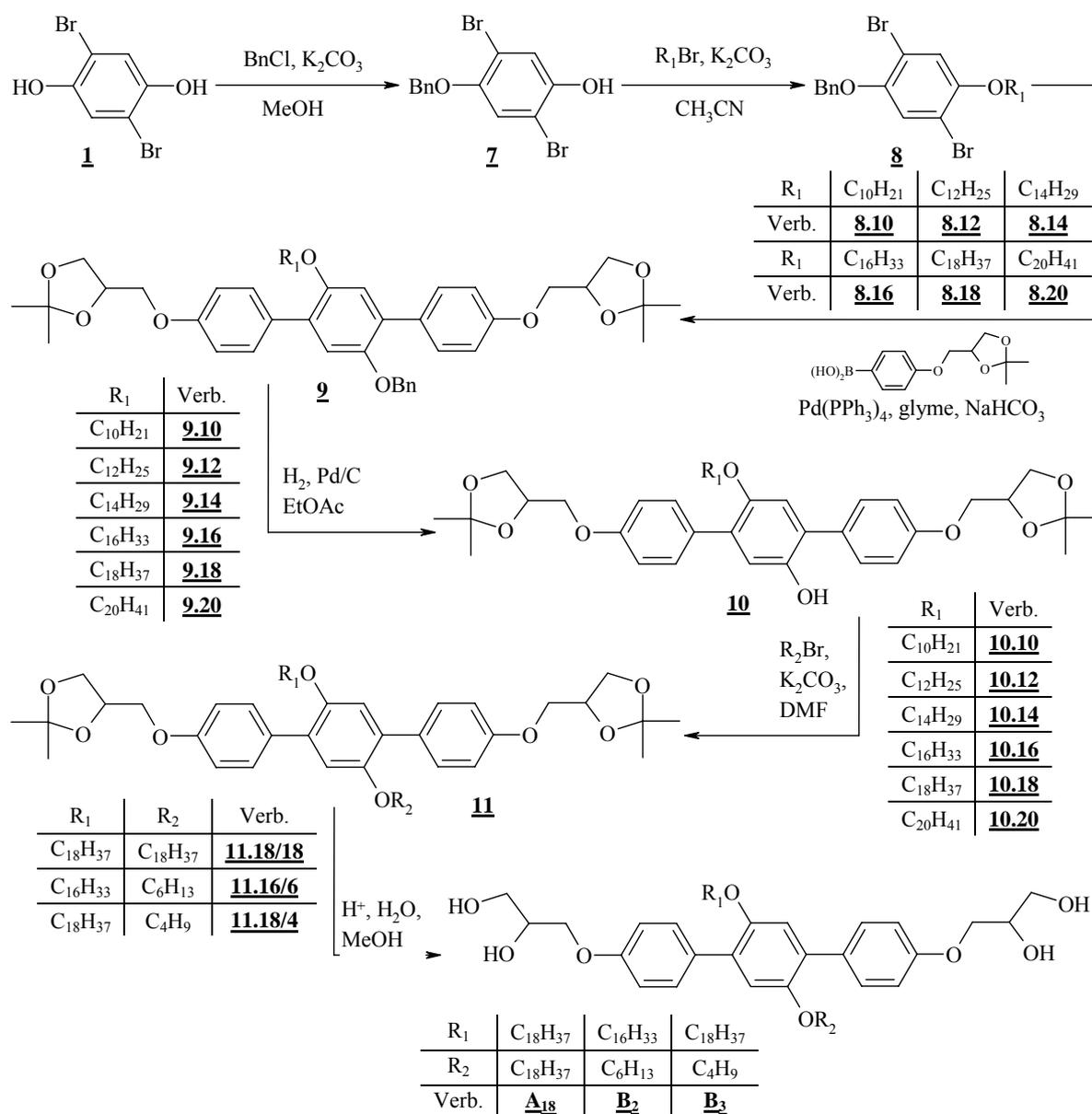


Schema B2: Synthese der 2',5'-dialkylsubstituierten *p*-Terphenylderivate **A**₁₂, **A**₁₄ und **A**₁₆.

Zur Gewinnung der Arylboronsäure **5** wurde das Arylbromid **4** unter Argon in THF gelöst und mit 1.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt. Zur Vermeidung einer Lithiierung in ortho-Position wurde statt bei -80 °C bei -100 °C gearbeitet. Die *in situ* gebildete Aryl-Lithium-Verbindung wurde anschließend mit Trimethylborat (3 Äqu.) zur Reaktion gebracht. Um eine Entschützung der Acetonidstruktur zu vermeiden, wurde statt 10%iger Salzsäure³² ein auf pH = 5 eingestellter Phosphatpuffer zum Quenchen verwendet.¹⁶ Die erhaltene Boronsäure **5** wurde aus Toluol umkristallisiert. Im nächsten Schritt erfolgte die Umsetzung des Hydrochinonderivates **2** mit 2.2 Äquivalenten Arylboronsäure **5** zu den *p*-Terphenylderivaten **6**. Diese SUZUKI-Kreuzkupplungen wurden unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Als Lösungsmittel fungierte dabei Ethylenglycoldimethylether (glyme), als Base eine gesättigte NaHCO₃-Lösung und als Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin-

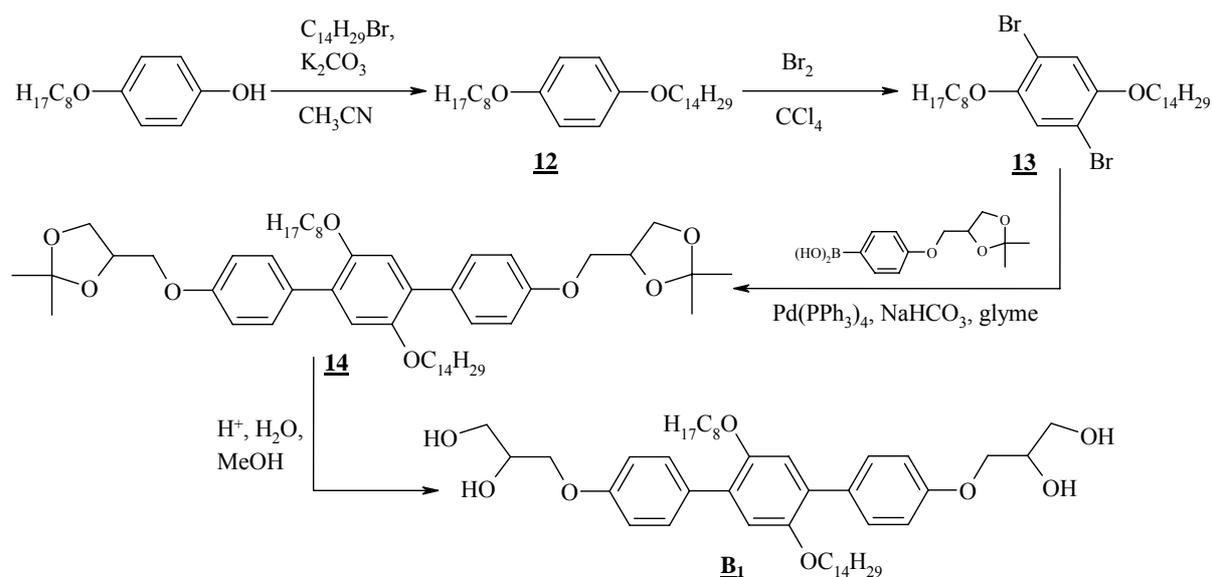
palladium(0).³³ Die Rohprodukte wurden säulenchromatographisch mit Chloroform als Eluent gereinigt. Neben den Verunreinigungen konnten so auch unzerstörte Reste des Katalysators abgetrennt werden. Zur Entschützung der Acetonidgruppen wurden im letzten Schritt die p-Terphenylderivate **6** in Methanol gelöst und in der Siedehitze mit 10%iger Salzsäure zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Zielstrukturen wurden durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

Dieser oben beschriebene Syntheseweg wurde für die Generierung der anderen Zielmoleküle nicht weiterverfolgt, da er speziell in Bezug auf die Variationsfähigkeit der Substituenten ineffektiv ist. Für jedes Zielmolekül musste die komplette Synthesesequenz, inklusive SUZUKI-Kupplung, durchgeführt werden. So wurde die in Schema **B3** dargestellte Synthese entwickelt, die besonders für die später zu beschreibenden Tetrablockmoleküle von Bedeutung ist.



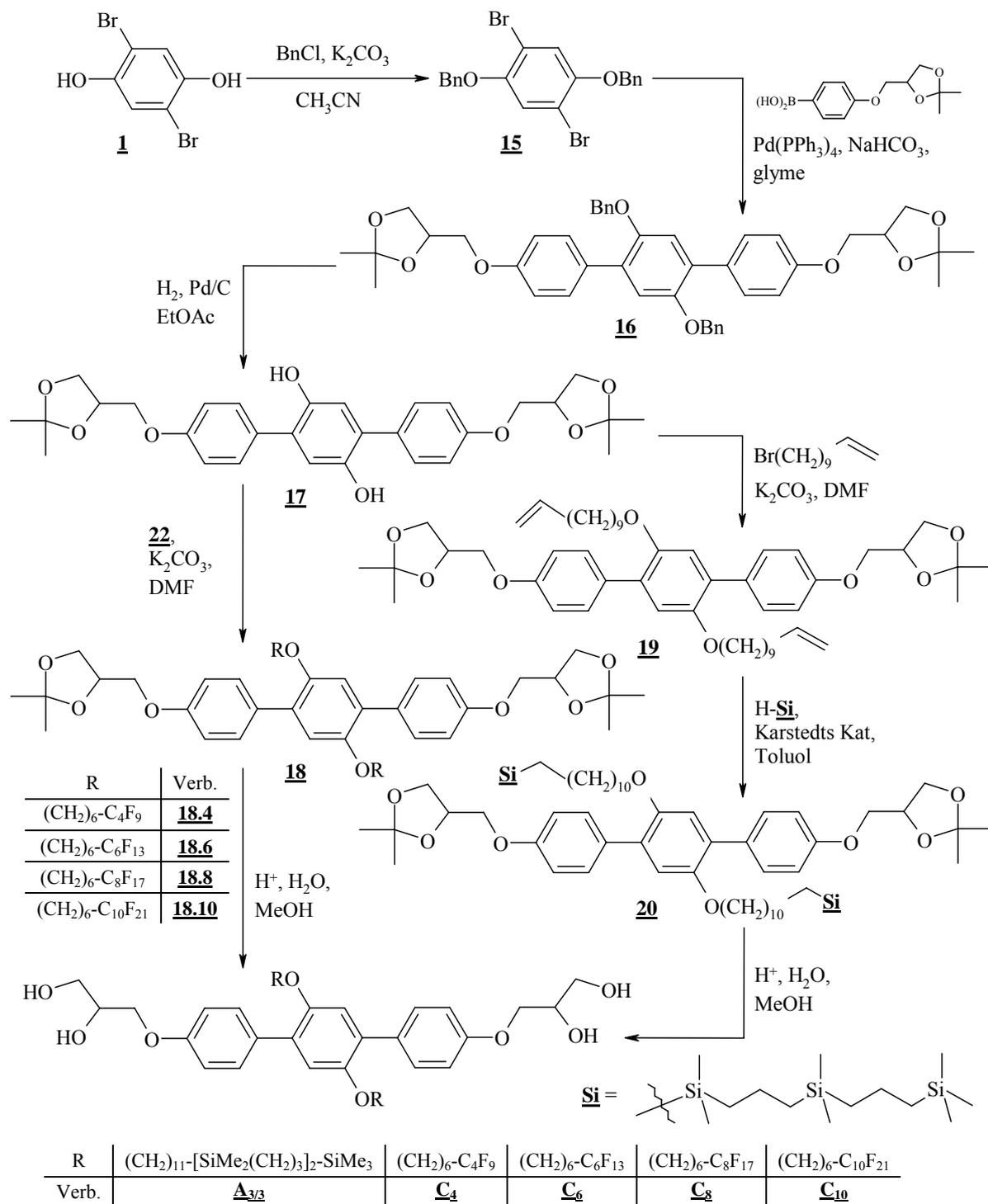
Schema B3: Synthese der 2',5'-dialkylsubstituierten p-Terphenylderivate mit zwei identischen (Verbindung **A₁₈**) sowie mit zwei verschiedenen Alkylgruppen (Verbindungen **B₂** und **B₃**).

Das 2,5-Dibromhydrochinon **1** wurde im ersten Schritt mit 1 Äquivalent Benzylchlorid und Kaliumcarbonat als Base für 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Das als ein Nebenprodukt entstehende dibenzylierte Derivat fiel nahezu vollständig aus der Lösung aus und wurde vom Reaktionsgemisch abfiltriert. Die Abtrennung des nicht abreagierten Ausgangsstoffes erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform / Petrolether. Im nächsten Schritt wurde durch eine Veretherung nach WILLIAMSON der erste Substituent eingeführt. Die Umsetzung von **7** erfolgte unter Argon mit Alkylhalogenid (1.1 Äqu.) und Kaliumcarbonat (10 Äqu.) als Base in trockenem Acetonitril. Die erhaltenen Produkte konnten durch Umkristallisieren aus Petrolether gereinigt werden. Der Benzylether **8** wurde im Folgenden in einer doppelten SUZUKI-Kupplungsreaktion mit der Boronsäure **5** (2.2 Äqu.) zu den p-Terphenylderivaten **9** verknüpft. Diese Kupplungsreaktionen wurden unter denselben, wie für die Verbindungen **6** beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Produktgemische wurden einer säulenchromatischen Trennung unterworfen. Als Eluent fungierte Chloroform. Die Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe war mittels Hydrogenolyse möglich. Dazu wurde den in einem Hydriergefäß in Ethylacetat gelösten Verbindungen **9** der Katalysator zugesetzt (10% Palladium auf Aktivkohle) und nach Spülen mit Wasserstoff für mehrere Stunden bei 40 °C und einem Druck von 3 bar geschüttelt.³⁴ Anschließend wurde der Katalysator mittels feinem Filter abgetrennt und die erhaltenen Produkte entweder aus Ethylacetat umkristallisiert oder ohne weitere Reinigung umgesetzt. Als nächster Schritt erfolgte erneut eine Veretherung nach WILLIAMSON zur Einbringung des zweiten Substituenten wie zu den oben beschriebenen Bedingungen. Einzig DMF statt Acetonitril wurde als Lösungsmittel der Wahl verwendet. Die Reinigung erfolgte durch fließkraftvermittelte Chromatographie. In einem letzten Schritt erfolgte die Abspaltung der Schutzgruppen mit verdünnter (10%iger) Salzsäure im System Methanol / Wasser. Die Feinreinigung geschah durch Umkristallisation aus Methanol.



Schema B4: Synthese des 2',5'-dialkylsubstituierten p-Terphenylderivates **B₁** mit zwei verschiedenen Alkylgruppen.

Ein alternativer Syntheseweg ist in Schema **B4** dargestellt. Dieser wurde für ein Zielmolekül getestet, aber für andere Verbindungen aus mehreren Gründen nicht weiter angewandt. Als Startmaterial wurde auf 4-Octyloxyphenol zurückgegriffen und mit Tetradecylbromid verethert. Wiederholt fungierte Kaliumcarbonat als Base und Acetonitril als Lösungsmittel.



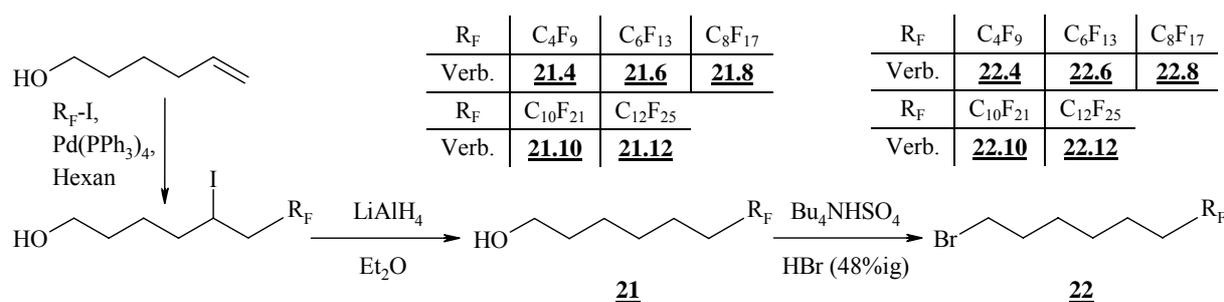
Schema B5: Synthese der 2',5'-disubstituierten p-Terphenylderivate mit zwei Carbosilangruppen (Verbindung **A_{3/3}**) bzw. zwei semiperfluorierten Ketten (Verbindungen **C₄**, **C₆**, **C₈** und **C₁₀**).

Die durch Umkristallisieren aus einem Gemisch Ethylacetat / Petrolether gereinigte Verbindung **12** wurde dann bei 0 °C in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom zu dem Dibromid **13** umgesetzt.³⁵ Dieses konnte nur durch Säulenchromatographie gereinigt werden (Eluent: Petrolether). Wie bei allen vorher beschriebenen Synthesen erfolgte auch hier im Anschluß eine SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion zu den gleichen Bedingungen. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das p-Terphenylderivat **14** rein erhalten werden. Die letzte Stufe war auch hier die Abspaltung der Acetonidschutzgruppen mit 10%iger Salzsäure im Lösungsmittel Methanol in der Siedehitze. Die Feinreinigung war möglich durch Umkristallisieren aus dem Gemisch Ethylacetat / Hexan.

Da neben Alkylketten auch perfluorierte und carbosilanhaltige Segmente als Substituenten verwendet werden sollten, musste eine Synthese gefunden werden, die die Einführung dieser aufwendig zu synthetisierenden Substituenten in einem späten Schritt erlaubte. Diese Synthese ist in Schema **B5** gezeigt. Startpunkt war wiederum das 2,5-Dibromhydrochinon **1**, welches nun mit 2.2 Äquivalenten Benzylbromid verethert wurde, d.h. beide Hydroxyfunktionen wurden benzyliert. Das Rohprodukt, das nach Zusatz von Wasser aus der Lösung ausfiel, wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Verbindung **15** wurde dann einer SUZUKI-Kupplung mit der Arylboronsäure **5** unterworfen. Das resultierende Produkt **16** konnte per Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform) und anschließendes Umkristallisieren aus Ethylacetat / Petrolether rein gewonnen werden. Die Abspaltung der Benzylgruppen erfolgte hydrogenolytisch in Ethylacetat mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator mit Wasserstoffüberdruck (3 bar). Zur Abtrennung des Katalysators wurde fein filtriert und die erhaltene gelbliche Verbindung **17** ohne weitere Reinigung eingesetzt, da diese sich für eine säulenchromatographische Trennung als zu oxidationsempfindlich erwies und sich auch nicht umkristallisieren ließ. Das 2,5-disubstituierte Hydrochinonderivat **17** wurde auf 2 Wegen weiter umgesetzt. Zur Einführung von zwei identischen semiperfluorierten Segmenten erfolgte die Umsetzung mit 2.1 Äquivalenten der semiperfluorierten Alkylbromide **22**, deren Synthese in Schema **B6** aufgezeigt ist. Diese doppelte Veretherung wurde zu den schon oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt: Kaliumcarbonat (10 Äqu.) als Base und Tetrabutylammoniumjodid als Phasentransferkatalysator sowie DMF als Lösungsmittel, Reaktionstemperatur 80 °C. Die Rohprodukte konnten durch fliehkraftvermittelte Chromatographie mit Petrolether / Chloroform als Eluenten rein erhalten werden. Als letzter Schritt erfolgte wieder die Abspaltung der Acetonid-Schutzgruppen nach Lösen der Verbindungen **18** in Methanol und Zusatz 10%iger Salzsäure, anschließend in der Siedehitze. Zur Einführung von zwei identischen Carbosilanfragmenten musste zunächst das 2,5-disubstituierte Hydrochinonderivat **17** in einer Veretherung nach WILLIAMSON mit einem ω -Bromalken (11-Bromundec-1-en) umgesetzt werden. Das resultierende Diolefin **19** wurde per fliehkraftvermittelter Chromatographie gereinigt und anschließend einer Hydrosilylierung unterworfen.³⁶ Das dafür verwendete Silan wurde in der Arbeitsgruppe LANG (Chemnitz) synthetisiert und unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Unter Argon wurde nun das Diolefin **19** mit 4 Äquivalenten des Silans in trockenem Toluol umgesetzt. Der eingesetzte Karstedt-Katalysator ist ein Divinyltetramethyldisiloxan-Platin-Komplex mit einem Platinanteil von 2.2-2.4 Prozent. Nach 72 Stunden Reaktionszeit wurde das Toluol *in vacuo* entfernt und das Produkt **20** per Chromatotron (Eluent: Petrolether / Chloroform) von den Nebenprodukten separiert.

Auch hier erfolgte im letzten Schritt die Abspaltung der Schutzgruppen in saurem Milieu. Da dieses Produkt als Öl anfiel, konnte es nur per fliehkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: Chloroform / Methanol) gereinigt werden.

Die weiter oben erwähnten semiperfluorierten Alkylbromide **22** konnten gemäß Schema **B6** in einer 3-stufigen Synthese generiert werden. Als Ausgangsstoff fungierte der ungesättigte Alkohol Hex-5-en-1-ol, der in einer Radikaladditionsreaktion mit kommerziell erhältlichen Perfluoralkyljodiden in trockenem Hexan umgesetzt wurde. Als Katalysator kam das auch schon für die SUZUKI-Kupplungen verwendete Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zum Einsatz. Bei dieser Art von Reaktion musste besonderes Augenmerk auf die restlose Entfernung von Sauerstoff aus dem System gelegt werden. Dazu wurde das Lösungsmittel 30 Minuten im Ultraschallbad entgast und anschließend mehrere Male sekuriert. Nach Zusatz der Reaktanden wurde erneut im Ultraschallbad entgast und wieder sekuriert. Allerdings musste nun vorher das Reaktionsgefäß mit Aceton / Flüssigstickstoff auf -100°C abgekühlt werden, da die Perfluoralkyljodide sehr flüchtige Substanzen darstellen. Der gesamte Vorgang wurde noch 2x wiederholt und abschließend der Katalysator (5 mol%) zugesetzt. Man ließ für 4 Tage bei Raumtemperatur rühren. Zur Abtrennung des Katalysators wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel abgesaugt und mit Ether nachgewaschen. Die erhaltenen Zwischenprodukte wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt. Dazu wurde das Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid (0.8 Äqu.) in trockenem Ether unter Argon vorgelegt und die in Ether gelösten Intermediate hinzugegeben. Man ließ für 10 Stunden in der Siedehitze reagieren und hydrolysierte anschließend vorsichtig mit Wasser. Nach Extraktion und Waschen mit 10%iger Thiosulfatlösung sowie Aufkonzentration am Rotationsverdampfer konnten die semiperfluorierten Alkohole **21** nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Chloroform / Methanol) in guten Ausbeuten isoliert werden.

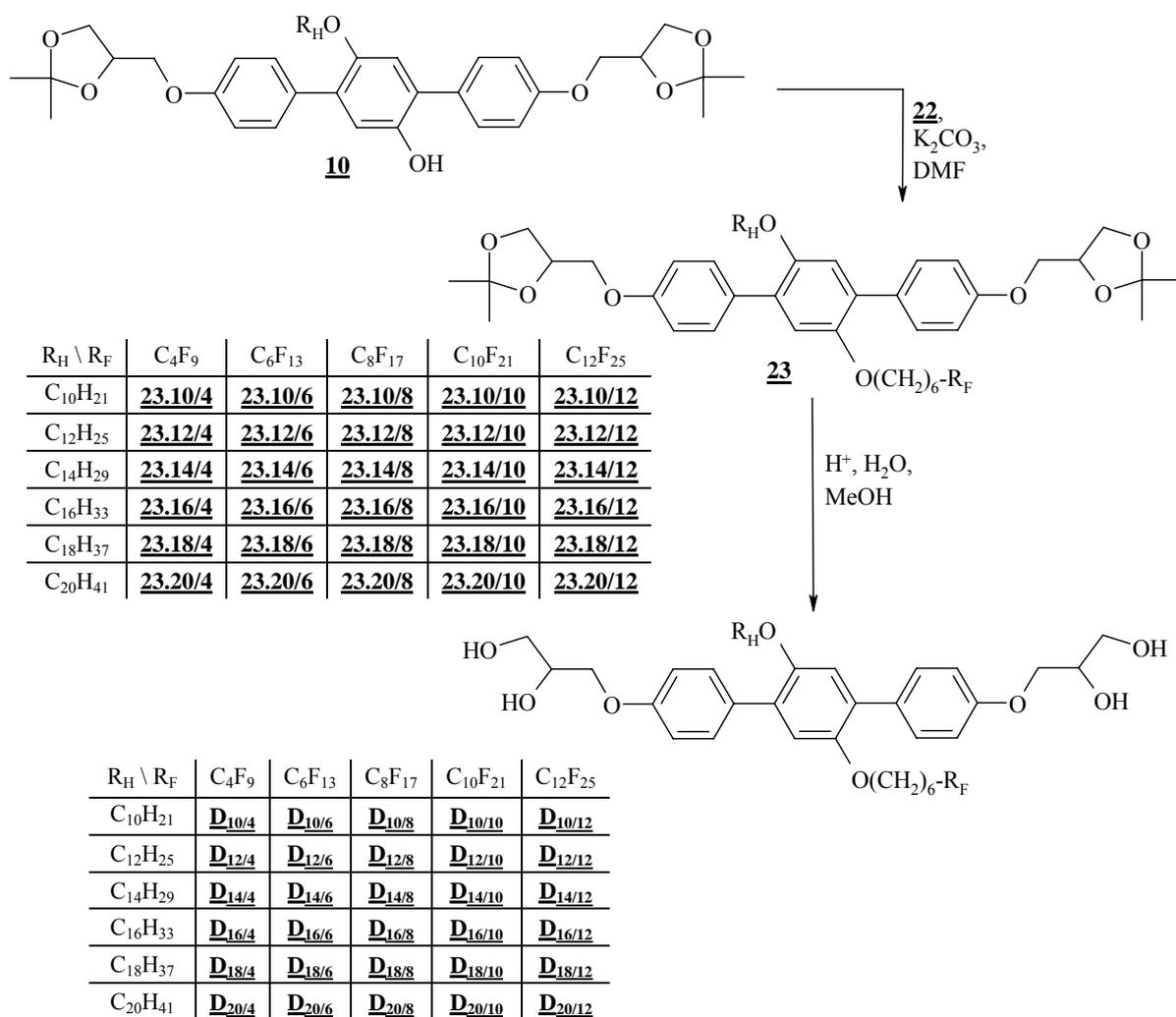


Schema B6: Synthese der semiperfluorierten Alkylbromide.

In einem letzten Schritt erfolgte die Transformation der Alkohole zu Bromiden. Dazu wurden die Verbindungen **21** in 48%ige Bromwasserstoffsäure gegeben und unter Rühren für 20 Stunden bei 100°C gehalten. Als Katalysator diente hierbei Tetrabutylammoniumhydrogensulfat. Die mit Ether extrahierbaren Produkte **22** konnten durch Säulenchromatographie (Eluent: Petrolether) als farblose Substanzen rein isoliert werden.³⁷

B2 Synthese der 2',5'-substituierten p-Terphenylderivate mit zwei unterschiedlichen Substituenten $D_{m/n}$, E_n , $F_{m/n}$ und $G_{m/n}$

Für die Tetrablockmoleküle, die 2 chemisch verschiedene Substituenten tragen, sollte die Synthese dergestalt angelegt werden, dass die Einführung der verschiedenen lateralen Gruppen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewährleistet war. D.h. der in größeren Mengen vorhandene, respektive kommerziell erhältliche Substituent sollte zuerst angeknüpft werden. Der zweite Substituent, der z.B. im Falle der semiperfluorierten Alkylketten unter größerem Aufwand synthetisiert werden musste, sollte dagegen erst in einem späten Schritt (möglichst nach der SUZUKI-Kreuzkupplung) der Synthese an das Molekül angebunden werden. Die synthetische Vorgehensweise entspricht im Wesentlichen der im Schema **B3** vorgestellten Sequenz.

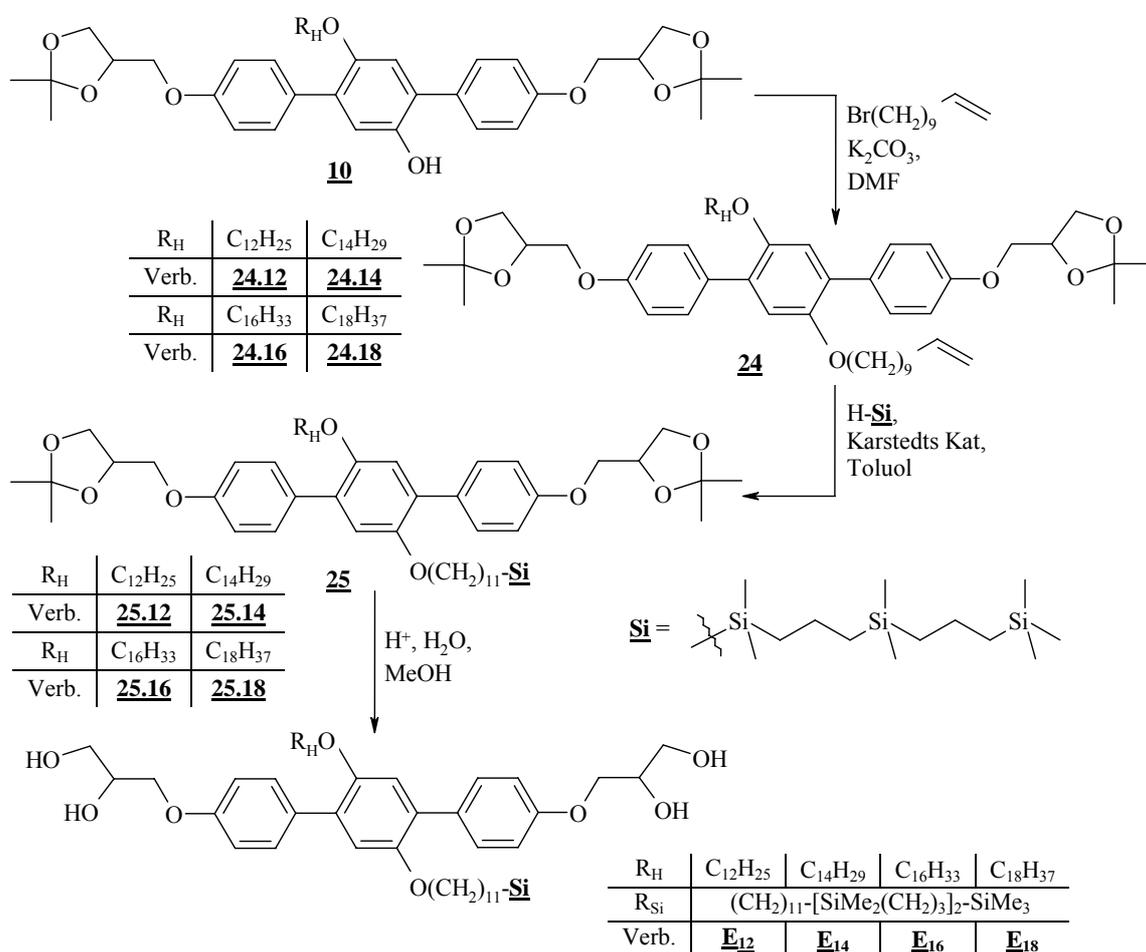


Schema B7: Synthese der 2',5'-substituierten p-Terphenylderivate $D_{m/n}$ mit zwei verschiedenen Substituenten R_H und R_F .

Zur Synthese der Verbindungen $D_{m/n}$ mit einer Alkylgruppe und einer Semiperfluoralkylgruppe als laterale Substituenten wurden die Phenole **10** mit den vorher synthetisierten semi-

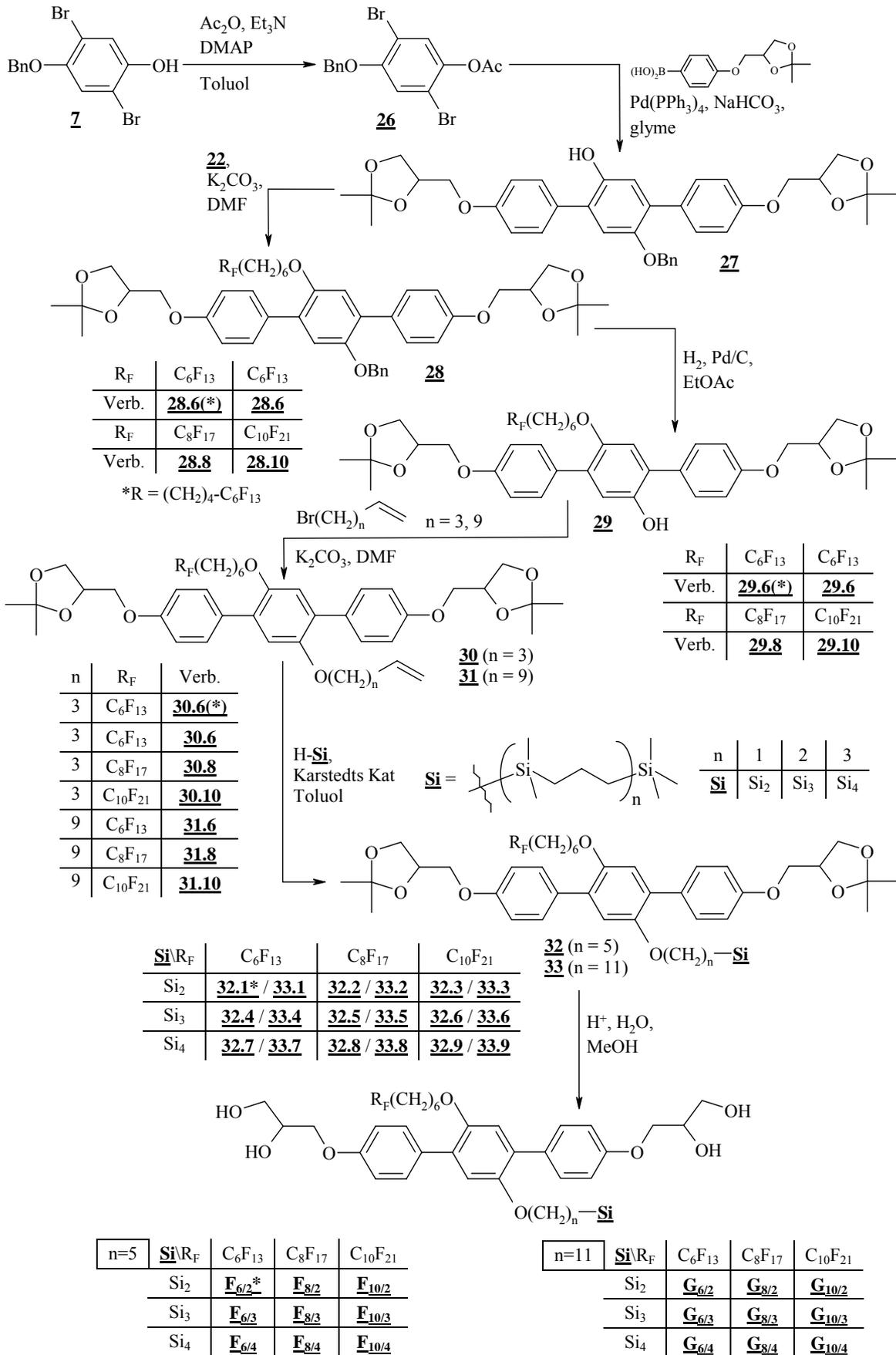
perfluorierten Alkylbromiden **22** unter den schon beschriebenen Bedingungen einer WILLIAMSON-Veretherung verknüpft. Als letzter Schritt stand die Entschützung der Acetonide **23** zu den Zielverbindungen (Methanol, 10%ige Salzsäure). Die resultierenden Zielmoleküle **D_{m/n}** wurden entweder durch Umkristallisation (Ethylacetat bzw. Methanol) oder durch fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluent: Chloroform / Methanol) gereinigt.

Zur Synthese der Verbindungen **E_n** mit einer Alkylkette und einer Carbosilaneinheit als laterale Substituenten wurden die Phenole **10** in einer WILLIAMSON-Veretherung mit einem ω-Bromalken (11-Bromundec-1-en) umgesetzt und so die Olefine **24** generiert, die anschließend, wie in Schema **B8** gezeigt, hydrosilyliert wurden. Die Entschützung der Acetonide **25** erfolgte wie oben beschrieben (Methanol, 10%ige Salzsäure). Die Reinigung dieser Tetrablockmoleküle erfolgte per fliehkraftvermittelter Chromatographie mit den Eluenten Chloroform und Methanol.



Schema B8: Synthese der 2',5'-substituierten p-Terphenylderivate **E_n mit zwei verschiedenen Substituenten R_H und R_{Si}.**

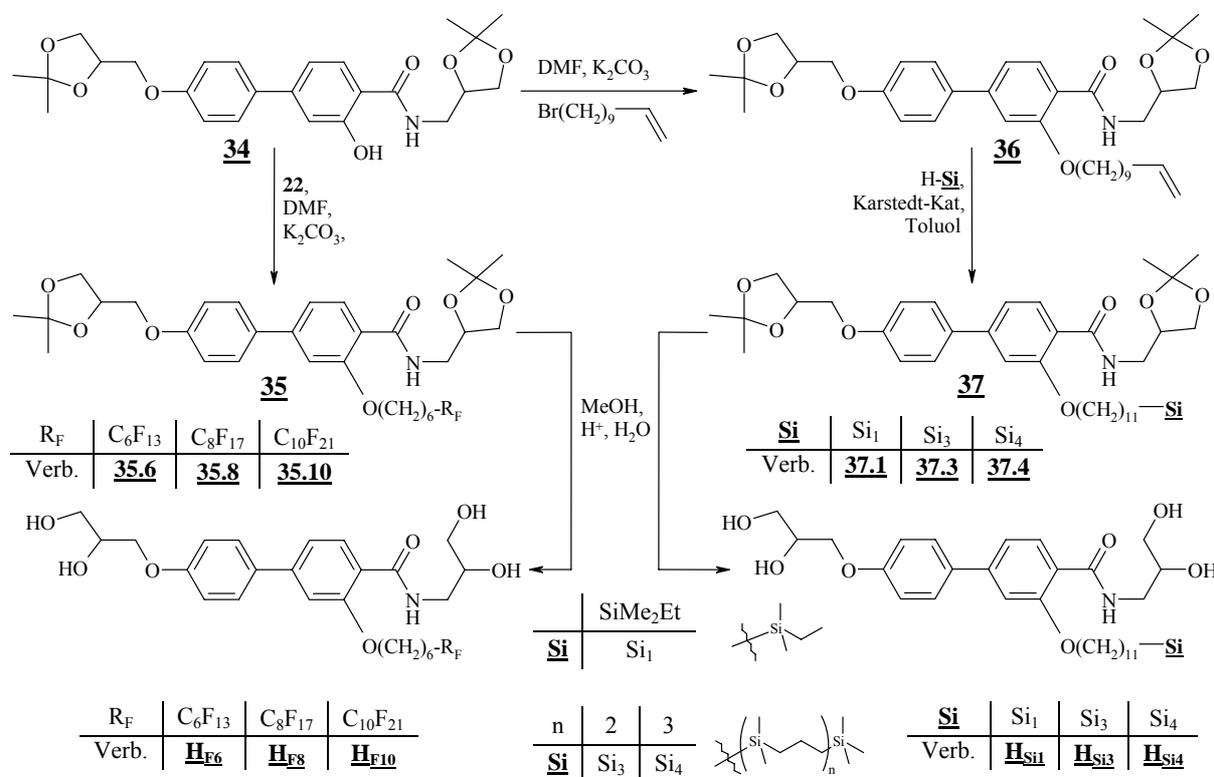
Für die dritte Möglichkeit einer Substituentenkombination zur Generierung von Tetrablockmolekülen, d.h. ein Substituent ist semiperfluoriert und der zweite trägt ein Carbosilansegment, wurde zunächst das monobenzilylierte Hydrochinonderivat **7** acetyliert (Et₃N, DMAP, Ac₂O).³⁸ Die Reinigung des Acetats **26** erfolgte säulenchromatographisch mit Chloroform als Eluent.



Schema B9: Synthese der 2',5'-substituierten p-Terphenylderivate **F_{m/n}** und **G_{m/n}** mit zwei verschiedenen Substituenten R_F und R_{Si}.

Der nächste Schritt der Synthese war wiederum eine SUZUKI-Kreuzkupplung zwischen **26** und der Arylboronsäure **5** zu den schon oben erwähnten (basischen) Bedingungen, unter denen die Acetylschutzgruppe abgespalten wurde.³⁹ Das resultierende p-Terphenylderivat **27** wurde per Säulenchromatographie (Eluenten: Chloroform / Methanol = 10 / 0.1) und anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt. Das so erhaltene Phenol **27** wurde nun mit den semiperfluorierten Alkylbromiden **22** nach WILLIAMSON verethert. Die Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe erfolgte wieder in Ethylacetat im Wasserstoffüberdruck mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator. Die daraus erhaltenen Phenole **29** wurden am Chromatotron (Eluent: Chloroform) gereinigt und im Folgenden mit 2 verschiedenen ω -Bromalkenen (11-Bromundec-1-en bzw. 5-Brompent-1-en) in DMF nach WILLIAMSON verethert. Nachfolgend konnten die Carbosilan-Segmente in einer Hydrosilylierungsreaktion an die Olefine **30** und **31** angebunden werden. Die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte, d.h. die durch Umlagerung der Doppelbindung nicht abreagierten Teile des Ausgangsstoffes, wurden per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluenten: Petrolether / Chloroform) abgetrennt. Die erhaltenen Zwischenverbindungen **32** (kurzer Spacer) und **33** (langer Spacer) wurden im Abschluß in Methanol mit 10%iger Salzsäure zu den Zielstrukturen **F_{m/n}** und **G_{m/n}** umgesetzt. Die Reinigung dieser Tetrablockmoleküle erfolgte generell durch fließkraftvermittelte Chromatographie mit Chloroform und Methanol als Eluenten.

B3 Synthese der Biphenylderivate **H_x**



Schema B10: Synthese der Biphenylderivate **H_x** mit semiperfluoriertem bzw. carbosilanhaltigem lateralem Substituenten.

Neben den Terphenylderivaten sollten auch die Biphenylderivate **H_x**, die zwei verschiedene Kopfgruppen tragen, mit semiperfluorierten und carbosilanhaltigen Ketten als laterale Substituenten synthetisiert werden. Dazu wurde auf das im Schema **B10** gezeigte Phenol **34** zurückgegriffen, dessen Synthese schon in meiner Diplomarbeit beschrieben wurde.⁴⁰ Die Synthesen erfolgten wie in Schema **B10** dargestellt unter Verwendung der in den Abschnitten **B1** und **B2** beschriebenen Synthesemethoden.

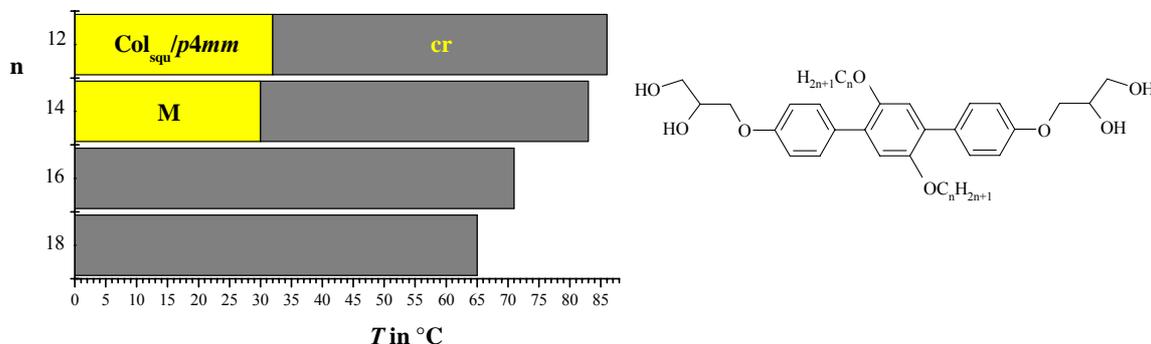
C Allgemeiner Teil (Flüssigkristalline Eigenschaften)

Das Ziel der Generierung dieser Verbindungen war die Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unter besonderer Berücksichtigung der Substituentengruppen und deren Einfluß auf die Ausbildung von Mesophasen. Für die Triblockmoleküle als auch Tetrablockmoleküle wurden 3 Arten chemisch verschiedener Substituenten verwendet. Zum einen Alkylketten, zum anderen semiperfluorierte Alkylketten und als dritte Variante Alkylketten, an die eine Carbosilaneinheit geknüpft ist. Diese Substituenten wurden in den drei Möglichkeiten miteinander kombiniert und systematisch in ihrer Größe variiert. Die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten und die mesogenen Eigenschaften der resultierten Verbindungen werden in den folgenden Kapiteln einzeln abgehandelt.

C1 Blockmoleküle mit zwei chemisch identischen Substituenten A_n, B_x und C_n

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde zunächst damit begonnen, Triblockmoleküle zu synthetisieren, d.h. Bolaamphiphile, die auf beiden Seiten mit Substituenten gleicher chemischer Natur verknüpft sind.

Tab. C1.1: Umwandlungstemperaturen der Triblockmoleküle mit zwei identischen Alkylsubstituenten.



| n | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a [nm] | f_R^* |
|----|-----------------|--|----------|---------|
| 12 | A ₁₂ | cr 86 (Col _{squ} /p4mm 64) is 42.43 1.21 | 2.49 | 0.54 |
| 14 | A ₁₄ | cr 83 (M 65) is 40.78 0.89 | -- | 0.58 |
| 16 | A ₁₆ | cr ₁ 55 cr ₂ 71 is 7.97 52.55 | -- | 0.61 |
| 18 | A ₁₈ | cr 65 is 68.72 | -- | 0.64 |

* Die hier und im Folgenden angegebenen Volumenbrüche sind stets die Summe der Volumina *beider* Substituenten geteilt durch das Gesamtvolumen des Moleküls.

Dabei wurde beginnend auf Alkylketten mit $n = 12, 14, 16$ und 18 Kohlenstoffatomen zurückgegriffen. Aus der Tabelle **C1.1** ist ersichtlich, dass nur die Verbindungen mit kurzen Alkylketten flüssigkristalline Phasen ausbilden. Diese sind monotrop d.h. metastabil und nur beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze zu beobachten. Die mittels Inkrementen berechneten Volumina der einzelnen Molekülsegmente sollten bei Verbindung **A₁₂** ausreichen, um in einer quadratisch kolumnaren Anordnung den Raum exakt auszufüllen. In Röntgenbeugungsexperimenten an einer teilorientierten Probe wurden Reflexe im reziproken Verhältnis von $1:\sqrt{2}:2$ gefunden. Der daraus ermittelte Gitterparameter wurde zu $a_{\text{squ}} = 2.48$ nm bestimmt und liegt in guter Übereinstimmung mit der Länge des Moleküls. Die mithilfe von CPK-Modellen ermittelte Länge des Moleküls beträgt $L = 2.0\text{-}2.6$ nm in Abhängigkeit von der Konfiguration der Kopfgruppen.

| Verb. | $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3]$ | n_{Zelle} |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| A₁₂ | 1.13 | 2.77 | 2.45 |

Mit den polarisationsmikroskopischen Befunden – sphärolithische Domänen neben pseudoisotropen Bereichen – lässt sich daraus auf eine quadratisch kolumnare Anordnung der Moleküle in der Mesophase schließen. Dazu wird das in Abbildung **C1.1d** gezeigte Modell vorgeschlagen.

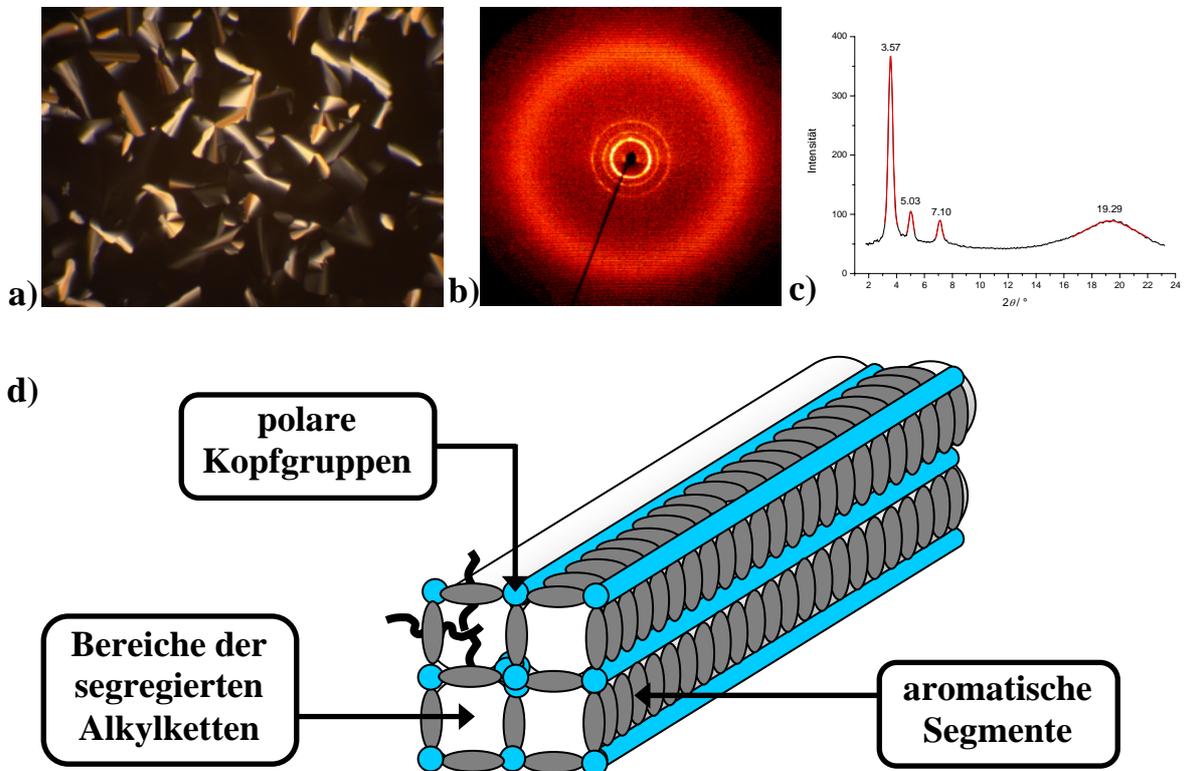


Abb.C1.1: a) Textur der Mesophase der Verbindung **A₁₂** bei $T = 59^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 200fach), b) 2D-Röntgendiffraktogramm bei $T = 55^\circ\text{C}$ und c) theta-scan sowie d) Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase.

Das hohe Kristallisationsbestreben dieser Art von Verbindungen zeigte sich schon bei in früheren Arbeiten synthetisierten Molekülen mit ähnlicher Struktur.⁴² Der einzige Unterschied besteht in der Variation der Verknüpfungsposition.

Sind in den vormals beschriebenen Verbindungen **1X** die Substituenten an den beiden äußeren Phenylringen des p-Terphenylgerüsts direkt fixiert, so sind in den Verbindungen des neuen Typs die Alkylketten über Etherbindungen an entgegengesetzten Seiten des mittleren Ringes gebunden. Beim Vergleich dieser beiden Typen ist hervorzuheben, dass die Anbindung der Alkylketten am mittleren Phenylring generell zu einer drastischen Absenkung der Umwandlungstemperaturen führt. Das in Abbildung **C1.2** gezeigte Beispiel eines klassischen calamitischen Mesogens verdeutlicht dies.

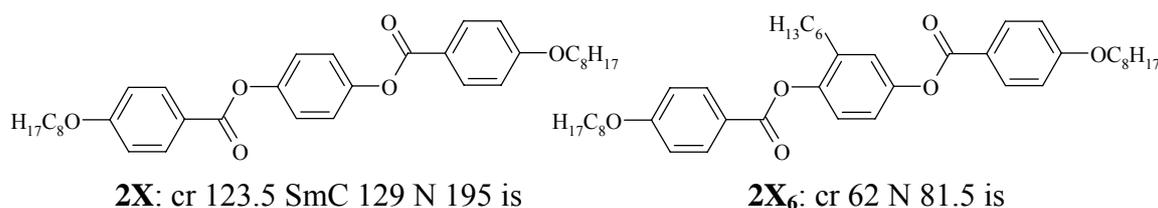


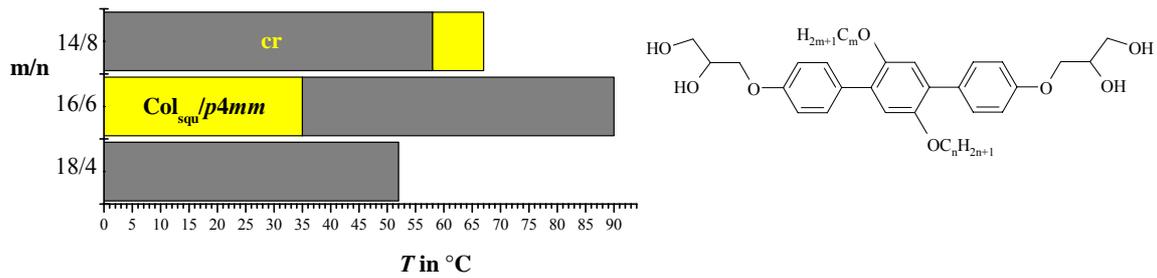
Abb.C1.2: Zwei klassische calamitische Mesogene und ihre Phasensequenzen.

Die Verbindung **2X** bildet neben einer nematischen Phase auch eine Schichtstruktur aus, in der die aromatischen Segmente parallel zueinander angeordnet sind.⁴³ Die Einbringung eines (oder zweier) Substituenten in eine seitliche Position stört nun diese parallele Anordnung und führt zu einem Verlust der smektischen Ordnung und zu einer drastischen Destabilisierung der nematischen Phase.^{44, 45}



Abb.C1.3: Störung der parallelen Packung durch Einbringung eines lateralen Substituenten am Beispiel eines klassischen calamitischen Mesogens.

In einem weiteren Versuch wurden Verbindungen synthetisiert, die Alkylketten unterschiedlicher Länge tragen (Tabelle **C1.3**). Dabei wurde in Summa die Anzahl der Kohlenstoffatome beibehalten d.h. die Verkürzung der einen Kette wurde ausgeglichen durch Verlängerung der anderen. Es zeigte sich, dass zwei der drei Verbindungen flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Wie aus röntgenografischen Untersuchungen hervorgeht, zeigt die Mesophase der Verbindung **B₁** Reflexe im reziproken Verhältnis von $1 : \sqrt{2} : 2$, was auf ein quadratisches Gitter schließen lässt. Der Gitterparameter wurde zu $a_{\text{squ}} = 2.40 \text{ nm}$ ermittelt.

Tab. C1.3: Umwandlungstemperaturen der Verbindungen B_x mit zwei unterschiedlichen Alkylketten.

| m | n | Verb. | T [°C] | | a_{squ} [nm] | f_R |
|----|---|-------|---------------------|--|-----------------------|-------|
| | | | ΔH [kJ/mol] | | | |
| 14 | 8 | B_1 | cr 58 | Col _{squ} /p4mm 67 | 2.40 | 0.52 |
| | | | 21.20 | 3.76 | | |
| 16 | 6 | B_2 | cr ₁ 46 | cr ₂ 90 (Col _{squ} /p4mm 37) | 2.43 | 0.52 |
| | | | 24.40 | 37.47 | | |
| 18 | 4 | B_3 | cr 52 | is | -- | 0.52 |
| | | | 40.41 | | | |

Dies ist im Einklang mit dem Texturbild dieser Mesophase. Man findet sphärolithische Domänen, welche für kolumnare Phasen typisch sind. Gleichzeitig findet man pseudoisotrope Regionen, die auf eine uniaxiale Anordnung der Mesophase hindeuten. Zudem ließ sich aus Röntgenbeugungsexperimenten mittels Synchrotronstrahlung eine Elektronendichtekarte dieser Mesophase generieren. Hier erkennt man deutlich das quadratische Gitter. In den Bereichen hoher Elektronendichte (violett) befinden sich die aromatischen Segmente und die polaren Gruppen. Die Alkylketten befinden sich im Bereich mittlerer Elektronendichte (grün).

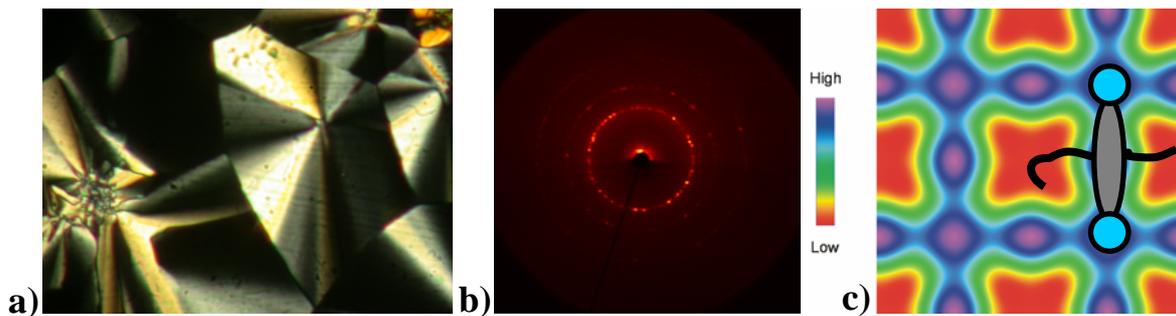


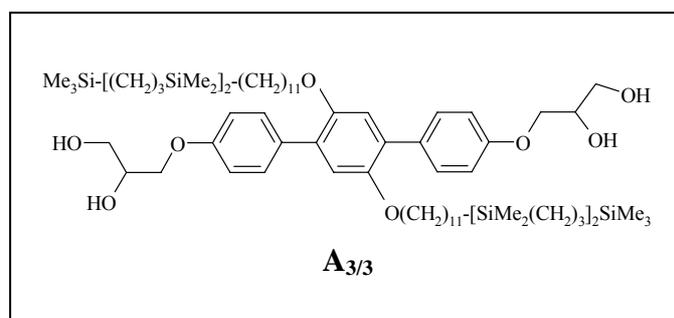
Abb. C1.4: a) Textur der Mesophase der Verbindung B_1 bei $T = 65$ °C (Vergrößerung 200fach) und b) 2D-Röntgendiffraktogramm bei $T = 63$ °C sowie c) rekonstruierte Elektronendichtekarte.

Aus diesen Gründen schließen wir auf eine Anordnung der Moleküle in dieser Mesophase wie im in Abbildung C1.1d gezeigten Modell. Diese Mesophase ist aus Zylindern aufgebaut, die eine quadratische Querschnittsfläche aufweisen. Die Zylinderwände werden dabei von den starren aromatischen Segmenten gebildet und der Hohlraum ist ausgefüllt mit den segregierten Alkylketten. Diese Struktur wird durch die an den Zylinderecken von den polaren Kopfgruppen ausgebildeten Wasserstoffbrückennetzwerke zusammengehalten. Dabei

ist anzunehmen, dass sich im Durchschnitt in der Querschnittsfläche jedes Zylinders je 2 kurze (C_8H_{17}) und 2 lange ($C_{14}H_{29}$) Alkylketten befinden.

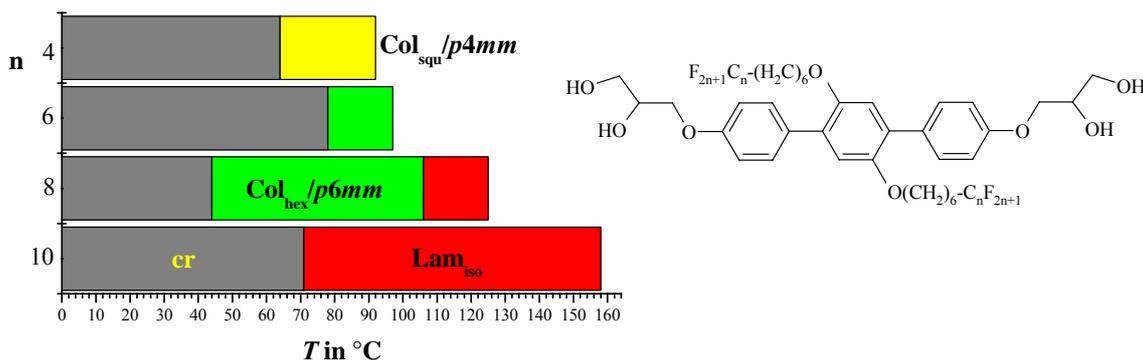
Die Verbindung **B₂** bildet ebenfalls eine Mesophase aus, welche jedoch monotropen Charakter hat. Polarisationsmikroskopisch wurde eine Textur mit sphärolithischen Domänen gefunden, was auf eine Anordnung von Säulen schließen lässt. Jedoch gestalten sich die weiteren Untersuchungen (Röntgenbeugung) aufgrund des monotropen Charakters als schwierig. Es konnte jedoch eine Kurzaufnahme gewonnen werden. Aus dieser ist ebenfalls auf eine quadratische Anordnung zu schließen, da auch der Gitterparameter von $a_{\text{squ}} = 2.43 \text{ nm}$ mit dem der Mesophase der Verbindung **B₁** nahezu übereinstimmt. Da die beiden letztgenannten Verbindungen in summa dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome in den Seitenketten aufweisen und also auch das Volumen der lateralen Ketten gleich ist, kann für die Anordnung der Moleküle dasselbe Modell wie für die Mesophase der Verbindung **B₁** herangezogen werden. Für die Verbindung **B₃** konnte keine Mesophase beobachtet werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch diese Verbindung eine Mesophase ausbildet, aber aufgrund sehr niedriger Umwandlungstemperaturen nicht beobachtet werden konnte, da schon die Mesophase der Verbindung **B₂** eine niedrige Klärtemperatur von $T = 37 \text{ °C}$ aufweist.

Eine weitere zur Mikroseggregation befähigte Gruppe stellen die Carbosilane dar.⁴⁶ Diese zeigen ähnliche Effekte wie Oligosiloxangruppen, sind jedoch chemisch und thermisch stabiler. Für das Molekül **A_{3/3}** wurde eine Carbosilaneinheit gewählt, deren Größe ausreichend sein sollte, um segregieren zu



können. Wie sich zeigte, liegt diese Verbindung jedoch bei Raumtemperatur als Öl vor und zeigt keinerlei flüssigkristalline Eigenschaften. Möglicherweise liegt auch hier der Grund darin, dass, gemessen an der Moleküllänge, die Substituenten zu groß sind, um eine Struktur auszubilden, die den Raum lückenlos füllt und gleichzeitig die hohe Beweglichkeit der Carbosilansegmente eine Kristallisation verhindert.

Eine andere Möglichkeit zur Generierung von Blockmolekülen stellt die Anbindung von semiperfluorierten Alkylketten an die Grundstruktur dar.⁴⁷⁻⁵⁴ Solche perfluorierten Segmente zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Segregation und bewirken dabei im Vergleich zu flüssigkristallinen Verbindungen, die reine Alkylketten tragen, oft eine erhebliche Mesophasenstabilisierung.⁵⁵ So sollte auch bei den hier beschriebenen Verbindungen die Einführung solcher Segmente zur Induzierung von Mesophasen führen.^{37, 56-59} Tabelle **C1.4** zeigt die synthetisierten Verbindungen und ihr Phasenverhalten. Wie vermutet, führt die Einbringung von perfluorierten Segmenten zur Ausbildung von Mesophasen. Für die Verbindung mit dem kleinsten Segment **C₄** beobachtet man polarisationsmikroskopisch eine Textur, die für kolumnare Phasen gefunden wird. Daneben finden sich pseudoisotrope Regionen, was auf die Uniaxialität der Mesophase hindeutet. Die röntgenografischen Beugungsexperimente zeigten im Pulverdiffraktogramm keinerlei Reflexe. Auch im zweidimensionalen Beugungsbild wurde lediglich 1 Reflex gefunden und der Parameter zu $a = 2.6 \text{ nm}$ ermittelt.

Tab. C1.4: Umwandlungstemperaturen der Verbindungen C_n mit zwei Semiperfluoralkylsubstituenten.

| n | Verb. | T [°C] | | Gitterparameter [nm] | f_R |
|----|----------|---------------------|--|---------------------------------------|-------|
| | | ΔH [kJ/mol] | | | |
| 4 | C_4 | cr 64 | Col _{squ} /p4mm 92 is | $a_{\text{squ}} = 2.60$ | 0.54 |
| | | 9.99 | 3.92 | | |
| 6 | C_6 | cr 79 | Col _{hex} /p6mm 98 is | $a_{\text{hex}} = 3.76$ | 0.59 |
| | | 1.49 | 3.21 | | |
| 8 | C_8 | cr 44 | Col _{hex} /p6mm 106 Lam _{iso} 116 is | $a_{\text{hex}} = 4.01$ $d = 3.31$ | 0.64 |
| | | 5.59 | 0.72 1.31 | | |
| 10 | C_{10} | cr 71 | Lam _{iso} 158 is | $d = 3.50$ | 0.69 |
| | | 0.76 | 2.78 | | |

Dieser ist im Bereich der Länge des Moleküls ($L = 2.0\text{-}2.6$ nm), in der die Kopfgruppen in der größtmöglichen gestreckten Konformation vorliegen. Dies und die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen lassen daher auf die Ausbildung einer quadratisch kolumnaren Phase mit der Ebenengruppe $p4mm$ schließen.

Die Verbindung C_6 mit dem nächstgrößeren Segment bildet eine Mesophase, die polarisationsmikroskopisch ebenfalls die Charakteristika einer uniaxialen kolumnaren Mesophase aufweist. Die röntgenografischen Experimente zeigen im Pulverdiagramm wie im 2D-Beugungsbild jeweils nur einen Reflex bei $d = 3.26$ nm. Unter der Annahme, dass es sich um den (10)-Reflex einer hexagonalen Phase handelt, lässt sich daraus ein hexagonaler Gitterparameter zu $a_{\text{hex}} = 3.76$ nm ermitteln. Somit ergibt sich für ein Netzwerk aus hexagonalen Zylindern eine Kantenlänge von 2.17 nm. Dieser Wert lässt sich mit der Moleküllänge ($L = 2.0\text{-}2.6$ nm) zur Deckung bringen. Über Inkrementberechnungen findet man im Schnitt 4.3 Moleküle pro Hexagon. Es lässt sich aus diesen Daten der Befund ableiten, dass für die Mesophase der Verbindung C_6 das in Abbildung **C1.5** gezeigte Modell der Organisation in einer hexagonalen Anordnung postuliert werden kann. Die Verbindung C_8 zeigt 2 Mesophasen. Polarisationmikroskopisch lassen sich beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit am Rand eines Luftbläschens doppelbrechende Bereiche finden und bei weiterem Abkühlen breiten sich diese weiter aus. Man findet daneben pseudoisotrope Bereiche und durch Scheren der Probe lässt sich diese sehr leicht homöotrop orientieren. Bei weiterem Abkühlen verändert sich die Textur nur noch wenig. Die Bereiche fern der Luftblasen zeigen eine unspezifische Textur bzw. liegen pseudoisotrop vor. D.h. bei beiden Phasen handelt es sich um optisch uniaxiale Anordnungen. Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Proben

zeigen für die Hochtemperaturphase Schichtreflexe und für die Tieftemperaturphase wurde eine hexagonale Zelle gefunden.

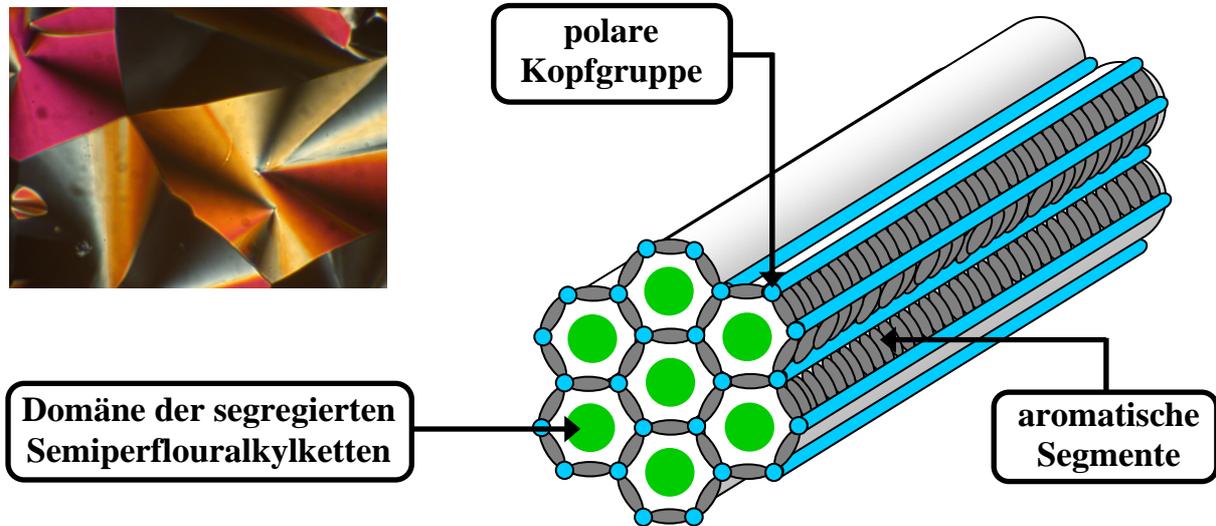


Abb. C1.5: Textur der Mesophase der Verbindung C_6 bei $T = 90^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 200fach) und Modell der Organisation der Moleküle in einer hexagonalen Anordnung für die Mesophase der Verbindung C_6 und die Tieftemperaturphase der Verbindung C_8 .

Es zeigte sich, dass am Phasenübergang die Schichtreflexe erster Ordnung zu Reflexen des hexagonalen Gitters werden. Diese Befunde lassen auf Anordnungen wie in den Abbildungen C1.5 ($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$) und C1.6e (Lam_{iso}) gezeigt, schließen.

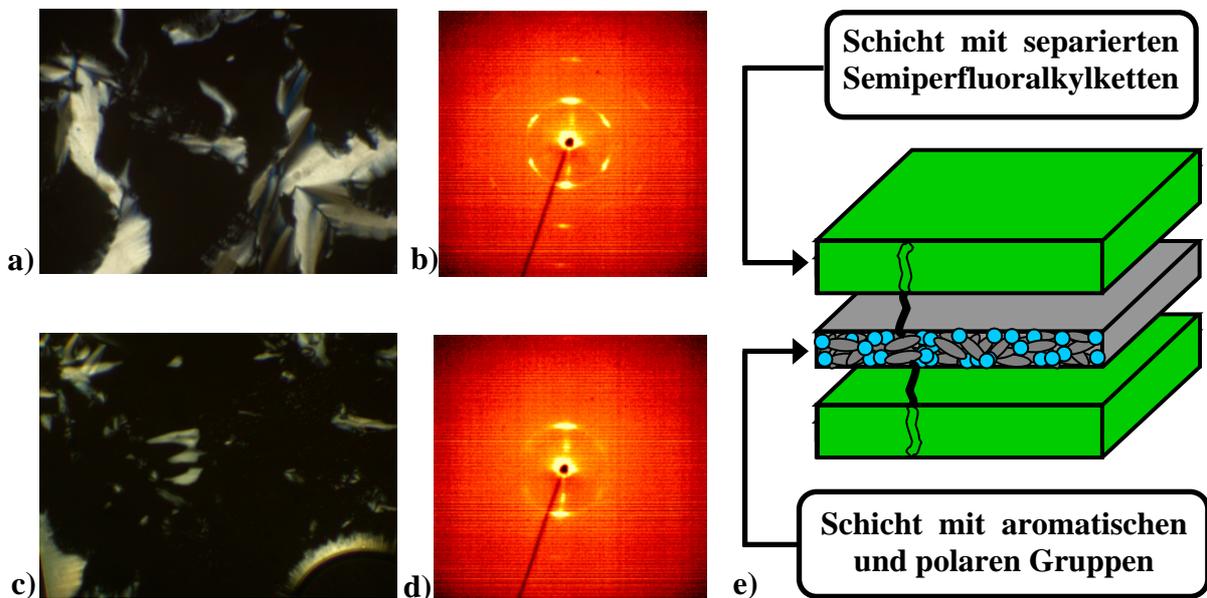


Abb. C1.6: Texturen der Mesophasen der Verbindung C_8 bei a) $T = 85^\circ\text{C}$ und c) $T = 110^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 100fach) sowie 2D-Beugungsbilder bei b) $T = 76^\circ\text{C}$ und d) $T = 99^\circ\text{C}$. e) Modell für die Organisation der Moleküle in der Hochtemperaturphase der Verbindung C_8 und der Mesophase der Verbindung C_{10} .

In der Hochtemperaturphase sind die Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die semiperfluorierten Substituenten in Schichten segregiert sind, die durch Schichten der aromatischen Segmente voneinander getrennt sind. Dabei ist die Orientierung der Moleküle in den Schichten zufällig, was die optische Einachsigkeit der Mesophase bewirkt. Ähnliche Schichtstrukturen wurden schon für Moleküle gefunden, bei denen aliphatische Ketten in seitlichen Positionen an ein rigides aromatisches Segment geknüpft wurden und die aromatischen und aliphatischen Gruppen in der Mesophase separate Unterschichten ausbilden.⁶⁰

In der Tieftemperaturphase bilden die Moleküle eine hexagonale Wabenstruktur. In dieser $Col_{hex}/p6mm$ -Phase findet man im Durchschnitt 4.5 Moleküle pro Zelle, was bedeutet, dass die Dicke der Zylinderwände im Mittel 1.5 Moleküle beträgt. Im Unterschied zu den schon in früheren Arbeiten untersuchten Bolaamphiphilen, die im Mittel eine Wandstärke von 2 bis 3 Molekülen in kolumnaren Anordnungen aufweisen, sind im vorliegenden Fall diese Zylinderarchitekturen vergleichsweise dünnwandig. Der Grund hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach an dem zusätzlichen am aromatischen *rigid core* fixierten Substituenten, der eine parallele Anordnung der aromatischen Gruppen stört. Die Störung der parallelen Ordnung und die daraus resultierenden vergleichsweise dünnwandigen Zylinder bewirken möglicherweise auch eine verringerte Elektronendichtemodulation. Als Folge dessen benötigt man bei Röntgenbeugungsexperimenten lange Akkumulationszeiten. Dieses Problem der Röntgenbeugungsexperimente trat bei einer Vielzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen auf.

Die Verbindung C_{10} mit dem größten perfluorierten Segment bildet eine Schichtstruktur aus, die der Hochtemperaturphase der Verbindung C_8 sowohl in der Textur als auch im Röntgenbild entspricht. Der Schichtabstand ließ sich zu $d = 3.5$ nm berechnen. Für diese Phase wird dasselbe wie in Abbildung **C1.6e** für Verbindung C_8 gezeigte Modell vorgeschlagen.

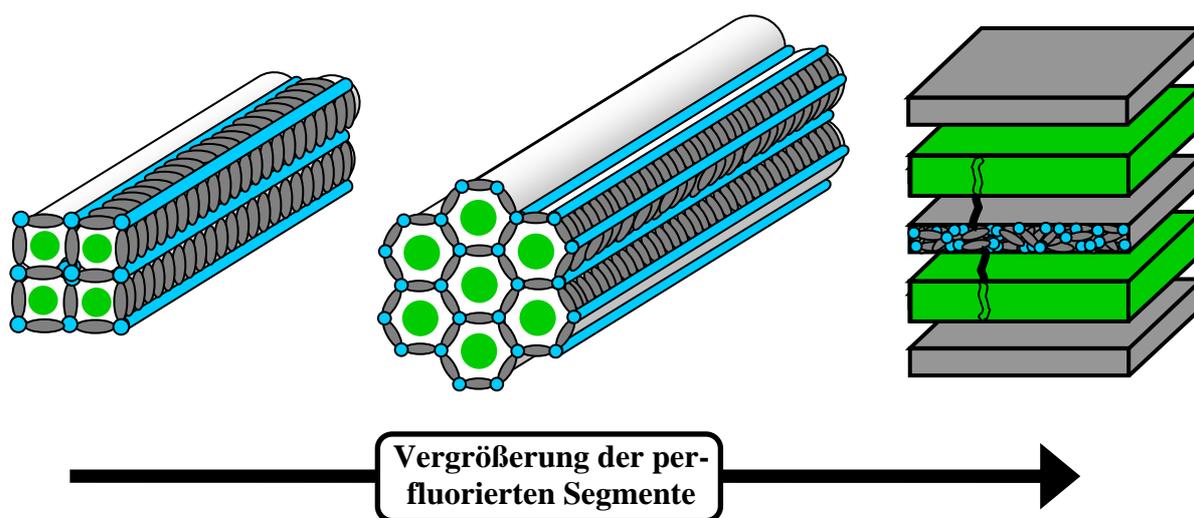


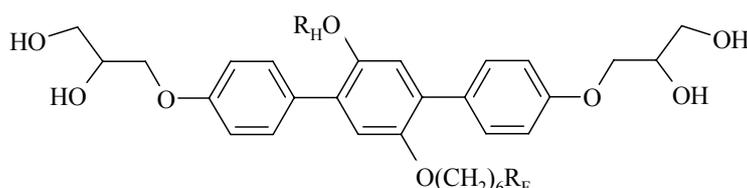
Abb. C1.7: Veränderung der Mesophasenstruktur in Abhängigkeit vom Raumbedarf der lateralen Substituenten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Einbringung von perfluorierten Segmenten zur Induzierung von flüssigkristallinen Phasen führt. Die sukzessive Vergrößerung der perfluorierten Gruppen führt zur Ausbildung verschiedener Architekturen, entsprechend dem veränderten Raumbedarf der lateralen Substituenten. Für die Verbindung C_4 mit dem kleinsten Segment wird eine quadratisch kolumnare Anordnung postuliert. Bei Vergrößerung der Perfluorgruppen reicht der in dieser Phase den Substituenten zur Verfügung stehende Platz nicht mehr aus und eine hexagonale Zylinderstruktur wird gebildet, in der pro Perfluorsegment mehr Raum zur Verfügung steht als in der quadratischen Anordnung. Bei weiterer Vergrößerung der Substituenten wird der Raumbedarf dieser Gruppen auch für ein hexagonales Gitter zu groß. Die Zylinderstruktur bricht auf und eine Schichtstruktur wird gebildet, in der die perfluorierten Segmente in Schichten segregieren und durch Subschichten der aromatischen Segmente räumlich voneinander getrennt sind.

C2 Blockmoleküle mit Alkyl- und Semiperfluoralkylsubstituenten $D_{m/n}$

Die Fähigkeit von perfluorierten Gruppen zur Mikrosegregation ist seit längerem bekannt.⁵⁵⁻⁵⁹ Es sollte nun untersucht werden, ob, wenn neben dem aromatischen Segment, der polaren Gruppe und der Alkylkette noch eine semiperfluorierte Alkylkette als vierter Molekülblock vorhanden ist, die Inkompatibilität dieser Segmente ausreichend ist, um sich voneinander in Mikrobereiche abtrennen zu können.

Tab. C2.1: Übersicht über die synthetisierten Tetrablockmoleküle (R_H / R_F).



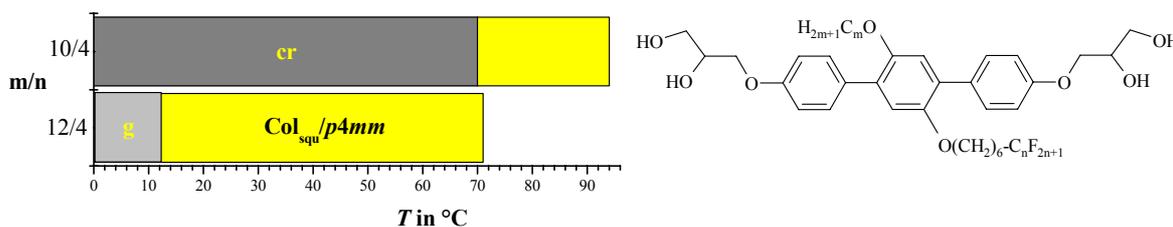
| $R_H \setminus R_F$ | C_4F_9 | C_6F_{13} | C_8F_{17} | $C_{10}F_{21}$ | $C_{12}F_{25}$ |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $C_{10}H_{21}$ | $D_{10/4}$ | $D_{10/6}$ | $D_{10/8}$ | $D_{10/10}$ | $D_{10/12}$ |
| $C_{12}H_{25}$ | $D_{12/4}$ | $D_{12/6}$ | $D_{12/8}$ | $D_{12/10}$ | $D_{12/12}$ |
| $C_{14}H_{29}$ | $D_{14/4}$ | $D_{14/6}$ | $D_{14/8}$ | $D_{14/10}$ | $D_{14/12}$ |
| $C_{16}H_{33}$ | $D_{16/4}$ | $D_{16/6}$ | $D_{16/8}$ | $D_{16/10}$ | $D_{16/12}$ |
| $C_{18}H_{37}$ | $D_{18/4}$ | $D_{18/6}$ | $D_{18/8}$ | $D_{18/10}$ | $D_{18/12}$ |
| $C_{20}H_{41}$ | $D_{20/4}$ | $D_{20/6}$ | $D_{20/8}$ | $D_{20/10}$ | $D_{20/12}$ |
| Farb- code: | Col_{squ} ($p4mm$) | Col_{squ} ($p4gm$) | Col_{hex} ($p6mm$) | Col_{squ} ($p4gm$) | Col_{hex} ($p3m1$) |
| | Cub ($Im3m$) | Lam | Col_{rec} | | |

Bei Mischungsexperimenten von Alkanen mit perfluorierten Alkanen wurde gefunden, dass die Wechselwirkung Alkan / Perfluoralkan um $\sim 10\%$ verringert ist gegenüber der Wechselwirkung Alkan / Alkan bzw. Perfluoralkan / Perfluoralkan.⁶¹ Es zeigt sich also schon hier, dass zwischen diesen beiden chemisch verschiedenen Gruppen eine Tendenz zur Separation vorhanden ist.⁶²⁻⁶⁶ Die Substitution der Wasserstoffatome einer Alkylkette durch Fluoratome führt zu einer signifikanten Änderung der physikalischen Eigenschaften.⁶⁷⁻⁷³ Da die Fluoratome einen weit größeren Raumanpruch als die Wasserstoffatome besitzen, führt dies zu einer Aufweitung des C-C-C-Bindungswinkels und die Perfluoralkylkette ist helikal verdrillt, während sie im Fall einer Alkylkette in einer zick-zack-Konformation vorliegt, in der die Wasserstoffsubstituenten bevorzugt in einer *all-trans*-Anordnung zueinander orientiert sind.⁷⁴⁻⁷⁶ Durch die Größe der Fluoratome liegen auch die *gauche-gauche*-Übergänge

energetisch um ein Mehrfaches höher, was dazu führt, dass perfluorierte Alkylketten im Vergleich zu unsubstituierten Alkylketten relativ rigide sind und nur wenig geknäuelt vorliegen.^{77,78} Zudem wird vereinzelt auch die geringere Polarisierbarkeit von Perfluoralkylketten im Vergleich zu Alkylketten als eine Ursache des Separationsbestrebens angeführt.⁶³ Alle genannten veränderten molekularen Parameter befähigen die perfluorierten Segmente zur Segregation gegenüber chemisch inkompatiblen Gruppen, was allgemein als fluorophober Effekt bezeichnet wird. Perfluorierte Gruppen sind nicht nur hydrophob, sondern auch lipophob. Diese Eigenschaft wird auch als hyperphob bezeichnet und sollte auch eine Segregation solcher perfluorierter Segmente von Alkylgruppen ermöglichen.^{79, 80} Dazu wurden eine Reihe von polyphilen⁸¹ Molekülen synthetisiert, um den Einfluß der Größenverhältnisse beider Substituenten zueinander zu studieren. Dabei wurde die Größe beider Substituenten systematisch variiert. Lediglich die Länge der Spacereinheit zwischen aromatischem Kern und perfluoriertem Segment wurde in allen Fällen unverändert beibehalten. Die synthetisierten Moleküle sind in Tabelle **C2.1** zusammengestellt.

C2.1 Die $Col_{squ}/p4mm$ -Phasen der Verbindungen $D_{10/4}$ und $D_{12/4}$

Tab.C2.2: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen $D_{10/4}$ und $D_{12/4}$.



| m | n | Verb. | T [°C] | ΔH [kJ/mol] | a_{squ} [nm] | f_R |
|----|---|------------|--------------------------------------|---------------------|----------------|-------|
| 10 | 4 | $D_{10/4}$ | cr 70 Col _{squ} /p4mm 94 | 7.76 4.80 | 2.43 | 0.52 |
| 12 | 4 | $D_{12/4}$ | g 13 Col _{squ} /p4mm 71 | 0.71 3.90 | 2.49 | 0.54 |

Es bestand das Ziel, die Moleküle so zu designen, dass eine Segregation der Alkyl- von den Semiperfluoralkylgruppen möglich sein sollte: Betrachtet man die Querschnittsfläche der Col_{squ} - und Col_{hex} -Phasen der T-förmigen Blockmoleküle, so kann man diese vereinfacht mit einer Parkettierung der Ebene beschreiben. Dabei bilden die segregierten Bereiche der Alkyl- bzw. Perfluoralkylketten (d.h. die Zylinderinnenräume) die Fläche der Parkettstücke, die aromatischen Segmente und polaren Kopfgruppen die Kanten respektive Ecken dieser Parkettstücke. Bei der hier untersuchten Substanzklasse sollte also bei Molekülen mit chemisch gleichen Substituenten (bei Vernachlässigung der Ecken und Kanten) eine einfarbige Fläche resultieren. Kombiniert man nun, wie in vorliegendem Fall, zwei chemisch inkompatible Segmente miteinander, so sollte bei Segregation beider Gruppen in diskrete

mikroseparierte Bereiche eine wie in Abbildung **C2.1b** schematisch gezeigte zweifarbige Parkettierung der Ebene möglich sein.

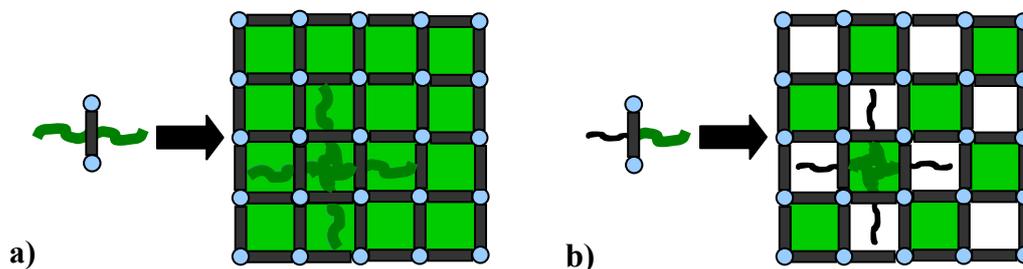


Abb. C2.1: Schematische Darstellung der Querschnittsfläche einer quadratisch kolumnaren Mesophase mit a) einfarbiger Parkettierung der Ebene durch chemisch gleiche Substituenten und b) zweifarbiger Parkettierung der Ebene durch chemisch inkompatible Segmente.

Will man nun solch ein schachbrettartiges Muster generieren, so kann man zunächst berechnen, welche Größe die Substituenten haben müssen, um den Raum in z.B. solch einer quadratisch kolumnaren Phase exakt auszufüllen. Dazu wurde auf das von IMMIRZI aufgestellte Inkrementsystem zurückgegriffen, welches eine hinreichend genaue Berechnung erlaubt. Die Kantenlänge der Zylinder entspricht der Länge der Moleküle ($L = 2.0\text{-}2.6\text{ nm}$) mit einer weitgehend gestreckten Konformation der Diolkopfgruppen (hier: 2.4 nm) und die Höhe einer Schicht wird mit 0.45 nm angenommen (durchschnittlicher Abstand der aromatischen Segmente, welche die Zylinderstruktur aufbauen). Damit lässt sich nun die erforderliche Größe der Substituenten berechnen. Bei den hier vorgestellten Molekülen $\mathbf{D}_{10/4}$ und $\mathbf{D}_{12/4}$ beträgt die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle ~ 2.5 .

Tab.C2.3: Volumina der Verbindungen $\mathbf{D}_{10/4}$ und $\mathbf{D}_{12/4}$

| Verbindung | $\mathbf{D}_{10/4}$ | $\mathbf{D}_{12/4}$ |
|--|---------------------|---------------------|
| $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | 1.08 | 1.13 |
| $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3] (a_{\text{squ}}^2 \cdot 0.45)$ | 2.66 | 2.79 |
| n_{Zelle} | 2.45 | 2.46 |

Die Verbindungen $\mathbf{D}_{10/4}$ und $\mathbf{D}_{12/4}$ tragen kleine Substituenten, sowohl was die Alkyl- als auch die Semiperfluoralkylketten betrifft. Das heißt, diese Moleküle sollten prinzipiell ein schachbrettartiges Muster ausbilden können, da die Substituenten (insbesondere der Verbindung $\mathbf{D}_{12/4}$) annähernd gleiche Volumina aufweisen.

Die experimentellen Befunde der Verbindung $\mathbf{D}_{12/4}$ sind ähnlich denen, welche für Verbindung $\mathbf{D}_{10/4}$ gefunden wurden. Die beobachtete Textur ist typisch für kolumnare Phasen. Neben den sphärolithischen Domänen findet man große pseudoisotropische Bereiche, die auf eine Uniaxialität der Mesophase deuten. Das zweidimensionale Röntgendiffraktogramm der Mesophase der Verbindung $\mathbf{D}_{12/4}$ zeigt Reflexe bei $2\theta = 3.60$ (10-Reflex), 5.12 (11), 7.22 (20)

und 10.25° (22), deren entsprechende d -Werte zu 2.45, 1.73, 1.22 und 0.86 nm bestimmt wurden. Da diese Reflexe im reziproken Verhältnis von $1:\sqrt{2}:2:2*\sqrt{2}$ stehen, ergibt sich daraus eine quadratische Anordnung mit dem in Abbildung **C2.2d** für diese Verbindungen aufgestellten Modell der Anordnung in der Mesophase.

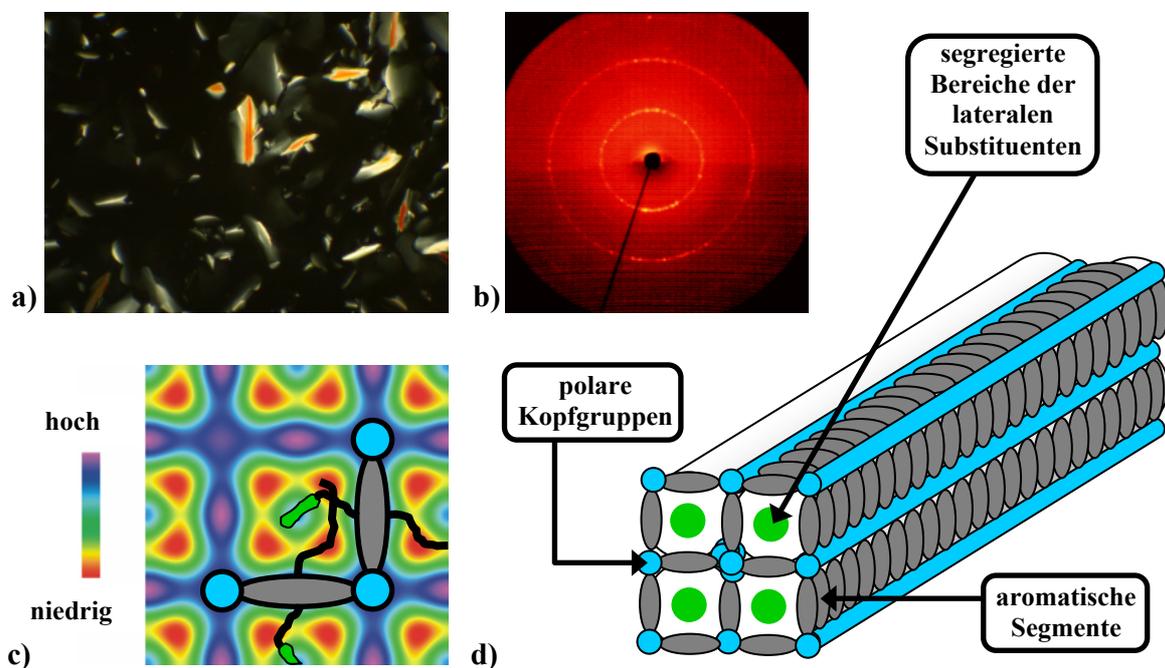


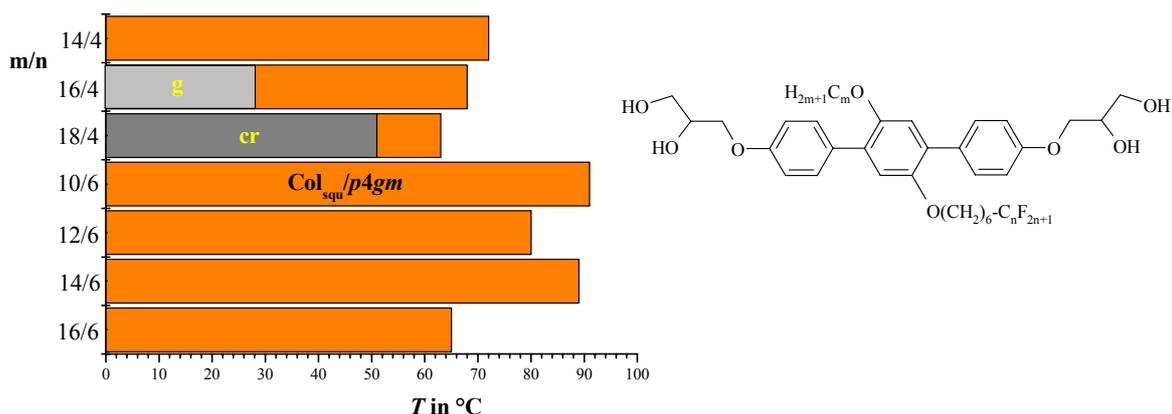
Abb. C2.2: a) Textur der Verbindung $D_{12/4}$ bei $T = 65^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Beugungsbild sowie c) rekonstruierte Elektronendichtekarte. d) Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase der Verbindungen $D_{10/4}$ und $D_{12/4}$.

Der Gitterparameter von ~ 2.4 nm ist in guter Korrelation mit der Moleküllänge. Jedoch zeigt dieser Parameter, dass in dieser Mesophase keine Schachbrettanordnung gebildet wird, d.h. die Separation der unterschiedlichen Substituenten in diskrete, räumlich voneinander getrennte Bereiche. Es ist aber aus der Elektronendichtekarte ersichtlich, dass der Mittelpunkt des Zylinderinneren eine höhere Elektronendichte aufweist als die Randbereiche des Zylinderinneren. Es findet also eine Segregation im Sinne einer von Blockcopolymeren bekannten *core-shell*-Morphologie *innerhalb* eines Zylinders statt.¹¹ In der Mitte des Zylinderinnenraumes konzentrieren sich die perfluorierten Segmente und diese Domäne ist umgeben von Bereichen der Alkylketten, die sich mit den Alkylspacern der semi-perfluorierten Ketten mischen. Diese Segregation *innerhalb* eines Zylinders stellt eine unerwartete Konkurrenz zu einer Segregation der chemisch unterschiedlichen Substituenten in unterschiedliche, räumlich voneinander getrennte Zylinder dar.

C2.2 Die Col_{squ}/p4gm –Phasen der Verbindungen D_{14-18/4} und D_{10-16/6}

Vergrößert man ausgehend von den vorher beschriebenen Verbindungen die beiden Substituenten, so erhält man die Verbindungen D_{14-18/4} und D_{10-16/6}, deren Mesophasen alle ein ähnliches Verhalten zeigen. Polarisationsmikroskopisch findet man die für optisch einachsige kolumnare Phasen typischen Texturen (sphärolithische Domänen sowie pseudoisotrope Bereiche).

Tab.C2.4: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen D_{14-18/4} und D_{10-16/6}.



| m | n | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a _{squ} [nm] | f _R |
|----|---|-------------------|--|-----------------------|----------------|
| 14 | 4 | D _{14/4} | cr <20 Col _{squ} /p4gm 72 is 4.01 | 6.01 | 0.56 |
| 16 | 4 | D _{16/4} | g 28 Col _{squ} /p4gm 68 is 0.73 3.74 | 6.05 | 0.58 |
| 18 | 4 | D _{18/4} | cr 51 Col _{squ} /p4gm 63 is 28.38 2.83 | 6.13 | 0.59 |
| 10 | 6 | D _{10/6} | cr <20 Col _{squ} /p4gm 91 is 3.75 | 6.0 | 0.55 |
| 12 | 6 | D _{12/6} | cr <20 Col _{squ} /p4gm 80 is 3.91 | 6.13 | 0.57 |
| 14 | 6 | D _{14/6} | cr <20 Col _{squ} /p4gm 89 is 4.27 | 6.13 | 0.59 |
| 16 | 6 | D _{16/6} | cr <20 Col _{squ} /p4gm 65 is 3.22 | 6.11 | 0.60 |

Bei einigen dieser Verbindungen zeigt sich eine Besonderheit. Die Domänen weisen beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit bei beginnendem Wachstum eine regulär achteckige Form auf. Dieses Phänomen lässt möglicherweise Rückschlüsse auf die gebildete Architektur zu. Die röntgenographischen Untersuchungen an teilorientierten Proben zeigen bei allen Verbindungen ein Bild von aufgrund der nur teilweisen Orientierung der Proben zunächst zueinander inkommensurabel erscheinenden Reflexen. Eine Indizierung ist jedoch möglich auf der Basis eines quadratischen Gitters. Legt man eine Anordnung zugrunde, die die Ebenengruppe p4gm aufweist, so lassen sich für die Mesophasen aller hier diskutierten

Verbindungen Gitterparameter von $a_{\text{squ}} = 6.0\text{-}6.13$ nm bestimmen. Die Größe dieser Parameter ist im Einklang mit einer Anordnung, die aus Zylindern mit pentagonaler Querschnittsfläche aufgebaut ist.

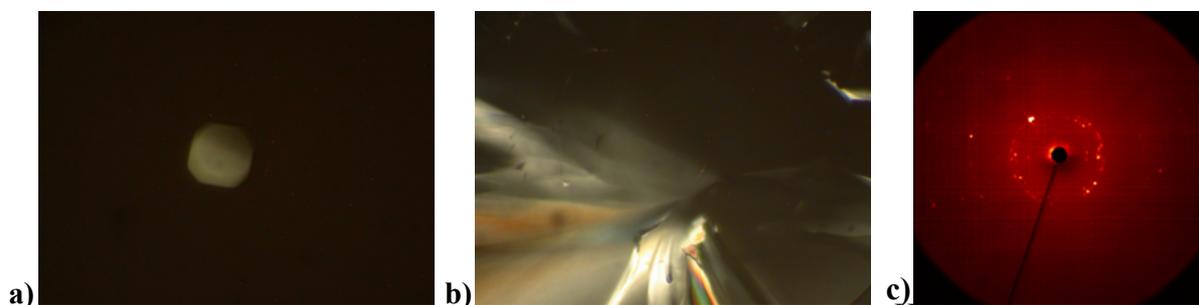


Abb. C2.3: a) Beginnendes Wachstum aus der isotropen Flüssigkeit aus Octagons und b) dieselbe Domäne vollständig ausgewachsen bei $T = 70.2$ °C (Vergrößerung 200fach) sowie c) das zweidimensionale Röntgenbeugungsbild einer teilorientierten Probe bei $T = 62$ °C der Verbindung $D_{14/4}$, repräsentativ für alle hier diskutierten Verbindungen.

Offenbar ist der Raumbedarf der lateralen Substituenten zu groß, um in einer Struktur mit quadratischer Querschnittsfläche der Zylinder den Raum auszufüllen (wie die Verbindungen $D_{10/4}$ und $D_{12/4}$ mit kleineren Substituenten) und gleichzeitig zu klein, um eine hexagonale Anordnung ausbilden zu können. Als Konsequenz daraus wird offenbar eine Anordnung bevorzugt, in denen Zylinder mit fünfeckiger Querschnittsfläche vorliegen, deren zur Verfügung stehende Zylinderinnenräume bezüglich des Raumbedarfs zwischen Zylindern mit viereckiger und sechseckiger Querschnittsfläche liegen. Legt man das per Inkrementmethode berechnete Molekülvolumen zugrunde, lässt sich die ungefähre Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle berechnen. Für alle Verbindungen findet man einen Wert von $\sim 13\text{-}14$ Molekülen pro Elementarzelle. Da für eine Struktur mit einwandigen Zylindern 10 Moleküle notwendig wären, handelt es sich hier um eine Struktur, in der die Zylinder im Mittel eine Wanddicke von $\sim 1.3\text{-}1.4$ Molekülen aufweisen.

Tab.C2.5: Volumina der Verbindungen $D_{14-18/4}$ und $D_{10-16/6}$

| Verb. | $D_{14/4}$ | $D_{16/4}$ | $D_{18/4}$ | $D_{10/6}$ | $D_{12/6}$ | $D_{14/6}$ | $D_{16/6}$ |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | 1.18 | 1.23 | 1.28 | 1.16 | 1.21 | 1.26 | 1.31 |
| $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3]$ | 16.25 | 16.47 | 16.80 | 16.20 | 16.91 | 16.91 | 16.82 |
| n_{Zelle} | 13.8 | 13.4 | 13.1 | 14.0 | 14.0 | 13.5 | 12.9 |

Aus diesen Daten lassen sich 2 Modelle für die Anordnung in der Mesophase entwickeln. Diese sind in Abbildung **C2.4** dargestellt. Man erkennt, dass hier die Struktur aus Zylindern mit fünfeckiger Querschnittsfläche in solch einer Weise aufgebaut ist, dass daraus ein quadratisches Gitter resultiert. Dabei sind prinzipiell zwei Anordnungen denkbar. In beiden

Modellen erkennt man eine Anordnung von fünfeckigen Zylindern. Der Unterschied besteht lediglich in der unterschiedlichen Deformationsrichtung der Zylinder. Betrachtet man bei beiden Modellen je ein auf der Kante stehendes Pentagon, so ist es im Falle des links gezeigten Modells gestaucht und im rechten Modell gestreckt in Bezug auf ein reguläres Pentagon.

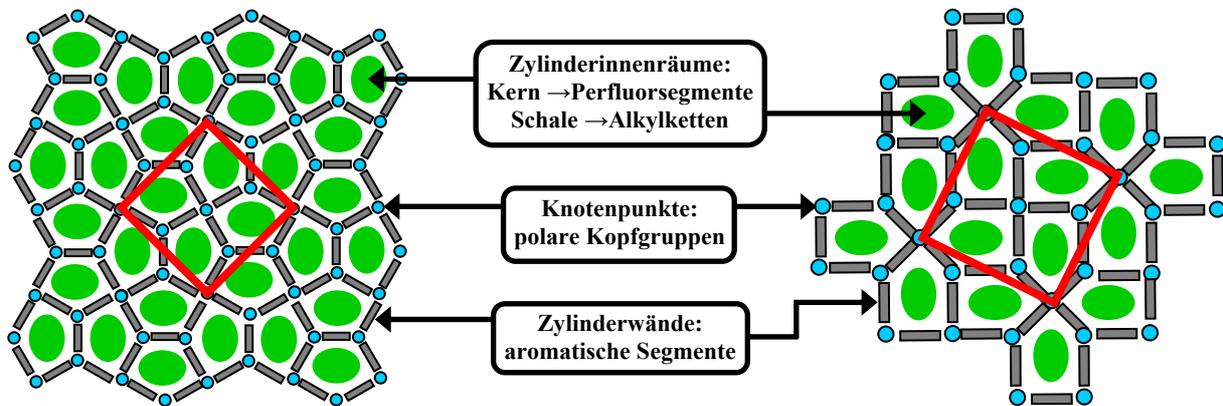


Abb. C2.4: Mögliche Anordnung der Moleküle in der Mesophase der Verbindungen $D_{14-18/4}$ und $D_{10-16/6}$. Die quadratischen Elementarmaschen sind rot hervorgehoben.

Im links gezeigten Modell weisen die Zylinder eine Form auf, die weniger stark von der eines regulären Fünfecks abweicht als im alternativen Modell. Diese Architektur sollte energetisch stärker begünstigt sein als das rechts gezeigte Modell, in dem die Zylinder sehr stark deformiert sind (jedes Fünfeck weist 3 Innenwinkel von 90° auf). Zudem wurde bei anderen T-förmigen ternären Amphiphilen mit p-Terphenyleinheiten (faciale Amphiphile) bisher nur die links dargestellte Architektur gefunden.²⁷ Als Analogieschluß ließe sich daraus ableiten, dass auch im hier diskutierten Fall die Moleküle dieselbe Anordnung bevorzugen sollten. Andererseits ist anzumerken, dass das polarisationsmikroskopisch beobachtete Wachstum aus regulär achteckig geformten Domänen eher für eine Anordnung wie im in Abbildung C2.6 rechts gezeigten Modell spricht.

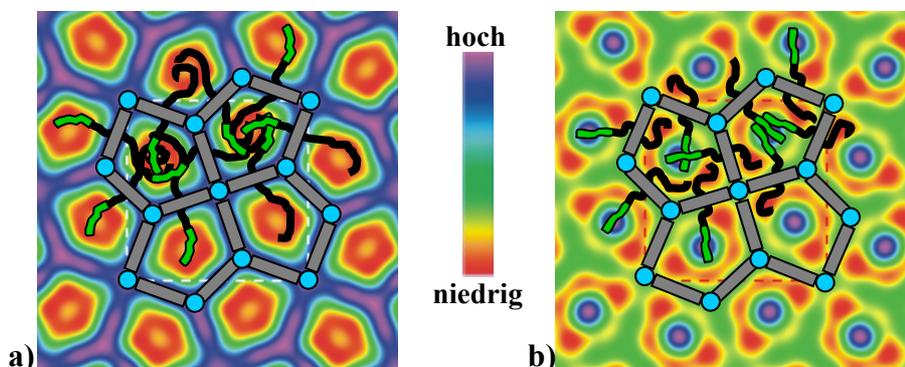
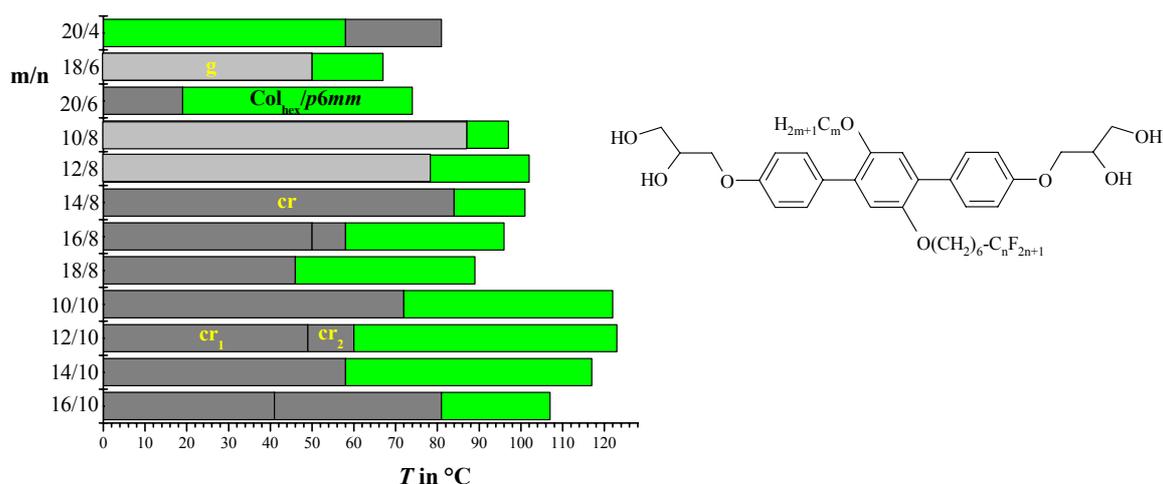


Abb.C2.5: Rekonstruierte Elektronendichtekarten der Mesophasen der Verbindungen a) $D_{18/4}$ und b) $D_{10/6}$.

Beide hier abgebildeten Anordnungen sollten möglich sein, jedoch ist die exakte Struktur nicht aus dem gefundenen Gitterparameter allein ermittelbar. Hierzu sind Elektronendichterechnungen mit Synchrotron-Daten erforderlich. Aus diesen Daten konnten für die Mesophasen der Verbindungen $D_{18/4}$ und $D_{10/6}$ Elektronendichtekarten erhalten werden (Abb. **C2.5**). Aus beiden ist ersichtlich, dass die Organisation in den Mesophasen der hier diskutierten Verbindungen dem im in der Abbildung **C2.4** links gezeigten Modell entspricht. Wie aus der Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung $D_{10/6}$ (Abb. **C2.5b**) ersichtlich, findet auch hier eine Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie statt: Die perfluorierten Segmente konzentrieren sich in der Mitte und sind umgeben von einem Kontinuum der Alkylspacer, die sich mit den Alkylsubstituenten mischen. In der Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung $D_{18/4}$, die einen wesentlich größeren Alkylsubstituenten und ein kleineres perfluoriertes Segment trägt als Verbindung $D_{10/6}$ ist auch der Elektronendichtekontrast verschieden. Es erfolgt offenbar keine intrakolumnare Segregation.⁸² Es bleibt festzuhalten, dass im Falle der hier diskutierten Verbindungen die Ausbildung von Zylinderstrukturen erfolgt, in denen die Zylinder eine verzerrt pentagonale Querschnittsfläche aufweisen, da der Raumbedarf der lateralen Substituenten offenbar zu groß ist um Zylinder mit viereckiger Querschnittsfläche auszubilden und zu klein, um eine hexagonale Architektur zu formen. In diesen Col_{squ} -Phasen mit der Ebenengruppe *p4gm* findet im Falle der Mesophasen der Verbindungen $D_{10-16/6}$ wieder eine intrakolumnare Segregation statt, in der sich die perfluorierten Segmente in der Mitte der Zylinder konzentrieren und von einem Kontinuum umgeben sind, das durch Mischung der Alkylspacer mit den Alkylketten gebildet wird. Bei kürzeren Ketten (Verbindungen $D_{14-18/4}$) wird keine intrakolumnare Segregation gefunden.⁸³ Dabei ist für die Mesophasen der Verbindungen mit kleinem Perfluorsegment ($D_{14-18/4}$) eine Elektronendichteverteilung wie in Abbildung **C2.5a** gezeigt anzunehmen und für die Mesophasen der Verbindungen mit größerem Perfluorsegment ($D_{10-16/6}$) eine Verteilung im Sinne der Abbildung **C2.5b**.

C2.3 Die $Col_{hex}/p6mm$ –Phasen der Verbindungen $D_{20/4}$, $D_{18-20/6}$, $D_{10-18/8}$ und $D_{10-16/10}$

Bei weiterer Vergrößerung der Alkyl- und insbesondere der perfluorierten Segmente wird wiederum eine Mesophase mit zweidimensionalem Gitter aus regulären Polyedern gebildet: Die hexagonal kolumnare Phase mit der Ebenengruppe *p6mm*. Diese Anordnung wurde für die Mesophase der Verbindungen $D_{20/4}$, $D_{18-20/6}$, $D_{10-18/8}$ und $D_{10-16/10}$ gefunden. Vergleicht man die in Tabelle **C2.6** zusammengestellten Verbindungen $D_{m/n}$, so ist eine zunehmende Mesophasenstabilität mit zunehmender Größe des perfluorierten Segmentes zu beobachten. Auch findet man eine größere Mesophasenbreite bei größeren Perfluorsegmenten. Dies ist tendenziell auch für die Alkylsubstituenten zu erkennen, jedoch finden sich hier Ausnahmen von dieser Abfolge. Bei allen Verbindungen wurden polarisationsmikroskopisch Texturen beobachtet, die typische Charakteristika einer optisch einachsigen kolumnaren Mesophase aufweisen (sphärolithische Domänen und große pseudoisotrope Bereiche).

Tab.C2.6: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen $D_{20/4}$, $D_{18-20/6}$, $D_{10-18/8}$ und $D_{10-16/10}$ 

| m | n | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a _{hex} [nm] | f _R |
|----|----|--------------------------|--|-----------------------|----------------|
| 20 | 4 | D_{20/4} | cr 81 (Col _{hex} /p6mm 58) is 48.06 3.49 | 3.90 | 0.61 |
| 18 | 6 | D_{18/6} | g 50 Col _{hex} /p6mm 67 is 0.24 3.46 | 3.85 | 0.62 |
| 20 | 6 | D_{20/6} | cr 19 Col _{hex} /p6mm 74 is 4.93 4.38 | 3.83 | 0.63 |
| 10 | 8 | D_{10/8} | g 87 Col _{hex} /p6mm 97 is 0.59 2.23 | 3.84 | 0.58 |
| 12 | 8 | D_{12/8} | g 78 Col _{hex} /p6mm 102 is 0.38 3.49 | 3.94 | 0.59 |
| 14 | 8 | D_{14/8} | g 49 Col _{hex} /p6mm 102 is 0.97 4.20 | 3.88 | 0.61 |
| 16 | 8 | D_{16/8} | cr ₁ 50 cr ₂ 58 Col _{hex} /p6mm 96 is 3.59 3.06 3.39 | 3.92 | 0.62 |
| 18 | 8 | D_{18/8} | cr 46 Col _{hex} /p6mm 89 is 27.15 3.65 | 3.96 | 0.64 |
| 10 | 10 | D_{10/10} | cr 72 Col _{hex} /p6mm 122 is 2.24 1.95 | 3.97 | 0.60 |
| 12 | 10 | D_{12/10} | cr ₁ 49 cr ₂ 61 Col _{hex} /p6mm 123 is 9.10 7.45 2.29 | 4.10 | 0.62 |
| 14 | 10 | D_{14/10} | cr 58 Col _{hex} /p6mm 117 is 6.01 1.99 | 3.98 | 0.63 |
| 16 | 10 | D_{16/10} | cr ₁ 41 cr ₂ 82 Col _{hex} /p6mm 108 is 10.77 2.66 1.91 | 4.15 | 0.64 |

Für alle Verbindungen findet man in Röntgenbeugungsexperimenten Reflexe im reziproken Verhältnis von $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$, was in Übereinstimmung mit einer Struktur mit hexagonalen Gitter ist. Dabei lässt sich der Gitterparameter für alle Verbindungen zwischen Werten von $a_{\text{hex}} = 3.83$ nm für Verbindung $D_{20/6}$ bis $a_{\text{hex}} = 4.15$ nm für Verbindung $D_{16/10}$ bestimmen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit einer Moleküllänge von 2.3-2.4 nm, welche in einer hexagonalen Zylinderphase nach der Gleichung $a_{\text{hex}} = L_{\text{Mol}} \cdot \sqrt{3}$ im Zusammenhang stehen. Die Abbildung **C2.6** zeigt neben einem Texturbild der Verbindung $D_{20/4}$, in dem ein Wachstum aus regulär hexagonal geformten Domänen zu erkennen ist und nur für diese

Verbindung beobachtet werden konnte, als repräsentatives Beispiel eine typische Textur und ein typisches Röntgenbeugungsmuster der $Col_{hex}/p6mm$ -Phase.

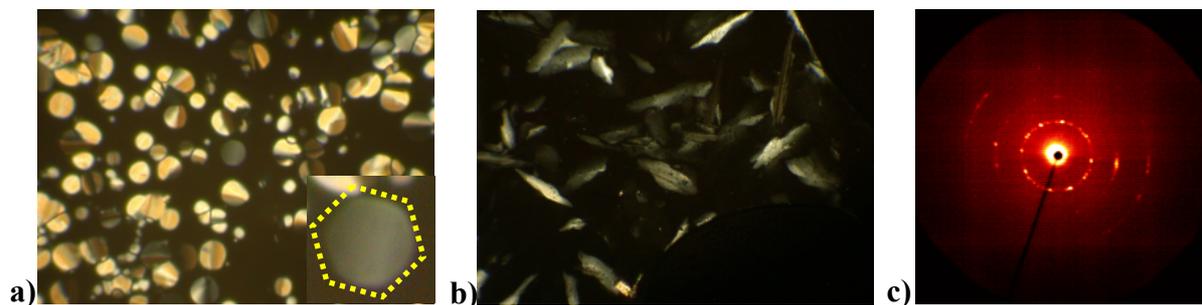


Abb. C2.6: a) Wachstum der Mesophase von $D_{20/4}$ bei $T = 55.3$ °C (Vergrößerung 400fach) und stark vergrößerter Ausschnitt einer regulär hexagonal geformten Domäne. b) Textur der Mesophase der Verbindung $D_{12/10}$ bei $T = 110$ °C (Vergrößerung 100fach) und c) Kleinwinkelbeugungsmuster einer teilorientierten Probe bei $T = 94.5$ °C als repräsentatives Beispiel aller hier diskutierten Verbindungen.

Aus der mithilfe von Synchrotrondaten rekonstruierten Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung $D_{12/10}$ (Abbildung [C2.7b](#)) ist ersichtlich, dass in dieser Mesophase die lateralen Substituenten zwar von den aromatischen Segmenten und den polaren Gruppen separieren, nicht jedoch in verschiedene Zylinder voneinander. Es ist deutlich zu erkennen, dass hier, wie schon in den vorher diskutierten Zylinderphasen mit quadratischem Gitter, eine Segregation der chemisch inkompatiblen Substituenten *innerhalb* der Zylinder erfolgt.

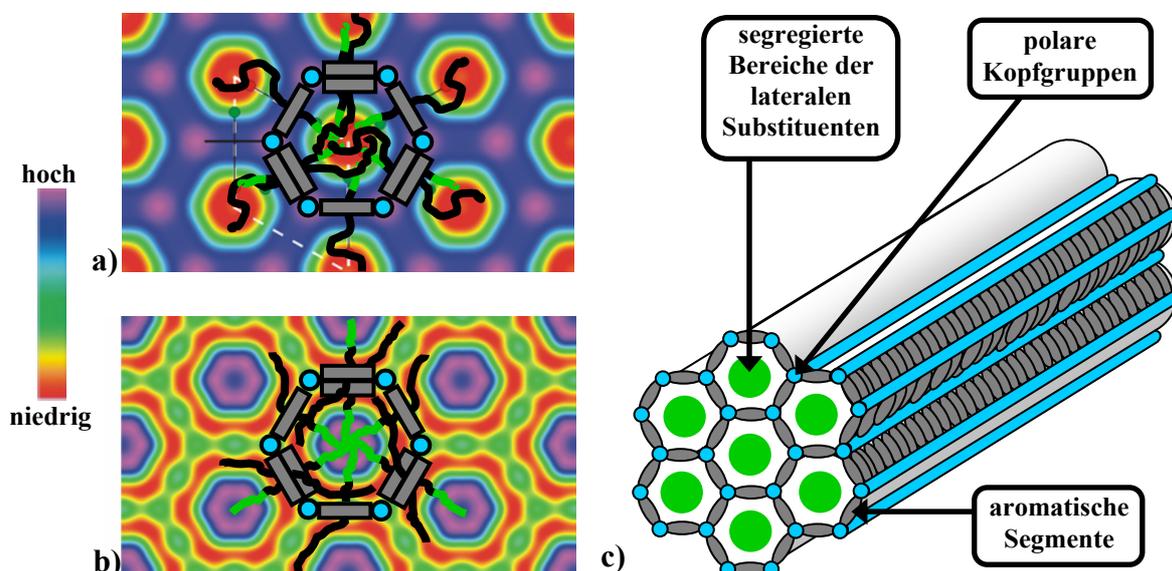


Abb. C2.7: Rekonstruierte Elektronendichtekarten der Mesophasen der Verbindungen $D_{20/4}$ (a) und $D_{12/10}$ (b) sowie Modell der Anordnung in der hexagonal kolumnaren Phase (c).

Betrachtet man die in Abbildung [C2.7b](#) gezeigte Elektronendichtekarte im Detail, so erkennt man im Wesentlichen 3 Bereiche signifikant unterschiedlicher Elektronendichte. Unter der Annahme, dass der Bereich hoher Elektronendichte (violett) den Aufenthaltsraum der perfluorierten Segmente widerspiegelt, der Bereich niedriger Elektronendichte (rot) den der

Alkylspacer und Alkylketten und der Bereich mittlerer Elektronendichte (grün) den Aufenthaltsraum der aromatischen Segmente und der polaren Kopfgruppen, so lassen sich die Moleküle wie in oben gezeigter Weise anordnen. Im Inneren der Zylinder befinden sich die Domänen der segregierten perfluorierten Segmente, welche von einem Kontinuum der Alkylgruppen umgeben sind. Die Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung **D_{20/4}** (Abb. **C2.7a**) zeigt, dass hier keine intrakolumnare Segregation vorliegt. Wie schon bei der Mesophase der Verbindung **D_{18/4}**, die eine kolumnare Phase ausbildet, in denen die Zylinder eine pentagonale Querschnittsfläche aufweisen, ist das perfluorierte Segment offenbar zu klein, um segregieren zu können. Die Substituenten liegen in den Zylindern vollständig gemischt vor.

Tab.C2.7: Volumina der Verbindungen **D_{20/4}**, **D_{18-20/6}**, **D_{10-18/8}** und **D_{10-16/10}**

| Verb. | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] ($a_{\text{hex}}^2 * \sin 60 * 0.45$) | n_{Zelle} |
|--------------------------|--|--|--------------------|
| D_{20/4} | 1.33 | 5.93 | 4.45 |
| D_{18/6} | 1.35 | 5.78 | 4.26 |
| D_{20/6} | 1.40 | 5.72 | 4.07 |
| D_{10/8} | 1.23 | 5.75 | 4.67 |
| D_{12/8} | 1.28 | 6.05 | 4.73 |
| D_{14/8} | 1.33 | 5.87 | 4.41 |
| D_{16/8} | 1.38 | 5.99 | 4.34 |
| D_{18/8} | 1.43 | 6.11 | 4.28 |
| D_{10/10} | 1.30 | 6.14 | 4.71 |
| D_{12/10} | 1.35 | 6.36 | 4.70 |
| D_{14/10} | 1.40 | 6.17 | 4.40 |
| D_{16/10} | 1.45 | 6.71 | 4.62 |

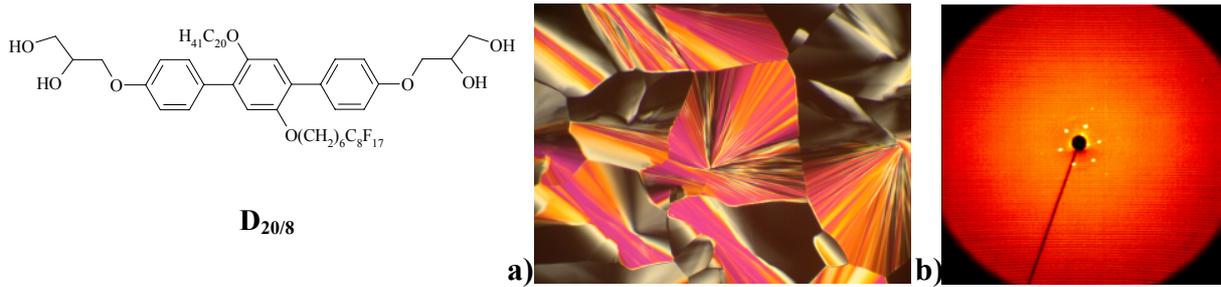
Im Falle der hier diskutierten hexagonalen Anordnung lässt sich für alle Verbindungen die Anzahl der Moleküle im Mittel zu 4.5 pro Elementarzelle berechnen. So ergibt sich für die hier diskutierten Verbindungen die Dicke der Zylinderwand im Durchschnitt zu 1.5 Molekülen. Die Alkylsubstituenten dieser zusätzlichen Moleküle mischen sich mit den (Alkyl-)Spacereinheiten und füllen den Raum zwischen der Domäne der perfluorierten Segmente und der Zylinderwand. Es findet also eine Segregation aller inkompatibler Molekülteile voneinander statt (mit Ausnahme der Verbindung **D_{20/4}**), jedoch nicht in der gewünschten Weise. Diese gefundene *core-shell*-Anordnung stellt eine konkurrierende, offenbar energetisch günstigere Möglichkeit der Segregation dar im Vergleich zu einer Segregation der chemisch inkompatiblen Substituenten in *verschiedene* Zylinder. Anzumerken bleibt dabei, dass eine vollständige Segregation *aller* Molekülteile in einer hexagonalen Anordnung nur wie in der beschriebenen *core-shell*-Morphologie möglich ist. Eine *vollständige* Segregation der unterschiedlichen Substituenten in unterschiedliche Zylinder ist in einer hexagonalen Anordnung jedoch nicht möglich. Sollte also eine

Segregation im Sinne einer mehrfarbigen Parkettierung der Ebene erfolgen, kann es sich nur um eine mindestens dreifarbige Parkettierung handeln. Das heißt, dass auch immer gemischte Bereiche vorliegen müssen, in denen die inkompatiblen Substituenten nicht segregiert sind oder eine *core-shell*-Anordnung ausbilden. Hierin liegt möglicherweise auch der Grund, warum für eine große Anzahl von Verbindungen, deren Substituentengrößen z.T. stark voneinander variieren, diese hexagonale *core-shell*-Anordnung⁸⁴ gefunden wurde. In allen Fällen ist die aliphatische Spacereinheit relativ lang. Eine Raumauffüllung in den aliphatischen Schalen erfordert daher eine starke Faltung der Alkylspacer. Das Mischen der Alkylketten und Spacereinheiten ermöglicht eine effizientere Raumauffüllung in den aliphatischen Schalen und vermeidet das Frustrationsproblem einer Mehrfarbenparkettierung. Es erfolgt also ausschließlich eine Segregation *innerhalb* der Zylinder. Dies ermöglicht zudem eine vollständige Segregation *aller* Molekülteile voneinander in getrennte Mikrodomänen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass eine große Anzahl der synthetisierten Verbindungen die $Col_{hex}/p6mm$ -Phase ausbildet. Selbst eine große Veränderung des Raumbedarfs der lateralen Substituenten führt nicht zur Ausbildung einer anderen Architektur, was die große Flexibilität dieser Struktur belegt. Als Konsequenz daraus ist anzunehmen, dass bei Verkürzung der Spacereinheit eine Segregation der verschiedenen Substituenten in verschiedene Zylinder im Sinne einer Mehrfarbteilung einer Fläche möglich sein sollte. Wählt man eine kürzere Spacereinheit, so sollte den Alkylsubstituenten nicht ausreichend Platz zur Verfügung stehen, um sich mit Spacern mischen zu können und daher aus sterischen Gründen gezwungen wäre, in eine benachbarte, räumlich getrennte Domäne zu separieren. Eine weitere Möglichkeit, zu einer Mehrfarbteilung der Ebene zu gelangen, besteht darin, die Alkylsubstituenten soweit zu vergrößern, dass der von den Spacereinheiten zur Verfügung gestellte Raum zwischen (aromatischer) Zylinderwand und (perfluoriertem) Kern nicht mehr ausreichend ist, um die Alkylkette aufnehmen zu können und dadurch ebenfalls eine Segregation in räumlich voneinander getrennte Bereiche erzwungen wird.

C2.4 Die $Col_{hex}/p3m1$ -Phase der Verbindung $D_{20/8}$

Die Verbindung $D_{20/8}$, die eine sehr lange Alkylkette als einen der lateralen Substituenten trägt, zeigt polarisationsmikroskopisch das gleiche Erscheinungsbild wie die oben beschriebenen Verbindungen. Neben spärlichen Domänen finden sich pseudoisotrope Bereiche. Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Proben zeigen das hexagonale Gitter dieser Mesophase. Der Gitterparameter wurde zu $a_{hex} = 6.85$ nm bestimmt. Dieser, im Vergleich zu der im vorhergehenden Absatz vorgestellten hexagonalen Mesophase, gefundene Parameter ist außergewöhnlich groß. Er entspricht dem 3-fachen der Moleküllänge und deutet auf eine Architektur, in der die Alkyl- von den Semiperfluoralkylketten in verschiedene Zylinder separiert sind.



| Verb. | T [°C] | ΔH [kJ/mol] | a_{hex} [nm] | f_{R} | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} | | | |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|------|-------|------|
| D_{20/8} | cr ₁ 18 1.31 | cr ₂ 55 5.19 | Col _{hex} /p3m1 3.09 | 81 | is | 6.89 | 0.65 | 1.48 | 18.50 | 12.5 |

Abb. C2.8: a) Textur der Mesophase der Verbindung **D_{20/8}** bei $T = 78$ °C (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild einer orientierten Probe bei $T = 60$ °C sowie Umwandlungstemperaturen und Volumina.

Die experimentellen Befunde lassen auf eine Anordnung wie im in Abbildung **C2.9b** gezeigten Modell schließen, was durch die nach Beugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung erhaltene Elektronendichtekarte untermauert wird.

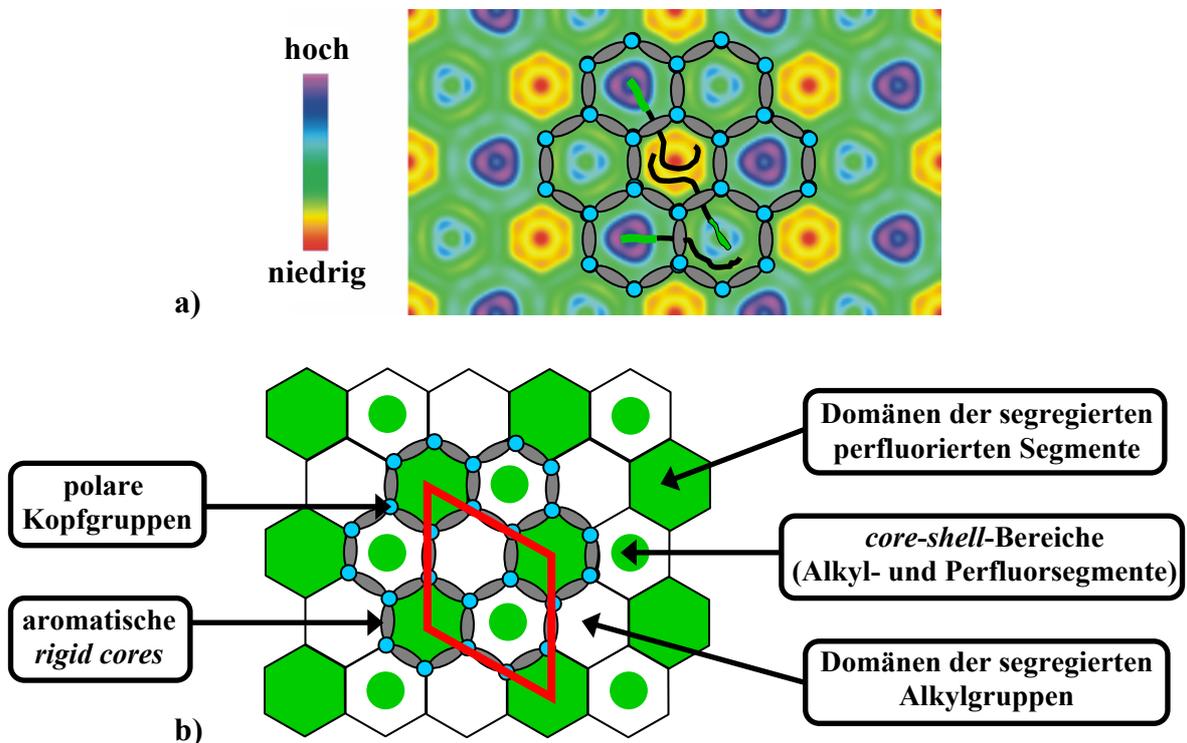
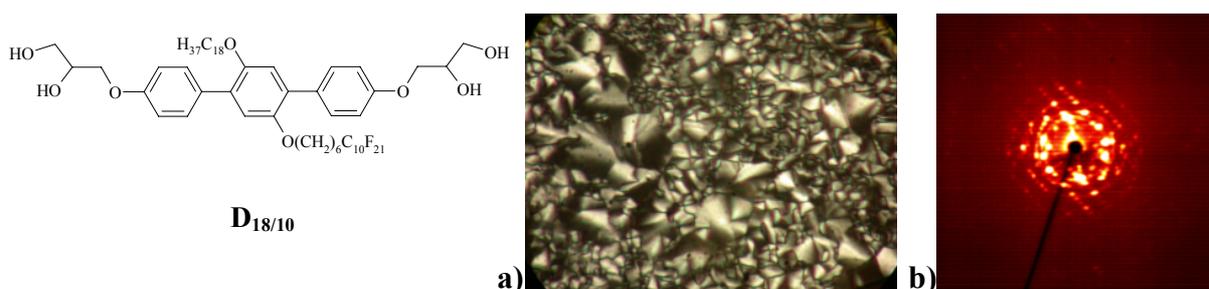


Abb. C2.9: a) Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung **D_{20/8}** und b) Modell der Organisation der Moleküle in der Col_{hex}/p3m1-Phase. Die Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

Diese Anordnung spiegelt den großen Gitterparameter wider. Diese hexagonal kolumnare Mesophase weist die Ebenengruppe $p3m1$ auf. Man erkennt, dass hier 3 verschieden farb-codierte Zylinder in solch einer Weise angeordnet sind, dass jeder Zylinder abwechselnd von Zylindern der anderen beiden Farben umgeben ist. Dies bedeutet, dass in dieser Mesophase eine echte Segregation aller 4 inkompatiblen Molekülteile stattfindet. In diesem Fall sind die beiden chemisch inkompatiblen Substituenten in verschiedene Zylinder segregiert.

Wie schon im letzten Absatz diskutiert, ist eine Separation aller Molekülteile solcher Tetrablockmoleküle in einer Zweifarbparkettierung der Ebene in einer hexagonalen Anordnung nicht möglich. Im in Abbildung **C2.9b** gezeigten Modell findet sich eine Lösung dieses Frustrationsproblems. In dieser Anordnung existieren diskrete Domänen, welche von den perfluorhaltigen Segmenten aufgefüllt sind, Domänen, in denen nur Alkylketten vorliegen, sowie gemischte Bereiche, in denen beide chemisch zueinander inkompatible laterale Substituenten zu finden sind. Die Verbindung **D_{20/8}** trägt eine sehr lange Alkylkette. Deren Raumbedarf ist offensichtlich zu groß, um sich mit den Spacereinheiten der semiperfluorierten Ketten in allen Zylindern mischen zu können und als Konsequenz dessen resultiert eine Separation der verschiedenen lateralen Gruppen in *verschiedene* Zylinder (*interkolumnar*).⁸⁵ Da aufgrund des Frustrationsproblems in einer hexagonalen Anordnung eine zweifarbige Parkettierung der Ebene nicht möglich ist, findet man neben reinen Perfluordomänen und reinen Alkyldomänen auch gemischte Bereiche, was eine dreifarbige Parkettierung ermöglicht. In diesen gemischten Bereichen sind die beiden unterschiedlichen Gruppen wahrscheinlich ebenfalls separiert, jedoch im Sinne einer *core-shell*-Anordnung.

C2.5 Die Col_{rec}-Phase der Verbindung **D_{18/10}**



| Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | Gitterparameter [nm] | f_R | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} |
|--------------------------|---|-------------------------|-------|--|--|--------------------|
| D_{18/10} | cr 62 Col _{rec} 92 is 38.0 2.64 | $a = 11.8, b = 28.6$ | 0.65 | 1.50 | 151.9 | 101 |

Abb. C2.10: a) Textur der Mesophase der Verbindung **D_{18/10}** bei $T = 80$ °C (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild einer orientierten Probe bei $T = 76$ °C sowie Umwandlungstemperaturen und Volumina.

Eine Besonderheit stellt die Verbindung **D_{18/10}** dar. Polarisationsmikroskopisch wurde eine Textur beobachtet, die typische Charakteristika einer kolumnaren Phase aufweist. Röntgen-

beugungsexperimente an orientierten Proben enthüllten ein sehr komplexes Beugungsmuster. Eine Indizierung ist möglich auf der Basis eines rechtwinkligen Gitters mit außergewöhnlich großen Parametern von $a = 11.8 \text{ nm}$ und $b = 28.6 \text{ nm}$. Dies bedeutet, dass sich in jeder Elementarzelle ~ 100 Moleküle befinden. Die großen Gitterparameter sind ein starker Hinweis auf eine Segregation der Alkyl- von den Semiperfluoralkylgruppen. Das in Abbildung **C2.11** gezeigte Modell ist nur eine von vielen Möglichkeiten.

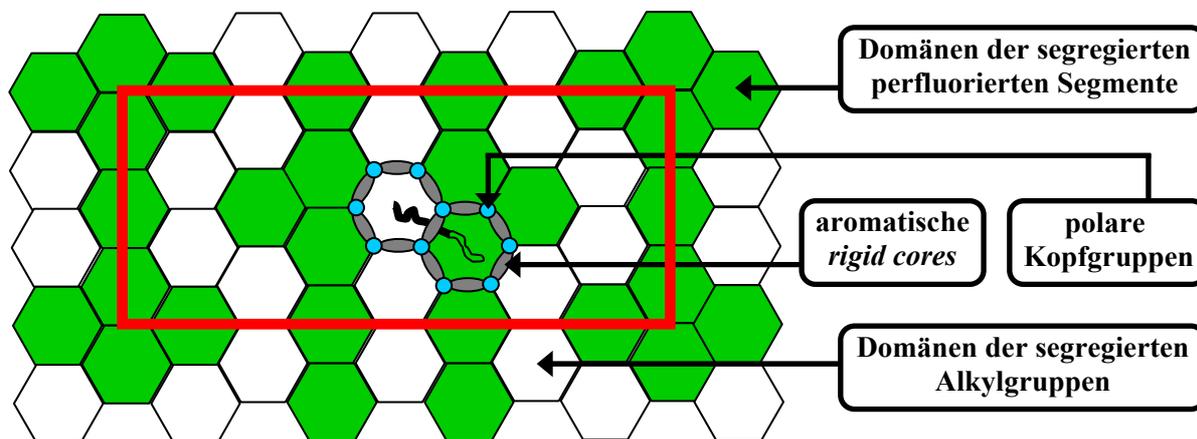


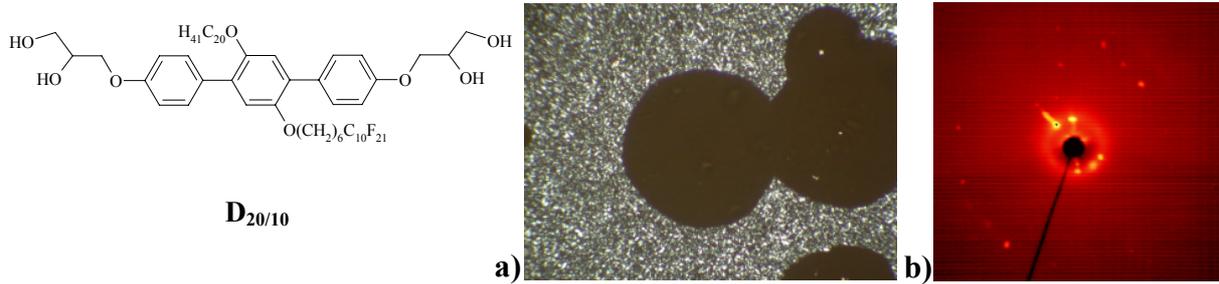
Abb. C2.11: Eine von vielen Möglichkeiten der Organisation der Moleküle in der Mesophase der Verbindung $D_{18/10}$. Die Elementarzelle ($a = 11.8 \text{ nm}$, $b = 28.6 \text{ nm}$) ist rot hervorgehoben.

Es zeigt eine Architektur, die aus Zylindern mit hexagonaler Querschnittsfläche aufgebaut ist und dabei das rechtwinklige Gitter berücksichtigt. In der Elementarzelle befinden sich 24 hexagonale Zylinder. Allerdings ist in dieser Anordnung zu erkennen, dass sich mehrfach gleichfarbige Bereiche berühren. Da aber an jedes Molekül ein Alkyl- als auch ein Semiperfluoralkylsubstituent geknüpft ist, müssen einige Bereiche zwangsläufig gemischt vorliegen. Es sind jedoch noch eine Vielzahl anderer Anordnungen denkbar. Zudem ist unbekannt, ob die Zylinder tatsächlich eine sechseckige Form aufweisen. So ist es, in Anbetracht der Größe der perfluorierten Einheit, denkbar, dass die Zylinder die Form von gestreckten Hexagons (wie in den Col_{rec} -Phasen der Verbindungen H_{F8} und H_{F10} , siehe Abschnitt **C5**) haben. Da weder die Zylinderform, noch der Grad der Segregation bekannt ist, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Aussage über die exakte Struktur dieser Mesophase gemacht werden. Die außergewöhnlich großen Gitterparameter sind jedoch ein Indiz für eine Zylinderstruktur, welche mit einer mehrfarbigen Parkettierung der Ebene beschrieben werden kann.

C2.6 Die $Cub_{\nu}/Im3m$ -Phase der Verbindung $D_{20/10}$

Eine weitere Vergrößerung des Alkylsubstituenten führt zur Verbindung $D_{20/10}$, die wieder eine andere Mesophase ausbildet. Polarisationsmikroskopisch beobachtet man eine optisch isotrope Mesophase, welche beim Heizvorgang lediglich eine schlagartige Erniedrigung der Viskosität am Klärpunkt ($T = 87 \text{ °C}$) zeigt und beim Abkühlen am Übergang zur Mesophase kurzzeitig die Ausbildung einer unspezifischen Textur, welche noch vor vollständiger

Ausbildung von einer optisch isotropen Textur verdrängt wird (siehe Abb. **C2.12a**) Dieses Verhalten ist typisch für kubische Mesophasen.⁸⁶



| Verb. | T [°C] | a_{cub} [nm] | f_R | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} | |
|--------------------------|--------------|---|-------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----|
| D_{20/10} | g 37 1.75 | Cub _v /Im3m 87 is 2.92 | 9.19 | 0.66 | 1.55 | 776.2 | 500 |

Abb. C2.12: a) Textur der Mesophase der Verbindung **D_{20/10}** bei $T = 85^\circ\text{C}$ nach Abkühlen aus der isotropen Schmelze am Übergang isotrop flüssig \rightarrow kubisch (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild einer teilorientierten Probe bei $T = 67^\circ\text{C}$ sowie Umwandlungstemperaturen und Volumina.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt ebenfalls ein für kubische Mesophasen typisches Bild von auf den ersten Blick willkürlich zueinander angeordneten Reflexen. Legt man die Abfolge der Mesophasen der einzelnen Verbindungen zugrunde, so findet man bei den Vertretern mit den längsten Alkylsubstituenten einen Übergang von einer kolumnaren Anordnung (Verbindung **D_{20/8}**) über eine kubische Mesophase (Verbindung **D_{20/10}**) zu einer (später diskutierten) Schichtstruktur (Verbindung **D_{20/12}**). Diese Phasensequenz wurde auch für klassische Amphiphile gefunden.

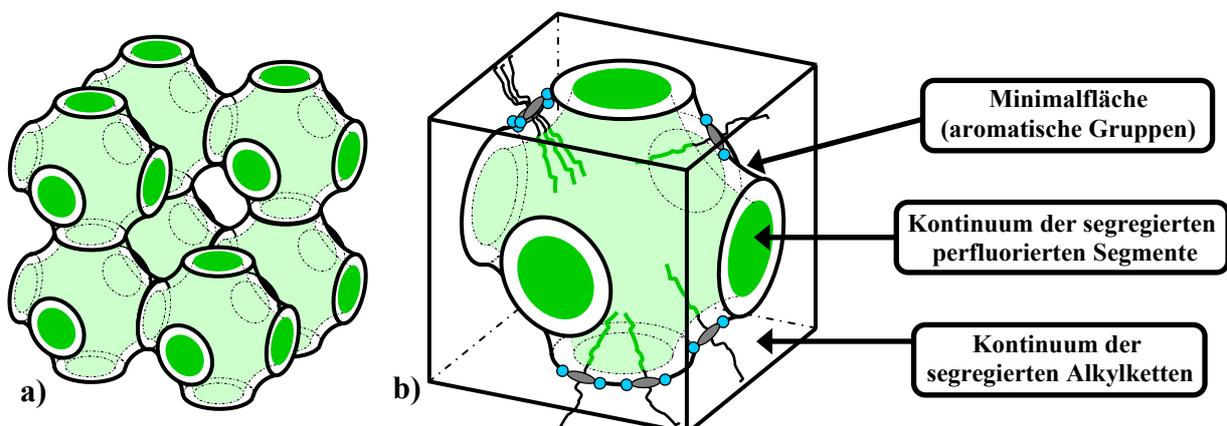
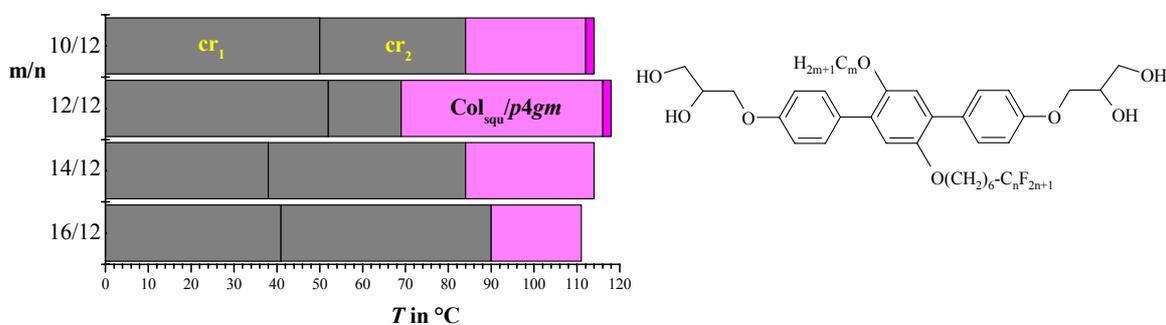


Abb.C2.13: a) Modell der Organisation der Moleküle in der kubischen Mesophase der Verbindung **D_{20/10}**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das Kontinuum der perfluorierten Segmente (grün) eingezeichnet. Die Zwischenräume stellen das Kontinuum der Alkylketten dar. b) Detaillierte Darstellung einer Elementarzelle.

Der Analogieschluß deutet also für die kubische Mesophase auf eine bikontinuierliche Architektur hin. Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung zeigten, dass es sich hier um eine kubische Struktur mit der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ handelt.^{87, 88} Der große Gitterparameter ($a_{\text{cub}} = 9.2 \text{ nm}$) lässt auf eine dreidimensionale Anordnung schließen, in der die Substituenten wie im in Abbildung **C2.13** gezeigten Modell in verschiedene Subräume separiert sind. In dieser Architektur sind die Moleküle derart angeordnet, dass die beiden chemisch inkompatiblen Substituenten zwei unendliche, miteinander verwobene Kontinua ausbilden. Dabei weisen die Kontinua an den Knotenpunkten eine sechsfache Verzweigung auf. Die Grenzfläche zwischen beiden Kontinua, die sogenannte Minimalfläche⁸⁹, ist von den aromatischen Segmenten besetzt. Hier findet also ebenfalls eine Segregation der chemisch verschiedenen Substituenten in unterschiedliche Subräume statt. Die beiden Substituenten sind ausreichend groß, um in Mikrodomänen separieren zu können (für alle benachbarten Verbindungen (siehe Tabelle **C2.1**) findet man Mesophasen, in denen dies der Fall ist). Der Raumbedarf der lateralen Gruppen ist aber hier offenbar zu groß, als das eine der in den vorherigen Abschnitten diskutierten Zylinderstrukturen ausgebildet werden könnte. Es erfolgt, ausgehend von einer Zylinderstruktur mit zweidimensionalem Gitter, eine Deformation derart, dass eine Struktur mit dreidimensionalem Gitter resultiert.

C2.7 Die $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phasen der Verbindungen $\text{D}_{10-16/12}$

Tab.C2.8: Die Umwandlungstemperaturen der Mesophasen der Verbindungen $\text{D}_{10-16/12}$



| m | n | Verb. | T [°C] | | ΔH [kJ/mol] | | a_{squ} [nm] | f_{R} |
|----|----|--------------------|------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------|
| 10 | 12 | $\text{D}_{10/12}$ | cr_1 50 | cr_2 84 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 112 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 114 | 9.37 | 0.62 |
| | | | 13.84 | 2.33 | 2.44 | 0.42 | | |
| 12 | 12 | $\text{D}_{12/12}$ | cr_1 52 | cr_2 69 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 116 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 118 | 9.66 | 0.64 |
| | | | 3.47 | 3.66 | 2.33 | 0.64 | | |
| 14 | 12 | $\text{D}_{14/12}$ | cr_1 38 | cr_2 84 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 114 | is | 9.51 | 0.65 |
| | | | 5.35 | 15.30 | 2.65 | | | |
| 16 | 12 | $\text{D}_{16/12}$ | cr_1 41 | cr_2 90 | $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ 111 | is | 9.83 | 0.66 |
| | | | 1.18 | 16.70 | 2.22 | | | |

Die Verbindungen $\text{D}_{10-16/12}$ mit dem größten perfluorierten Segment ($\text{C}_{12}\text{F}_{25}$) bilden Mesophasen aus, die zueinander einige Ähnlichkeiten aufweisen. Die Mesophasen dieser

Verbindungen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop Texturen mit Charakteristika kolumnarer Phasen. So zeigt die Verbindung $D_{10/12}$ beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zunächst eine sehr schwach doppelbrechende Textur, die bei Erreichen der Umwandlungstemperatur signifikant stärker doppelbrechend wird. Der Habitus der Domänen verändert sich jedoch nicht. Auch spiegelt sich die Änderung der Doppelbrechung nicht in einer Veränderung des Röntgendiffraktogramms wider. Ein exakt gleiches Verhalten zeigt die Mesophase der Verbindung $D_{12/12}$. Anzumerken ist, dass der Mesophasenbereich, in denen die schwache Doppelbrechung auftritt, recht schmal ist (2K) und der Übergang zur isotropen Flüssigkeit differentialkalorimetrisch nur bei kleinen Heiz- und Kühlraten erfasst werden kann, da bei schnellen Heizraten der nur 2K darunterliegende große Umwandlungspeak den sehr viel kleineren Klärpunkt-Peak überlagert. Die Untersuchungen an orientierten Proben mittels Röntgenstrahlung enthüllten ein komplexes Bild von Reflexen, die auf den ersten Blick sich auf zueinander inkommensurablen Lagen befinden. Eine genauere Analyse zeigte, dass bei den Mesophasen der vier hier diskutierten Verbindungen $D_{10-16/12}$ die gefundenen Reflexe in einem Verhältnis stehen, das auf ein quadratisches Gitter schließen lässt. Anzumerken ist, dass sich bei den Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{12/12}$ am Phasenübergang das röntgenographische Bild nicht ändert. Es kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden, inwiefern sich die Hoch- und Tieftemperaturphasen der Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{12/12}$ voneinander unterscheiden. Lediglich eine signifikante Änderung der Doppelbrechung ist eindeutig dokumentierbar.

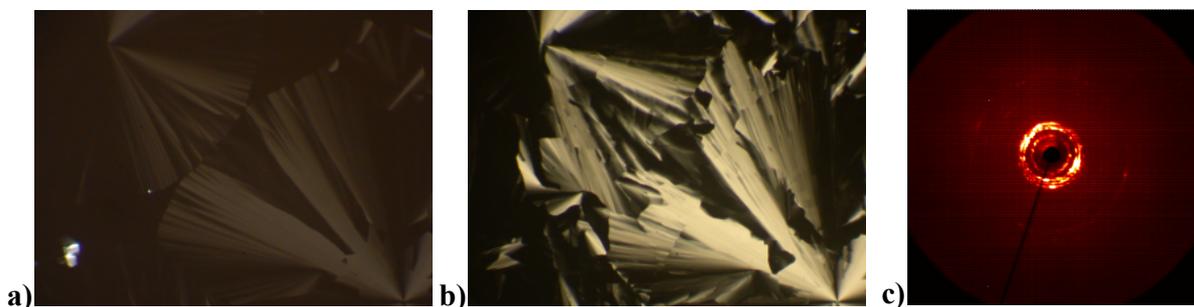


Abb. C2.14: Textur der Mesophasen der Verbindung $D_{10/12}$ bei a) $T = 113.8\text{ °C}$ und b) $T = 112.0\text{ °C}$ (Vergrößerung 100fach). Gleiches Verhalten wurde für die Mesophasen der Verbindung $D_{12/12}$ beobachtet. c) Zweidimensionales Röntgenbeugungsbild einer teilorientierten Probe der Verbindung $D_{10/12}$ bei $T = 113\text{ °C}$, repräsentativ für die Verbindungen $D_{10-16/12}$.

Auffällig ist, dass die Mesophasen der Verbindungen $D_{10-16/12}$ ein ähnliches Röntgendiffraktogramm aufzeigen. Abbildung **C2.14c** zeigt repräsentativ das zweidimensionale Beugungsbild der Mesophase der Verbindung $D_{10/12}$.

Für die Mesophasen der Verbindungen $D_{14/12}$ und $D_{16/12}$ sind polarisationsmikroskopisch Ähnlichkeiten zu den beiden Derivaten mit kürzerem Alkylsegment zu beobachten. So zeigt die Mesophase der Verbindung $D_{14/12}$ eine stärker doppelbrechende Textur und die Mesophase der Verbindung $D_{16/12}$ eine schwach doppelbrechende Textur, beide mit Charakteristika kolumnarer Phasen, die vom Bild dem der Mesophasen der Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{12/12}$ gleichen.

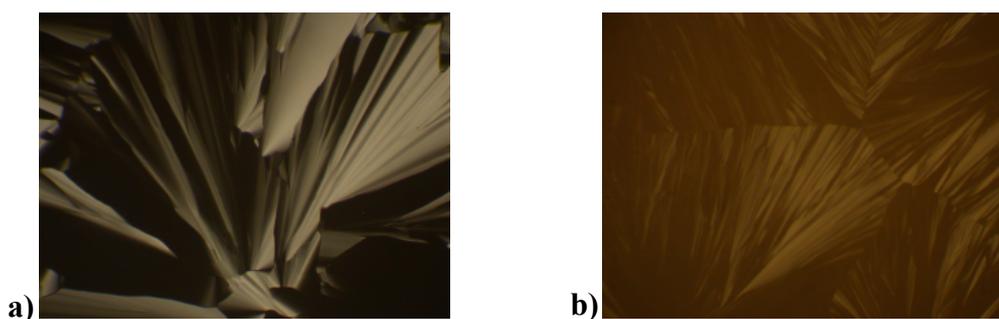


Abb. C2.15: Textur der Mesophase der Verbindung a) $D_{14/12}$ bei $T = 113.8\text{ °C}$ und b) $D_{16/12}$ bei $T = 110\text{ °C}$ (Vergrößerung 100fach).

Zum Vergleich sind in Tabelle **C2.9** die röntgenographischen Daten der Mesophasen aller vier Verbindungen gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, dass hier einige Gemeinsamkeiten existieren. Es ist also möglich, dass bei allen Verbindungen der gleiche Phasentyp vorliegt. Die Mesophasen der Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{16/12}$ wurden zusätzlich durch Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, dass es sich in beiden Fällen um eine quadratisch kolumnare Phase mit der Ebenengruppe $p4gm$ handelt.

Tab. C2.9: Vergleich der röntgenografischen Daten. Ähnliche Reflexlagen sind grau untermalt.

| Verb. | $D_{10/12}$ | $D_{12/12}$ | $D_{14/12}$ | $D_{16/12}$ |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $2\theta\text{ [°]}$ ($d\text{ [nm]}$) | | | 0.929 (9.51) | |
| | 1.374 (6.430) | 1.374 (6.432) | 1.325 (6.664) | 1.310 (6.745) |
| | | | | 1.787 (4.944) |
| | 1.923 (4.594) | 1.908 (4.630) | 1.869 (4.727) | 1.916 (4.611) |
| | 2.148 (4.115) | 2.131 (4.147) | 2.057 (4.296) | 2.035 (4.342) |
| | ~2.43 (3.63) | | | |
| | 2.692 (3.282) | 2.672 (3.306) | 2.639 (3.348) | |
| | | | 2.888 (3.059) | |
| | 5.596 (1.579) | 5.565 (1.588) | 5.530 (1.598) | |

Für die Mesophasen der Verbindungen $D_{10-16/12}$ wird daher das in Abbildung **C2.16** gezeigte Modell vorgeschlagen. In dieser Anordnung findet man Zylinder mit viereckiger als auch achteckiger Querschnittsfläche. Diese Anordnung ergibt sich aus der Überlegung, dass zum einen der Raumbedarf des perfluorierten Segmentes zu groß ist, um Zylinder mit regulär sechseckiger Form ausbilden zu können und zudem die Reflexlagen des Röntgenbeugungsmusters nicht mit denen eines hexagonalen Gitters übereinstimmen. Auch alle anderen möglichen Zylinderformen, die bei den in diesem Kapitel abgehandelten quadratisch kolumnaren Mesophasen ausgebildet werden (bei Verbindungen mit wesentlich kürzeren Substituenten) sind nicht in Übereinstimmung mit dem großen Gitterparameter zu bringen. Lediglich eine schachbrettartige Anordnung, in der die Zylinder eine regulär viereckige

Querschnittsfläche aufweisen und die Kantenlänge der von 2 Molekülen entspräche, läge in der Größenordnung, die den großen Gitterparameter widerspiegelt. Als Gegenargumente sind anzuführen: 1. dass eine quadratische Phase, in der jede Zylinderwand von endverbrückten Paaren gebildet wird, bisher nicht beobachtet wurde, 2. dass eine solche Anordnung die Ebenengruppe $p4mm$ aufweisen müsste und 3. die semiperfluorierte Kette als auch die Alkylkette annähernd das gleiche Volumen, mithin den gleichen Raumbedarf aufweisen müssen, da eine Segregation der verschiedenen Substituenten in verschiedene Zylinder nur in diesem Fall möglich ist, da alle Zylinder in dieser Architektur dieselbe Größe haben. Die Volumina der Substituenten der hier diskutierten Verbindungen unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander.

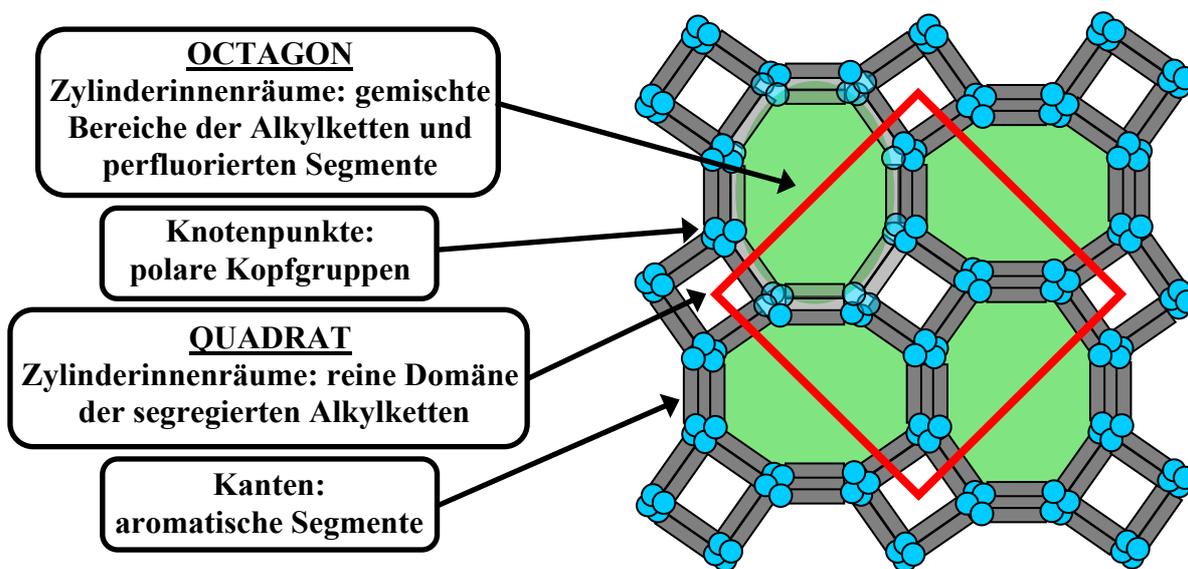


Abb.C2.16: Modell der Organisation der Moleküle in den Mesophasen der Verbindungen $D_{10-16/12}$. Die quadratische Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

In dem vorgestellten Modell erkennt man, dass hier in den achteckig geformten Zylindern ein Teil der Alkylketten und R_F -Ketten gemischt vorliegen. Die viereckigen Zylinder dagegen stellen reine Domänen der segregierten Alkylketten dar. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle (28) ist in diesem Modell in guter Übereinstimmung mit dem aus Volumeninkrementen und Gitterparameter errechneten Wert.

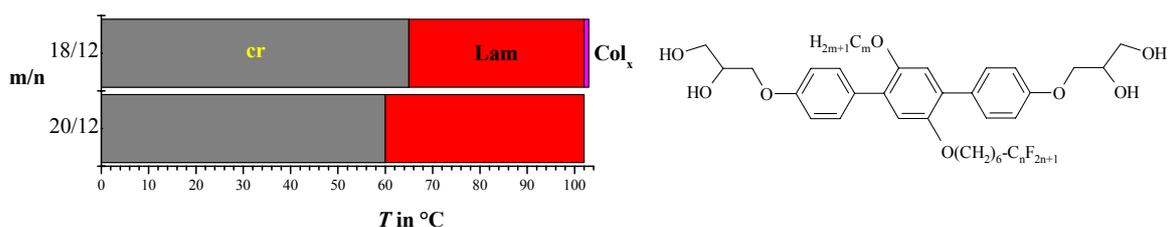
Tab.C2.10: Volumina der Verbindungen $D_{10-16/12}$.

| Verb. | $D_{10/12}$ | $D_{12/12}$ | $D_{14/12}$ | $D_{16/12}$ |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | 1.38 | 1.43 | 1.48 | 1.52 |
| $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3]$ | 39.51 | 42.0 | 40.70 | 43.48 |
| n_{Zelle} | 28.7 | 29.5 | 27.6 | 28.5 |

Für die Mesophase der Verbindung $D_{14/12}$ findet man einen zusätzlichen Reflex bei $2\theta = 0.929^\circ$ mit einem dazugehörigen Parameter von $a = 9.51$ nm. Die gefundenen Reflexe dieser Mesophase stehen in einem Verhältnis, das die Annahme eines quadratischen Gitters mit der Ebenengruppe $p4mm$ erlaubt. Dieser sehr große Gitterparameter lässt sich jedoch mit keiner bisher bekannten Anordnung in Übereinstimmung bringen. Da für die Mesophasen der Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{16/12}$ auch durch Röntgenbeugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung ein quadratisches Gitter mit der Ebenengruppe $p4gm$ gefunden wurde, ist im Analogieschluss zu vermuten, dass die Verbindung $D_{14/12}$ ebenfalls diese Struktur ausbildet. Der im Beugungsbild gefundene zusätzliche Reflex ist möglicherweise, auch bedingt durch die erschwerte Auswertbarkeit des Beugungsbildes nicht korrekt indiziert worden. Die Verifizierung der postulierten Struktur der Mesophase der Verbindung $D_{14/12}$ erfordert Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung und Elektronendichterechnungen, welche gegenwärtig im Arbeitskreis G. Ungar (University of Sheffield) durchgeführt werden.

C2.8 Die Mesophasen der Verbindungen $D_{18/12}$ und $D_{20/12}$

Tab.C2.11: Die Umwandlungstemperaturen der Mesophasen der Verbindungen $D_{10-16/12}$



| m | n | Verb. | T [°C] | | | d [nm] | f_R |
|----|----|-------------|---------------------|-----------|----------------------|-------------------|-------|
| | | | ΔH [kJ/mol] | | | | |
| 18 | 12 | $D_{18/12}$ | g 65 | Lam 101.5 | Col _x 103 | 6.13 ^a | 0.67 |
| | | | 4.66 | 15.81 | 1.87 | | |
| 20 | 12 | $D_{20/12}$ | g 60 | Lam 102 | is | 6.13 | 0.68 |
| | | | 2.97 | 13.80 | | | |

^a d -Wert der Lam-Phase; Gitterparameter der Col_x-Phase konnte nicht ermittelt werden

Die Verbindung $D_{18/12}$ zeigt auf den ersten Blick ein ähnliches Verhalten wie die Verbindungen $D_{10/12}$ und $D_{12/12}$. Beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit beobachtet man polarisationsmikroskopisch über einen schmalen Temperaturbereich (1.5 K) eine schwach doppelbrechende Textur mit dem Habitus einer kolumnaren Phase, die sich aber am Umwandlungspunkt signifikant ändert. Das zweidimensionale Beugungsbild der Hochtemperaturphase (Col_x) der Verbindung $D_{18/12}$ zeigt Ähnlichkeiten zu denen der oben diskutierten Col_{sq}/ $p4gm$ -Phase der Verbindungen $D_{10-16/12}$, jedoch unterscheiden sich die gefundenen Parameter davon. Diese sind zueinander inkommensurabel und nicht mit einem quadratischen oder hexagonalen Gitter zu Deckung zu bringen. Die exakte Struktur dieser Mesophase ist nicht bekannt.

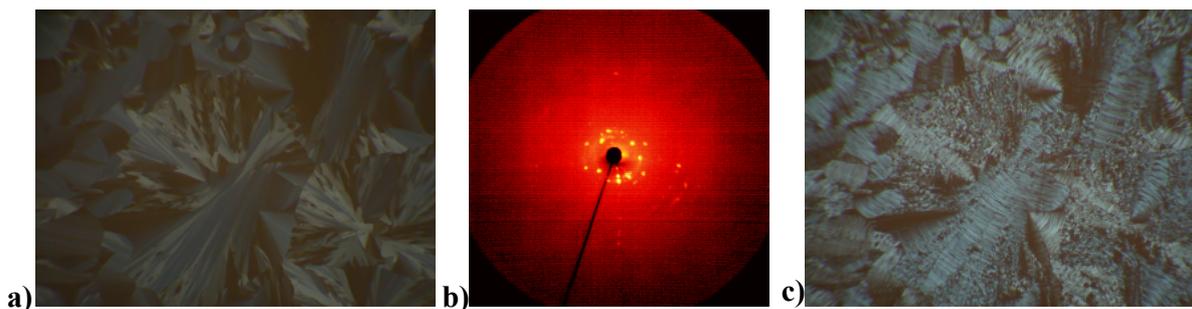


Abb. C2.17: a) Textur der Hochtemperaturphase der Verbindung $D_{18/12}$ bei $T = 103$ °C. b) Röntgendiffraktogramm dieser Phase bei $T = 99$ °C. c) Gleiche Domäne der Tieftemperaturphase bei $T = 99$ °C (Vergrößerung 100fach).

Die Tieftemperaturphase (Lam) zeigt das gleiche Erscheinungsbild wie die Lam-Phase der Verbindung $D_{20/12}$. Polarisationsmikroskopisch findet man eine unspezifische Textur. Die Mesophase ist hochviskos, was auf einen hohen Ordnungsgrad in der Mesophase hindeutet. Röntgenografisch finden sich im zweidimensionalen Beugungsbild äquidistante Reflexe auf dem Meridian sowie im Weitwinkelbereich ein scharfer ringförmiger Reflex.

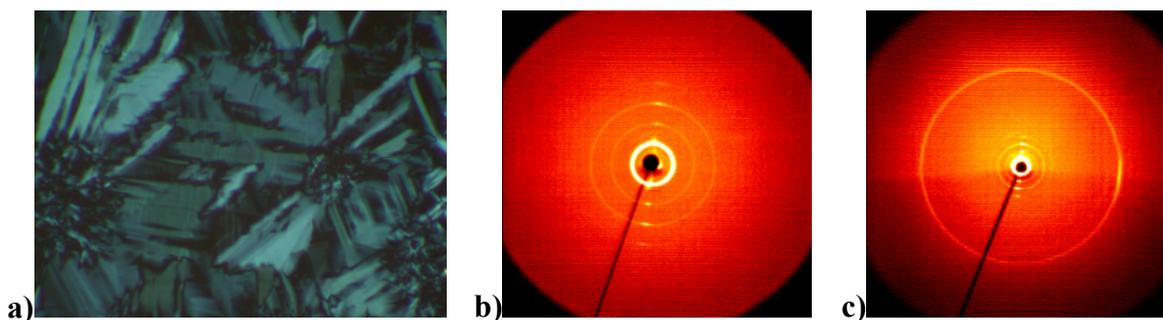


Abb. C2.18: a) Textur der Mesophase der Verbindung $D_{20/12}$ bei $T = 96$ °C (Vergrößerung 200fach) sowie zweidimensionales Röntgenbeugungsbild einer teilorientierten Probe im b) Kleinwinkel- und c) Weitwinkelbereich bei $T = 90$ °C.

Diese experimentellen Befunde lassen auf eine Anordnung der Moleküle in der Mesophase in Schichten schließen. Der große Schichtabstand ($d = 6.13$ nm, gefunden für beide Verbindungen) lässt sich damit erklären, dass hier eine segregierte Schichtstruktur vorliegt, d. h. Schichten von Aromaten sind separiert durch abwechselnde Schichten der segregierten Alkyl- und Perfluoralkylsegmente.⁹⁰ In dieser Doppelschichtstruktur sind die Schichten im Sinne einer ABAC-Packung gestapelt. Der scharfe Reflex im Weitwinkelbereich weist auf eine zusätzliche Ordnung innerhalb der Schichten. Dies ist im in Abbildung [C2.19](#) gezeigten Modell angedeutet, wo in den Subschichten der segregierten, interkalierten perfluorierten Gruppen eine (wahrscheinlich hexagonale) Positionsfernordnung vorliegt.⁹¹ Es handelt sich hier also um eine lamellierte Doppelschichtstruktur mit einer zusätzlichen Ordnung innerhalb der Schichten.

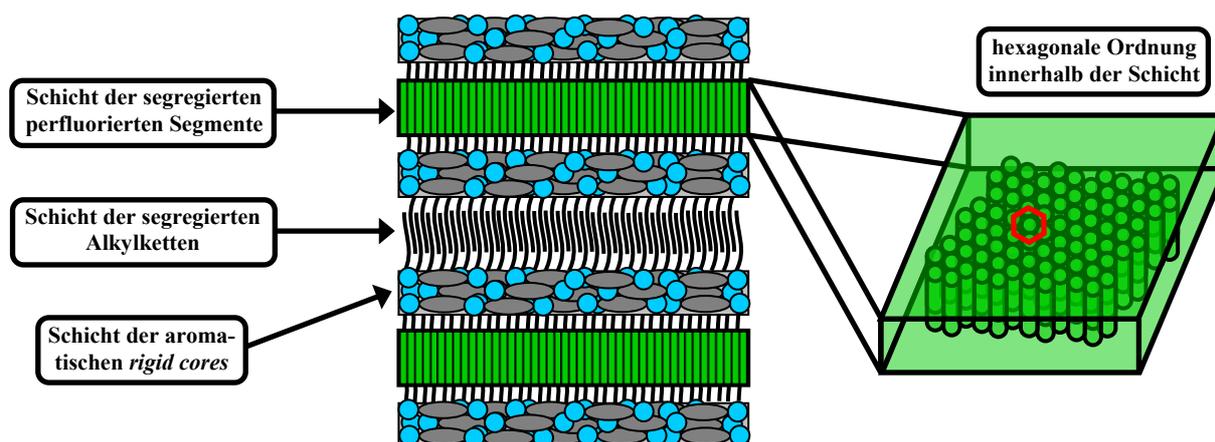


Abb. C2.19: Modell der Organisation der Moleküle in der Mesophase der Verbindung $D_{20/12}$ und der Tieftemperaturphase der Verbindung $D_{18/12}$.

C2.9 Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Verbindungen $D_{m/n}$

Abschließend sollen hier noch einmal die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst werden. Es sollte untersucht werden, ob bei der Fixierung zweier chemisch inkompatibler Substituenten an eine amphiphile Grundstruktur eine Segregation derart erfolgt, dass die inkompatiblen Gruppen in diskrete, räumlich voneinander getrennte Bereiche separieren. Insbesondere sollte dabei der Einfluß der einzelnen Substituenten auf die ausgebildeten Mesophasenstrukturen studiert werden. Aus diesem Grund wurden eine Reihe von Molekülen synthetisiert und beide Substituenten in ihrer Größe und damit ihrem Raumanspruch systematisch variiert.

Es wurden verschiedene Zylinderstrukturen gefunden, die abhängig von der Größe der Substituenten eine unterschiedliche Querschnittsfläche aufweisen. Es zeigt sich hier bei sukzessiver Vergrößerung der Substituenten ein Übergang von einer regulär viereckigen Querschnittsfläche über verzerrt fünfeckig, regulär sechseckig zu verzerrt achteckig. In den meisten Zylinderarchitekturen findet eine Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie statt, d.h. *innerhalb* der Zylinder. Die perfluorierten Segmente sind dabei in der Mitte des Zylinders konzentriert und von einem Kontinuum der Alkylketten umgeben, welches selber begrenzt ist durch die aromatischen Zylinderwände. Die Alkylspacereinheit zwischen dem aromatischen *rigid core* und der perfluorierten Gruppe stellt durch ihre Größe offensichtlich ausreichend Raum zur Verfügung, dass sich die Alkylketten der zusätzlichen Moleküle mit den Alkylspacern in den Zwischenräumen mischen können. Diese unerwartete Form der Segregation stellt eine Konkurrenz zu einer Segregation der verschiedenen Substituenten in verschiedene Zylinder dar. Als Konsequenz aus diesen gefundenen *core-shell*-Anordnungen sollte also eine Segregation in getrennten Säulen nur dann möglich sein, wenn die Länge der Spacereinheit verkürzt wird, sodass für die Alkylketten nicht ausreichend Platz zur Verfügung steht. Eine zweite Möglichkeit besteht in einer Verlängerung der Alkylketten, sodass deren Raumanspruch zu groß ist, um in den Spacerdomänen Platz zu finden, mit dem Resultat einer Segregation im Sinne einer mehrfarbigen Parkettierung der Ebene.

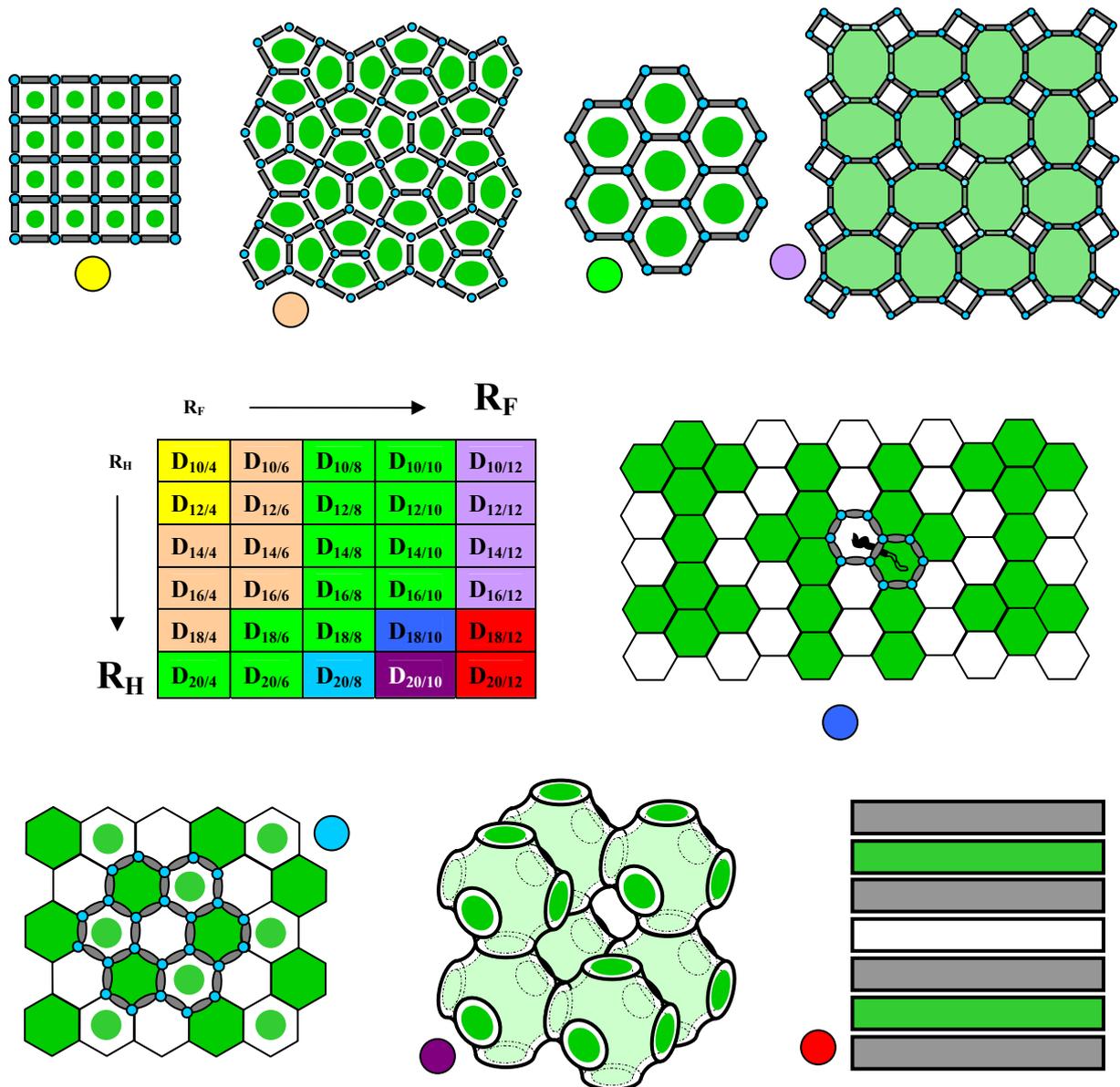


Abb. C2.20: Übersicht der gefundenen Mesophasenarchitekturen der Tetrablockmoleküle mit der Substituentenkombination R_H / R_F . Die Struktur der Mesophase der Verbindung $D_{18/10}$ ist ein Vorschlag, welcher durch weitere Untersuchungen verifiziert werden muß.

Bei den Verbindungen mit großen Substituenten R_F und R_H finden sich solche Mehrfarbpartikulierungen der Ebene, d.h. hier findet eine Segregation der unterschiedlichen Substituenten in unterschiedliche Zylinder statt. Zudem wurde eine kubische Phase beobachtet, in der ebenfalls beide unterschiedliche Substituenten zwei unterschiedliche Kontinua bilden. Solch eine Separation wurde auch in einer Schichtstruktur beobachtet. In dieser lamellaren Struktur bilden die perfluorierten Segmente als auch die Alkylsubstituenten eigene Subschichten aus, die durch Schichten der aromatischen Segmente räumlich voneinander getrennt sind.

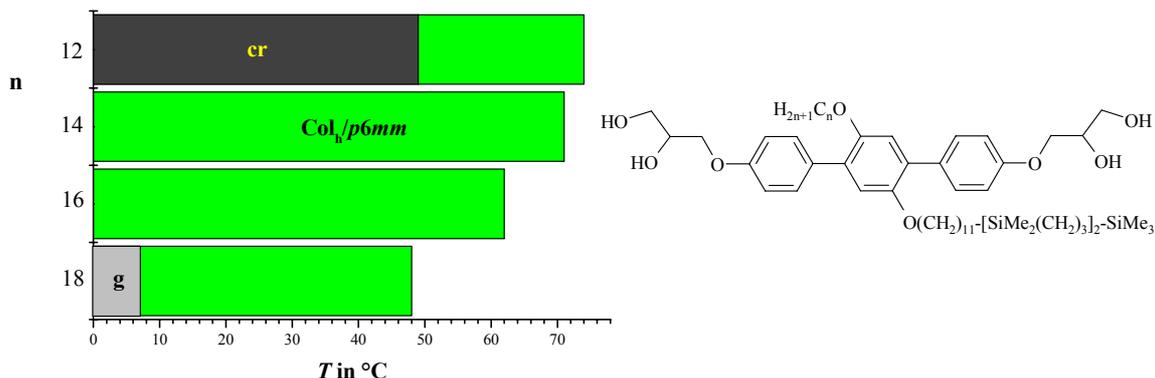
Allgemein ist zu bemerken, dass, wie aus den Elektronendichtekarten ersichtlich, eine Separation zwischen perfluorierten Segmenten und Alkylgruppen nur dann erfolgt, wenn das R_F -Segment eine gewisse Mindestgröße überschreitet ($> C_4F_9$). Es ist daher für das Moleküldesign zukünftiger Arbeiten zu schlussfolgern, dass für eine Segregation chemisch

inkompatibler Gruppen in unterschiedliche Bereiche (Zylinder) neben einer gewissen Mindestgröße der perfluorierten Einheit auch die Länge der Spacereinheit ausschlaggebend ist. Durch Wahl geeigneter Spacerlängen sollte es daher möglich sein, Architekturen mit einer mehrfarbigen Parkettierung realisieren zu können.

C3 Blockmoleküle mit Alkylketten und Carbosilansegmenten E_n

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von Tetrablockmolekülen besteht in der Kombination von Alkylketten mit Carbosilansegmenten. Diese haben ähnliche (Segregations)-Eigenschaften wie Oligosiloxane, sind aber chemisch und thermisch stabiler als diese.⁹²⁻⁹⁴ Dazu wurden die in Tabelle **C3.1** aufgeführten Verbindungen synthetisiert.

Tab.C3.1: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen E_n .



| n | Verb. | T [°C] | | a_{hex} [nm] | f_R |
|----|----------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|-------|
| | | ΔH [kJ/mol] | | | |
| 12 | E_{12} | cr 49 | $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 74 is | 3.96 | 0.67 |
| | | 13.79 | 5.67 | | |
| 14 | E_{14} | cr >20 | $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 71 is | 4.02 | 0.68 |
| | | | 5.25 | | |
| 16 | E_{16} | cr >20 | $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 62 is | 4.02 | 0.69 |
| | | | 4.40 | | |
| 18 | E_{18} | g 7 | $Col_{\text{hex}}/p6mm$ 48 is | 4.15 | 0.70 |
| | | 0.22 | 3.60 | | |

Für alle 4 Verbindungen wurden Texturen gefunden, welche für optisch einachsige kolumnare Phasen charakteristisch sind. Neben sphärolithischen Domänen finden sich pseudoisotrope Bereiche. Für alle Verbindungen belegten Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Proben die Existenz einer hexagonal kolumnaren Phase.

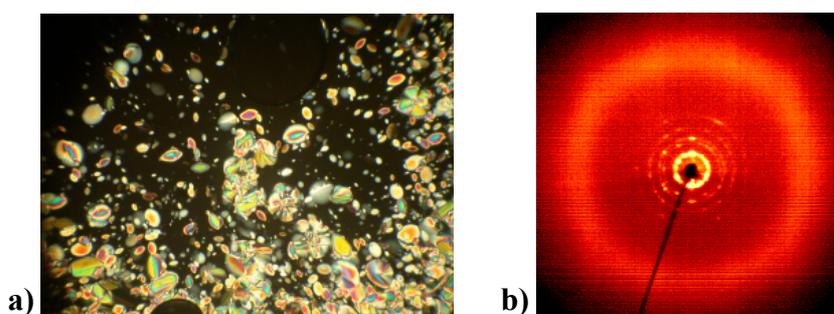


Abb. C3.1: a) Textur der Mesophase der Verbindung E_{18} bei $T = 48$ °C (Vergrößerung 100fach) und b) 2D-Röntgendiffraktogramm bei $T = 43$ °C als repräsentatives Beispiel für alle vier Verbindungen.

Die gefundenen Gitterparameter (Tabelle [C3.1](#)) legen nahe, dass in allen Fällen eine gemischte Struktur vorliegt, d.h. die beiden lateralen Substituenten sind nicht voneinander in unterschiedliche Zylinderräume separiert. Abbildung [C3.2](#) zeigt das Modell der Organisation in der hexagonal kolumnaren Mesophase.

Tab. C3.2: Volumina der Verbindungen E_n

| Verb. | E_{12} | E_{14} | E_{16} | E_{18} |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | 1.56 | 1.61 | 1.66 | 1.71 |
| $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3] (a_{\text{hex}}^2 \cdot \sin 60 \cdot 0.45)$ | 6.11 | 6.30 | 6.30 | 6.71 |
| n_{Zelle} | 3.9 | 3.9 | 3.8 | 3.9 |

Ein möglicher Grund liegt in der weniger ausgeprägten chemischen Unverträglichkeit siliciumhaltiger Segmente (im Vergleich zu Perfluorsegmenten) gegenüber Alkylgruppen.⁹⁵ Der wesentliche Unterschied zwischen den Alkylketten und Carbosilaneinheiten ist die Verzweigung der Carbosilanketten und deren größerer Querschnitt.

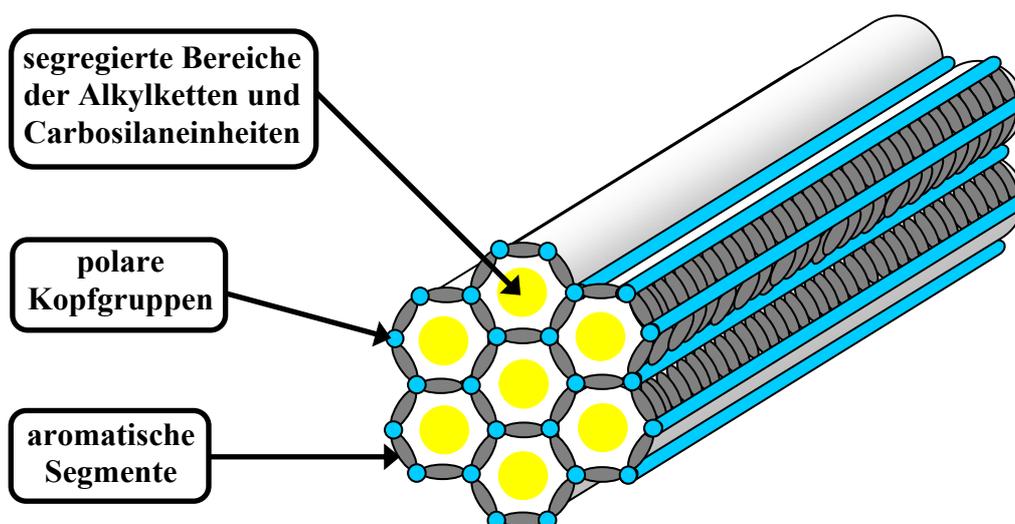


Abb. C3.2: Modell der Organisation der Moleküle in der $Col_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase der Verbindungen E_n .

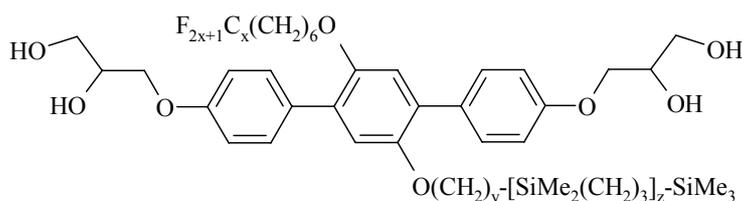
Auch im vorliegenden Fall lässt sich eine Separation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie diskutieren, d.h. im Kern des Zylinders sind die Carbosilangruppen konzentriert, welche von einem Kontinuum der Alkylketten umgeben sind. Dies sollte besonders durch die langen Spacereinheiten ($C_{11}H_{22}$) begünstigt sein. Es zeigte sich, dass bei Vergrößerung der Alkylgruppe auch ein größerer Gitterparameter gefunden wird, also eine Vergrößerung des Raumspruchs zu einer Aufweitung der hexagonalen Maschen führt, jedoch (im Rahmen der untersuchten Verbindungen) nicht zur Ausbildung einer anderen Architektur. Die Mesophasenstabilität als auch die Mesophasenbreite ist bei den Vertretern mit kürzeren Ketten am größten. Dies ist entgegengesetzt zum Verhalten der semifluorierten Verbindungen $D_{m/n}$, wo

eine Vergrößerung der R_F -Segmente zu einer Mesophasenstabilisierung führt. Die Größe der Substituenten dieser Verbindungen scheint in dem Bereich zu liegen, in dem sich die Zylinderinnenräume der sechseckigen Zylinder optimal ausfüllen lassen, während bei den Vertretern mit längeren lateralen Substituenten der größere Raumananspruch dieser Gruppen zu einer Destabilisierung des Systems führt, da die Kantenlänge der Zylinder, welche durch die Moleküllänge bestimmt ist, annähernd gleich bleibt und dadurch der in den Zylindern zur Verfügung stehende Raum bei größer werdenden Substituenten nicht mehr oder nur sehr knapp ausreicht. Da bei den hier beschriebenen Verbindungen offenbar nur eine geringe Tendenz zur Segregation der beiden lateralen Gruppen voneinander existiert, wurde der Ansatz der Kombination Alkylketten / Carbosilangruppen nicht weiter verfolgt. Es ist aber anzumerken, dass bei Verwendung eines kürzeren Spacers sich möglicherweise auch in dieser Substanzklasse Architekturen realisieren lassen, in denen beide Substituenten in unterschiedliche Zylinder segregiert sind.

C4 Blockmoleküle mit semiperfluorierten Alkylketten und Carbosilangruppen $F_{m/n}$ und $G_{m/n}$

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit zur Generierung von Tetrablockmolekülen ist die Kombination aus semiperfluorierten Alkylketten und Carbosilansegmenten.^{96, 97} Dazu wurden die unten aufgeführten Verbindungen generiert. Die Größe der Perfluorgruppen und der Carbosilansegmente wurde variiert, als auch die Länge der Spacereinheit zwischen *rigid core* und Carbosilanrest.

Tab. C4.1: Die synthetisierten Blockmoleküle der Kombination R_F / R_{Si} .

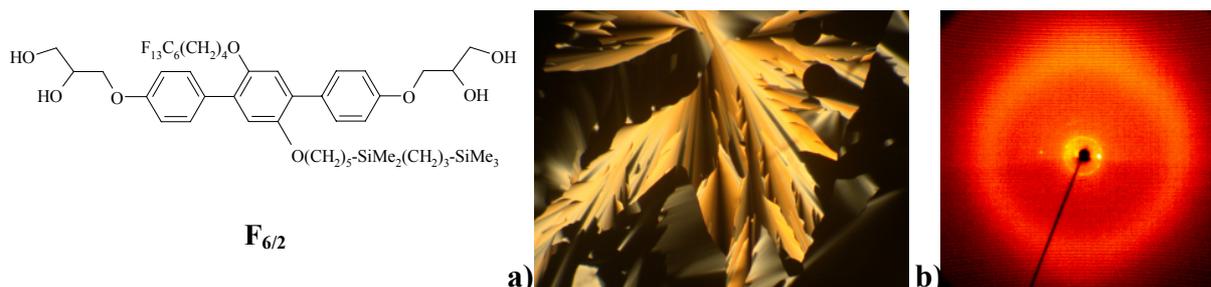


| $y = 5$ | $x = 6$ | $x = 8$ | $x = 10$ | $y = 11$ | $x = 6$ | $x = 8$ | $x = 10$ |
|---------|-------------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|------------|
| $z = 1$ | $F_{6/2}^*$ | $F_{8/2}$ | $F_{10/2}$ | $z = 1$ | $G_{6/2}$ | $G_{8/2}$ | $G_{10/2}$ |
| $z = 2$ | $F_{6/3}$ | $F_{8/3}$ | $F_{10/3}$ | $z = 2$ | $G_{6/3}$ | $G_{8/3}$ | $G_{10/3}$ |
| $z = 3$ | $F_{6/4}$ | $F_{8/4}$ | $F_{10/4}$ | $z = 3$ | $G_{6/4}$ | $G_{8/4}$ | $G_{10/4}$ |

$$*R_F = O(CH_2)_4-C_6F_{13}$$

| Farbcode: | Col_{squ} ($p4gm$) | Col_{hex} ($p6mm$) | Col_{hex} ($p3m1$) | Col_{rec} ($p2mm$) | Lam_{iso} | Col_x |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|---------|
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|---------|

C4.1 Die Col_{squ}/p4gm-Phase der Verbindung F_{6/2}



| Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a_{squ} [nm] | f_{R} | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} |
|------------------|---|--------------------------|----------------|--|--|--------------------|
| F _{6/2} | g 49 Col _{squ} /p4gm 114 is 0.41 8.81 | 6.24 | 0.59 | 1.27 | 17.52 | 13.8 |

Abb. C4.1: a) Textur der Mesophase der Verbindung F_{6/2} bei $T = 112$ °C (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgendiffraktogramm bei $T = 100$ °C sowie Umwandlungstemperaturen und Volumina.

Die Verbindung F_{6/2} trägt zwischen dem Perfluorsegment und dem aromatischen Molekülteil einen kürzeren Spacer (C₄H₈) als alle anderen Verbindungen dieser Gruppe. Dies ist eine Konsequenz aus der Beobachtung, dass bei den Verbindungen D_{10/4} und D_{12/4} der relativ lange Alkylspacer eine Mischung mit den Alkylsubstituenten erlaubt und dadurch keine Segregation der Alkylketten und der perfluorierten Segmente in benachbarte Zylinder in einer schachbrettähnlichen Anordnung stattfindet. Die Größe der beiden Substituenten der Verbindung F_{6/2} wurde so gewählt, dass eine schachbrettartige Anordnung von verschiedenfarbigen Zylindern (R_F: grün, R_{Si}: gelb) mit quadratischem Querschnitt möglich sein sollte. Die beiden hier gewählten Substituenten sollten nach Berechnungen mittels Volumeninkrementen (IMMIRZI) in einer quadratisch kolumnaren Anordnung die Zylinderinnenräume exakt ausfüllen können. Der kürzere Spacer sollte eine Mischung mit dem Carbosilanrest verhindern. Die Carbosilane zeigen allgemein eine größere Tendenz zur Segregation von den R_F-Segmenten und weisen durch die zusätzlichen Methylgruppen am Siliciumatom einen größeren Durchmesser als *n*-Alkylketten auf. Die Kombination mit dem kurzen Spacer der semiperfluorierten Alkylketten sollte also eine *core-shell*-Anordnung verhindern und eine Organisation der Moleküle zu einem Schachbrettmuster ermöglichen. Darauf deutet zunächst auch das polarisationsmikroskopisch gefundene Texturbild einer optisch einachsigen, kolumnaren Mesophase. Jedoch gestalteten sich die Röntgenbeugungsexperimente an teilorientierten Proben problematisch in dem Sinne, dass selbst nach langer Akkumulationszeit nur sehr wenige Reflexe detektiert werden konnten. Lediglich 2 Reflexe bei $2\theta = 2.83^\circ$ und $2\theta = 3.15^\circ$ waren eindeutig identifizierbar. Die dazugehörigen Parameter von $d = 3.12$ nm und $d = 2.80$ nm lassen zunächst keine Aussage über das Gitter dieser Mesophase zu. Jedoch konnte polarisationsmikroskopisch bei großen Kühlraten das Wachstum der Mesophase aus regulär achteckig geformten Domänen beobachtet werden, wie es schon von den Verbindungen D_{m/n}, die eine Col_{squ}/p4gm-Phase mit einer Anordnung aus pentagonalen

Zylindern ausbilden, bekannt war. Unter der Annahme, dass es sich hier ebenfalls um solch eine Mesophase handelt, ist eine Zuordnung der Beugungsreflexe möglich. So kann der Reflex bei $d = 3.12$ nm dem (20)-Reflex und der Reflex bei $d = 2.80$ nm dem (21)-Reflex zugeordnet werden. Der (10)-Reflex, dessen zugehöriger d -Wert die Gitterdimensionen widerspiegelt, tritt aufgrund der Auslöschungsbedingungen nicht auf. Der Gitterparameter lässt sich aber aus den beiden vorhandenen Reflexen berechnen und beträgt $a_{\text{squ}} = 6.24$ nm. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Gitterparametern der Verbindungen $D_{m/n}$, welche eine $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phase ausbilden. Daher wird auf eine Anordnung der Moleküle in der Mesophase der Verbindung $F_{6/2}$ wie im in Abbildung **C4.2** gezeigten Modell geschlossen.

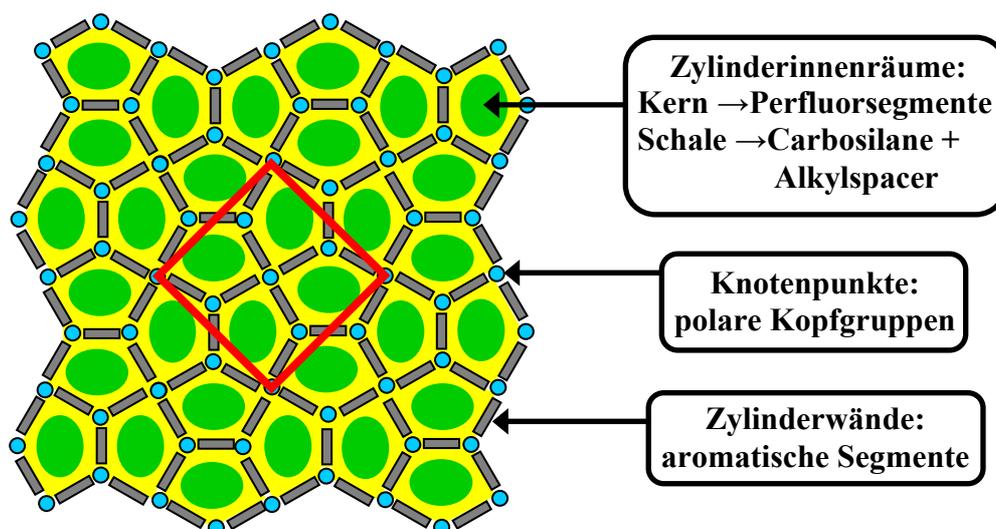


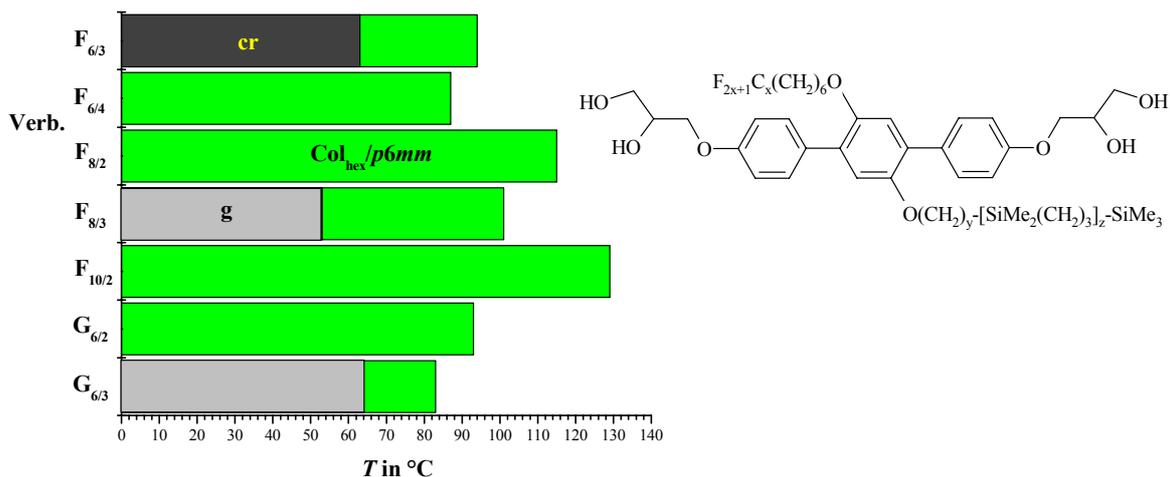
Abb. C4.2: Modell der Organisation der Moleküle in der $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm$ -Phase der Verbindung $F_{6/2}$. Die quadratische Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

Dies ist analog zu dem in Abbildung **C2.4** dargestellten Modell, d.h. die Struktur ist aus verzerrten fünfeckigen Zylindern aufgebaut. Es kann wieder eine Segregation innerhalb der Zylinder angenommen werden, die zu einer *core-shell*-Anordnung führt. Hier sind wieder die perfluorierten Segmente in der Mitte der Zylinder konzentriert. Die berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle beträgt 13.8, was bedeutet, dass die Stärke der Zylinderwände im Mittel ~ 1.4 Moleküle beträgt. Die Carbosilangruppen dieser zusätzlichen Moleküle mischen sich nun offensichtlich in die Bereiche der Alkylspacer und als Resultat dessen erfolgt wieder die Ausbildung einer *core-shell*-Anordnung anstelle der gewünschten Separation der unverträglichen Substituenten in benachbarte Zylinder zu einer schachbrettartigen Architektur. Die Spacereinheit der semiperfluorierten Kette ist zwar relativ kurz gewählt, jedoch ist die Carbosilangruppe offensichtlich immer noch in der Lage, sich in den Bereich der Spacereinheit zu mischen. Insgesamt scheint der Raumananspruch der lateralen Substituenten keine Zylinder mit viereckiger Querschnittsfläche zu ermöglichen und führt stattdessen zu fünfeckigen Zylindern. Die Konsequenz daraus ist, dass, um in zukünftigen Arbeiten zu einer Schachbrettanordnung zu gelangen, die lateralen Ketten weiter verkleinert werden müssten.

C4.2 Die $Col_{hex}/p6mm$ -Phasen der Verbindungen $F_{6/3}$, $F_{6/4}$, $F_{8/2}$, $F_{8/3}$, $F_{10/2}$, $G_{6/2}$ und $G_{6/3}$

Wie aus der am Beginn dieses Kapitels gezeigten Tabelle **C4.1** ersichtlich, bilden auch hier, wie im Falle der anderen, vorher beschriebenen Tetrablockmoleküle $D_{m/n}$ und E_n , eine Reihe von Verbindungen eine hexagonal kolumnare Mesophase mit der Ebenengruppe $p6mm$ aus. Das sind die Verbindungen $F_{6/3}$, $F_{6/4}$, $F_{8/2}$, $F_{8/3}$, $F_{10/2}$, $G_{6/2}$ und $G_{6/3}$.

Tab. C4.2: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen $F_{6/3}$, $F_{6/4}$, $F_{8/2}$, $F_{8/3}$, $F_{10/2}$, $G_{6/2}$ und $G_{6/3}$



| x | y | z | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a_{hex} [nm] | f_R |
|----|----|---|------------|--|----------------|-------|
| 6 | 5 | 2 | $F_{6/3}$ | cr 63 $Col_{hex}/p6mm$ 94 is 14.63 7.57 | 3.86 | 0.66 |
| 6 | 5 | 3 | $F_{6/4}$ | cr <20 $Col_{hex}/p6mm$ 87 is 6.77 | 3.93 | 0.68 |
| 8 | 5 | 1 | $F_{8/2}$ | cr <20 $Col_{hex}/p6mm$ 115 is 6.74 | 3.79 | 0.63 |
| 8 | 5 | 2 | $F_{8/3}$ | g 53 $Col_{hex}/p6mm$ 101 is 0.15 7.06 | 3.93 | 0.67 |
| 10 | 5 | 1 | $F_{10/2}$ | cr <20 $Col_{hex}/p6mm$ 129 is 5.00 | 3.88 | 0.64 |
| 6 | 11 | 1 | $G_{6/2}$ | cr <20 $Col_{hex}/p6mm$ 93 is 6.08 | 3.92 | 0.65 |
| 6 | 11 | 2 | $G_{6/3}$ | g 64 $Col_{hex}/p6mm$ 83 is 0.45 4.83 | 4.04 | 0.68 |

Polarisationsmikroskopisch ließen sich für die Mesophase dieser Verbindungen die typischen Charakteristika einer optisch einachsigen, kolumnaren Mesophase finden: Sphärolithische Domänen und pseudoisotrope Bereiche. Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Proben belegten diesen Befund. So konnten für die Mesophasen aller Verbindungen Reflexe im reziproken Verhältnis von $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ gefunden werden. Die daraus ermittelten Gitterparameter zwischen $a_{hex} = 3.79$ nm (Verbindung $F_{8/2}$) und $a_{hex} = 4.04$ nm (Verbindung $G_{6/3}$) und die

daraus errechneten Kantenlängen der hexagonalen Zylinder von 2.18 nm (Verbindung $F_{8/2}$) bis 2.33 nm (Verbindung $G_{6/3}$) stehen in guter Korrelation zur Länge der Moleküle.

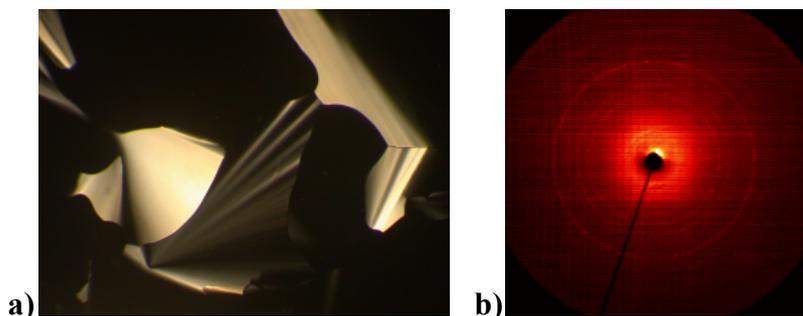


Abb. C4.3: a) Textur der Mesophase der Verbindung $F_{8/3}$ bei $T = 100\text{ °C}$ (Vergrößerung 100fach) und b) 2D-Röntgendiffraktogramm bei $T = 85\text{ °C}$. Repräsentatives Beispiel für alle hier beschriebenen Verbindungen.

Aus diesen Befunden wird für die Organisation der Moleküle in der hexagonalen Mesophase die in Abbildung C4.4 gezeigte Anordnung angenommen.

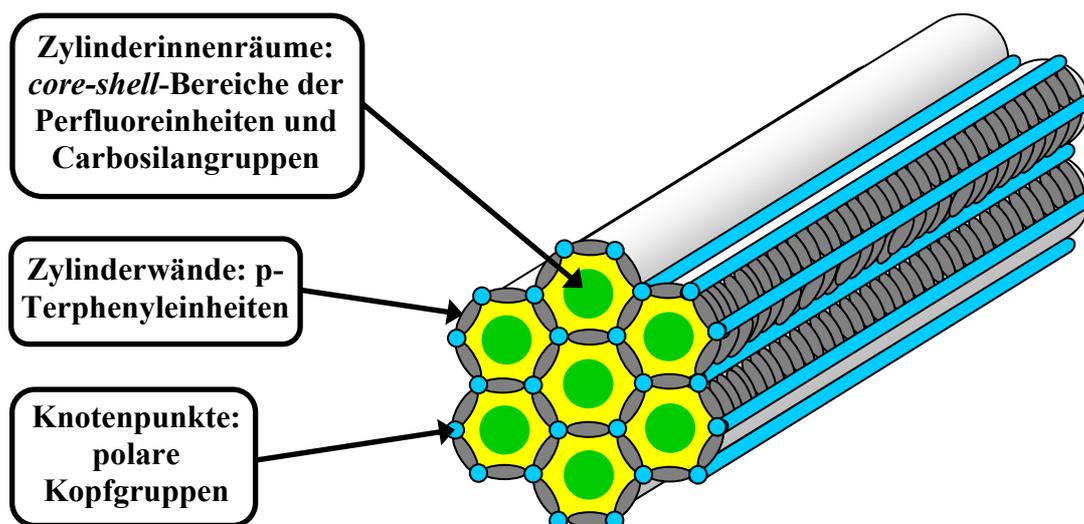


Abb. C4.4: Modell der Organisation der Moleküle in der $Col_{hex}/p6mm$ -Phase.

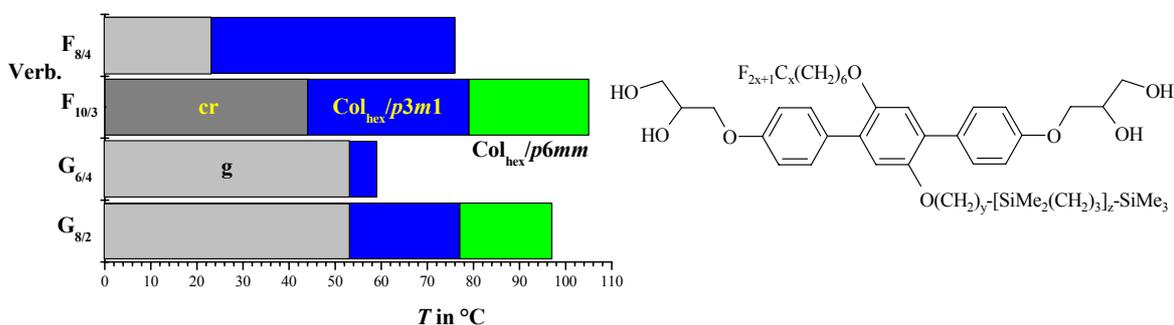
Obwohl es sich bei diesen Verbindungen im Vergleich mit allen anderen vorher beschriebenen um die mit dem größten Potential zur Segregation handelt, findet auch hier keine Segregation in verschiedene Zylinder, sondern nur innerhalb der Zylinder statt, sodaß *core-shell*-Anordnungen resultieren. Dabei konzentrieren sich die perfluorierten Segmente in der Zylindermitte, die von einem Kontinuum aus Alkylspacern und Carbosilangruppen umgeben sind. Im Vergleich zu den Verbindungen $D_{m/n}$, die eine Alkylkette und eine semiperfluorierten Alkylkette als Substituenten tragen und welche ebenfalls eine hexagonal kolumnare Mesophase mit der Ebenengruppe $p6mm$ ausbilden, ist hier die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle etwas geringer ($n_{Zelle} = 3.6-4.1$).

Tab. C4.3: Volumina der Verbindungen $F_{6/3}$, $F_{6/4}$, $F_{8/2}$, $F_{8/3}$, $F_{10/2}$, $G_{6/2}$ und $G_{6/3}$

| Verb. | $F_{6/3}$ | $F_{6/4}$ | $F_{8/2}$ | $F_{8/3}$ | $F_{10/2}$ | $G_{6/2}$ | $G_{6/3}$ |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| V_{Mol} [nm ³] | 1.49 | 1.65 | 1.39 | 1.56 | 1.46 | 1.47 | 1.64 |
| V_{Zelle} [nm ³] | 5.81 | 6.02 | 5.60 | 6.02 | 5.87 | 5.99 | 6.36 |
| n_{Zelle} | 3.9 | 3.6 | 4.0 | 3.9 | 4.0 | 4.1 | 3.9 |

Weiterhin zeigt sich im Vergleich mit den Verbindungen $D_{m/n}$ eine geringfügige Mesophasenstabilisierung bei Ersetzen der Alkylkette durch ein Carbosilansegment in den Verbindungen **F** und **G**. Auch vergrößert sich die Mesophasenbreite. Bei den hier diskutierten Verbindungen **F** und **G** zeigt sich eine zunehmende Mesophasenstabilität und Mesophasenbreite bei zunehmender Größe des perfluorierten Segments sowie eine verringerte Stabilität bei zunehmender Größe des Carbosilanrestes.

C4.3 Die $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ -Phasen der Verbindungen $F_{8/4}$, $F_{10/3}$, $G_{6/4}$ und $G_{8/2}$

Tab. C4.4: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen $F_{8/4}$, $F_{10/3}$, $G_{6/4}$ und $G_{8/2}$ 

| x | y | z | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | a_{hex} [nm] | f_R |
|----|----|---|------------|---|------------------------------------|-------|
| 8 | 5 | 3 | $F_{8/4}$ | g 23 $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ 76 is 0.47 3.02 | 7.0 ($p3m1$) | 0.70 |
| 10 | 5 | 2 | $F_{10/3}$ | cr 44 $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ 79 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 105 is 9.22 0.24 3.25 | 4.05 ($p6mm$) 7.03 ($p3m1$) | 0.68 |
| 6 | 11 | 3 | $G_{6/4}$ | g 53 $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ 59 is 0.88 2.37 | 7.36 ($p3m1$) | 0.71 |
| 8 | 11 | 1 | $G_{8/2}$ | g 59 $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ 77 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 97 is 0.08 0.35 4.42 | 4.02 ($p6mm$) 6.98 ($p3m1$) | 0.66 |

Die Mesogene $F_{8/4}$, $F_{10/3}$, $G_{6/4}$ und $G_{8/2}$ zeigen ein von den anderen Verbindungen abweichendes Phasenverhalten. Während die Verbindungen $F_{10/3}$ und $G_{8/2}$ zwei Mesophasen ausbilden, so beobachtet man je eine Mesophase für die Verbindungen $F_{8/4}$ und $G_{6/4}$. Polarisationsmikroskopisch findet man für die Verbindungen $F_{8/4}$, $F_{10/3}$ und $G_{8/2}$ Texturen, die

für optisch einachsige kolumnare Phasen typisch sind und sich im Falle der Verbindungen $F_{10/3}$ und $G_{8/2}$ am Phasenübergang nicht ändern. Für die Mesophase der Verbindung $G_{6/4}$ findet man eine eher unspezifische Textur.

Für die Hochtemperaturphasen der Verbindungen $F_{10/3}$ und $G_{8/2}$ wurde mittels Röntgenbeugungsexperimenten an orientierten Proben ein hexagonales Gitter mit einem Parameter von $a_{\text{hex}} \sim 4.0$ nm gefunden. Es wird für diese Phasen die Anordnung wie in der oben beschriebenen Col_{hex} -Phase mit der Ebenengruppe $p6mm$ angenommen, die eine *core-shell*-Morphologie in einer hexagonalen Wabenstruktur darstellt.

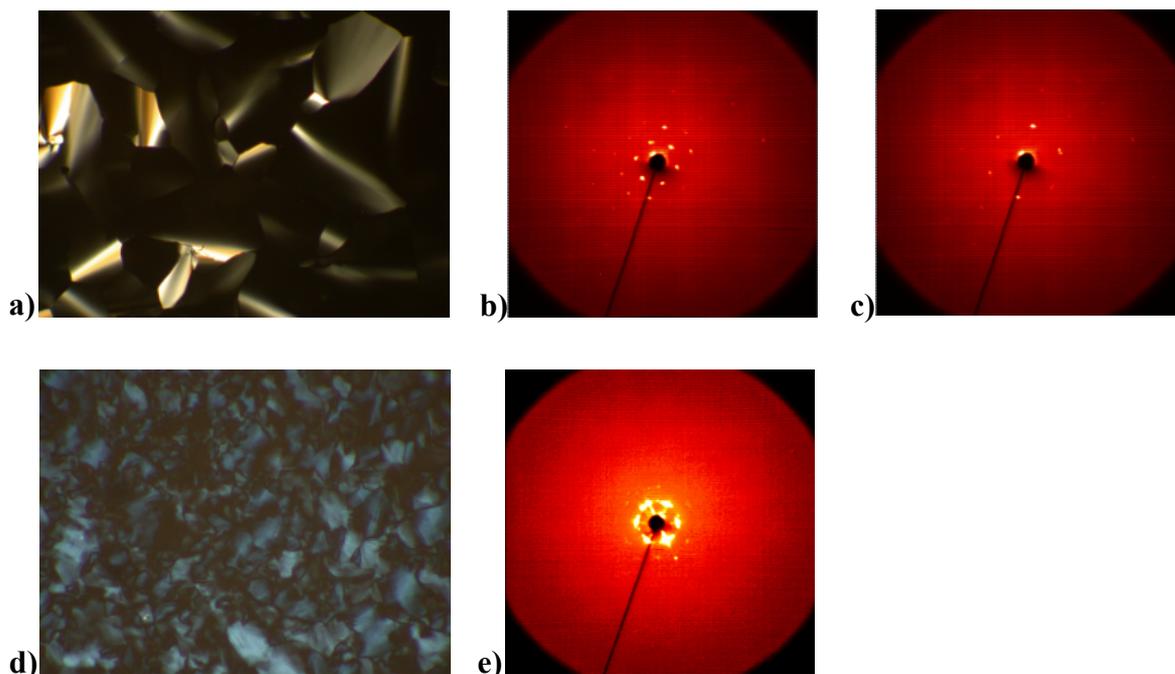


Abb. C4.5: a) Textur der Mesophase der Verbindung $F_{10/3}$ bei $T = 85$ °C sowie 2D-Röntgenbeugungsbilder der b) Tieftemperaturphase bei $T = 76$ °C und c) Hochtemperaturphase bei $T = 95$ °C. d) Textur der Mesophase der Verbindung $G_{6/4}$ bei $T = 57$ °C und e) Röntgendiffraktogramm bei $T = 55$ °C.

Beim Abkühlen ändert sich die Textur der Mesophase nicht, jedoch wird im DSC ein Peak gefunden ($\Delta H = 0.24$ bzw. 0.35 kJ/mol) und es ändert sich das Röntgendiffraktogramm. Es treten zusätzliche Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, was zu einer anderen Indizierung führt. So wird der (10)-Reflex der Hochtemperaturphase zum (11)-Reflex der Tieftemperaturphase. Der daraus bestimmte Gitterparameter von $a_{\text{hex}} \sim 7.0$ nm entspricht dem Dreifachen der Moleküllänge und ist ein starkes Indiz für die Ausbildung einer Architektur, in der die lateralen Substituenten voneinander in diskreten Domänen segregiert sind. Für diese Mesophase wird eine Anordnung der Moleküle wie in Abbildung [C4.6](#) gezeigt angenommen. In den rekonstruierten Elektronendichtekarten der Mesophasen der Verbindung $F_{10/3}$, die nach Röntgenbeugungsexperimenten mittels Synchrotron-Strahlung erhalten wurden, ist sehr gut zu erkennen, dass in der Hochtemperaturphase eine *core-shell*-Morphologie vorliegt: Die Bereiche höchster Elektronendichte (Perfluorgruppen) konzentrieren sich in der Mitte der Zylinder, die von Bereichen niedriger Elektronendichte (Alkylspacer und Carbosilangruppen)

umgeben sind. Diese wiederum sind in regulär hexagonaler Form von Bereichen mittlerer Elektronendichte (Aromaten und polare Kopfgruppen) umgeben. In der Tieftemperaturphase ändert sich die Struktur signifikant. Man erkennt in der rechts abgebildeten Elektronendichtekarte, dass in dieser Mesophase eine Segregation der unverträglichen Substituenten in benachbarte Zylinder erfolgt.

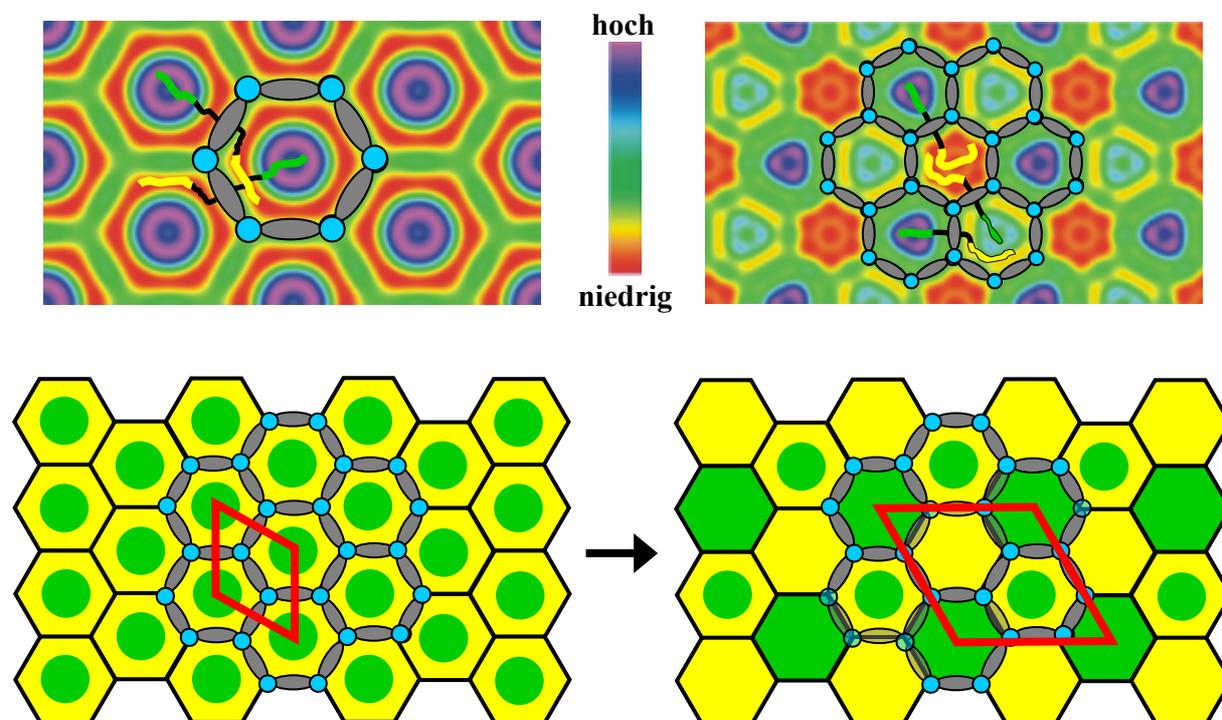


Abb. C4.6: Elektronendichtekarten der $Col_{hex}/p6mm$ -Phase (links) und der $Col_{hex}/p3m1$ -Phase (rechts) der Verbindung $F_{10/3}$ sowie Modelle der Anordnungen in den Mesophasen. Die Elementarmaschen sind rot hervorgehoben.

Es lassen sich Bereiche signifikant verschiedener Elektronendichte ausmachen. In den Bereichen niedrigster Elektronendichte (rot) sind die Carbosilangruppen lokalisiert und in den Bereichen höchster Elektronendichte (violett) die Perfluorsegmente. Daneben finden sich lokale Bereiche mittlerer Elektronendichte, in denen beide Substituenten vorliegen. In diesen Bereichen ist eine verbliebene *core-shell*-Anordnung erkennbar, in denen die Carbosilangruppen um die perfluorierten Segmente herum organisiert sind. Bei Betrachtung der Querschnittsfläche dieser $Col_{hex}/p3m1$ -Phase erkennt man eine dreifarbige Parkettierung der Ebene. Zu beantworten ist die Frage, warum bei Temperaturniedrigung ein Übergang von einer Struktur in der eine Segregation innerhalb der Zylinder⁸² erfolgt, zu einer Struktur in der eine Segregation in benachbarte Zylinder⁸⁵ vorliegt, stattfindet. Eine mögliche Erklärung liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Konformationsänderungen der unterschiedlichen Molekülteile. So ist vorstellbar, dass beim Abkühlen die perfluorierten Segmente sich versteifen und eine Organisation in den relativ kleinen Kolumnen in der *core-shell*-Morphologie nicht mehr möglich ist. Die Carbosilangruppen werden aus dem Zylinderinnenraum verdrängt, so dass diese sich in benachbarten Säulen

organisieren müssen. Man kann aber auch eine Temperaturabhängigkeit der Mischungsentropie und der Grenzflächenenergie diskutieren.

Tab. C4.5: Volumina der Verbindungen $F_{8/4}$, $F_{10/3}$, $G_{6/4}$ und $G_{8/2}$

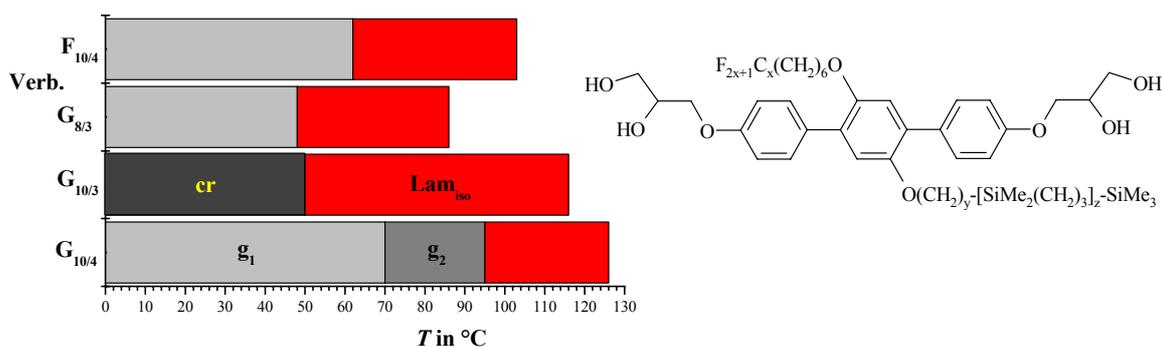
| Verb. | $F_{8/4}$ | $F_{10/3}$ | $G_{6/4}$ | $G_{8/2}$ |
|--|-----------|---|-----------|---|
| $V_{\text{Mol}} [\text{nm}^3]$ | 1.73 | 1.63 | 1.80 | 1.54 |
| $V_{\text{Zelle}} [\text{nm}^3] (a_{\text{hex}}^2 \cdot \sin 60 \cdot 0.45)$ | 19.10 | 6.39 (<i>p6mm</i>) 19.26 (<i>p3m1</i>) | 21.11 | 6.30 (<i>p6mm</i>) 18.99 (<i>p3m1</i>) |
| n_{Zelle} | 11.1 | 3.9 (<i>p6mm</i>) 11.8 (<i>p3m1</i>) | 11.7 | 4.1 (<i>p6mm</i>) 12.3 (<i>p3m1</i>) |

Die Anordnung in der hier diskutierten $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ -Phase ist analog zu der Architektur, wie sie für die Mesophase der Verbindung $D_{20/8}$, die einen Alkyl- und einen Semiperfluoralkyl-substituenten trägt, gefunden wurde.

C4.4 Die Lam_{iso} -Phasen der Verbindungen $F_{10/4}$, $G_{8/3}$, $G_{10/3}$ und $G_{10/4}$

Für einige der Verbindungen, insbesondere jene mit großem Perfluorsegment, beobachtet man die Ausbildung einer Schichtstruktur. Die Verbindungen $F_{10/4}$, $G_{8/3}$, $G_{10/3}$ und $G_{10/4}$ zeigen ein ähnliches Phasenverhalten.

Tab. C4.6: Die Umwandlungstemperaturen der Verbindungen $F_{10/4}$, $G_{8/3}$, $G_{10/3}$ und $G_{10/4}$



| x | y | z | Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | d [nm] | f_R |
|----|----|---|------------|--|----------|-------|
| 10 | 5 | 3 | $F_{10/4}$ | g 62 Lam_{iso} 103 is 0.45 3.74 | 6.61 | 0.71 |
| 8 | 11 | 2 | $G_{8/3}$ | g 50 Lam_{iso} 86 is 0.95 3.56 | 6.81 | 0.70 |
| 10 | 11 | 2 | $G_{10/3}$ | cr 50 Lam_{iso} 116 is 12.17 5.53 | 6.74 | 0.71 |
| 10 | 11 | 3 | $G_{10/4}$ | g ₁ 70 g ₂ 95 Lam_{iso} 126 is 1.84 0.64 7.02 | 6.78 | 0.73 |

Polarisationsmikroskopisch beobachtet man bei den Mesophasen dieser Verbindungen eine Defektstruktur, die sich zunächst am Rand von Luftblasen bildet und sehr leicht homöotrop orientierbar ist. In Röntgenbeugungsexperimenten an orientierten Proben ließen sich äquidistante Reflexe auf dem Meridian, zum Teil bis zur 6. Ordnung, detektieren.

Die in Röntgenbeugungsexperimenten gefundenen Schichtabstände von $d = 6.61$ nm (Verbindung $F_{10/4}$) bis $d = 6.81$ nm (Verbindung $G_{8/3}$) lassen sich mit einer Doppelschichtstruktur erklären. Dabei bilden beide lateralen Substituenten, die Semiperfluoralkylketten und die carbosilanhaltigen Alkylketten, separate Unterschichten aus und diese sind durch Schichten der aromatischen Gruppen getrennt, was zu einer ABAC-Packung führt.⁹⁸ Die zufällige Orientierung der Moleküle in den Schichten begründet die Uniaxialität dieser Lam_{iso} -Phase.

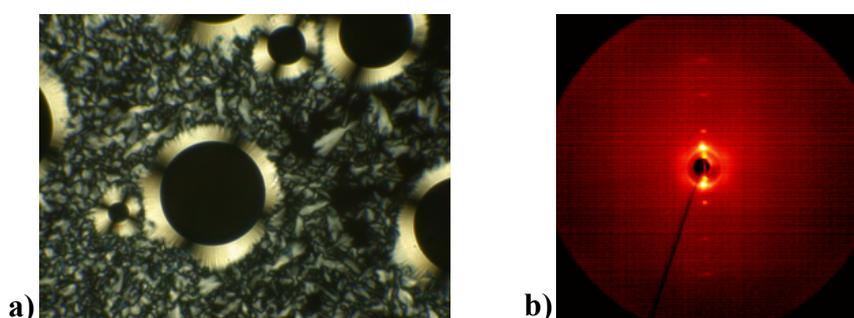


Abb. C4.7: a) Textur der Mesophase der Verbindung $G_{10/4}$ bei $T = 120$ °C (Vergrößerung 200fach) und b) zweidimensionales Röntgendiffraktogramm bei $T = 123$ ° als repräsentatives Beispiel.

Der größte Schichtabstand wird für die Verbindung mit der C_8F_{17} -Gruppe gefunden. In den Lam_{iso} -Phasen der Verbindungen mit einer $C_{10}F_{21}$ -Gruppe müssen also die Perfluor-substituenten in den Unterschichten stärker interkaliert sein. Eine kontinuierliche Zunahme der Schichtdicke ist bei Vergrößerung des Carbosilansegmentes zu beobachten.

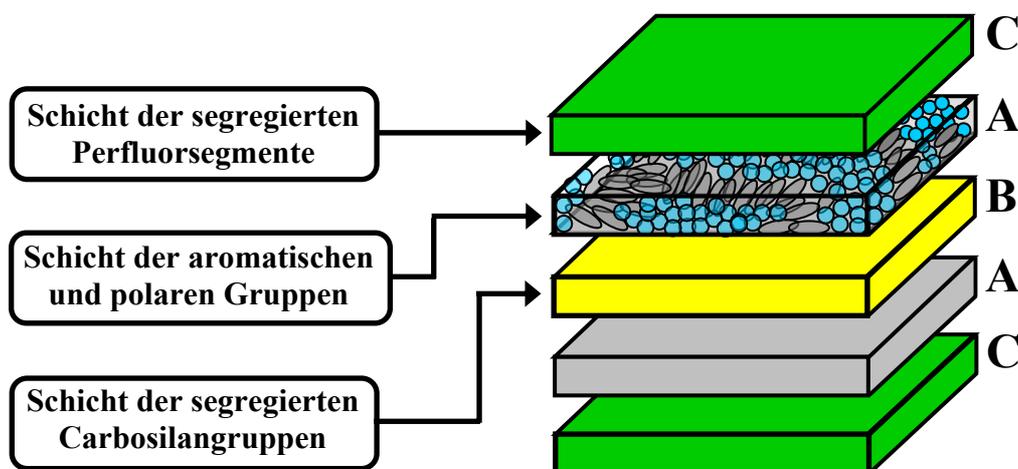


Abb. C4.8: Modell der Organisation der Moleküle in der Lam_{iso} -Phase.

Allgemein ist zu bemerken, dass die Mesophasenstabilität sich vergrößert bei Vergrößerung des Perfluorsegmentes, einhergehend mit einer größeren Mesophasenbreite. Auch ist hier, anders als im Falle der Verbindungen, die eine $Col_{hex}/p6mm$ -Phase ausbilden, eine Vergrößerung der Mesophasenstabilität bei Vergrößerung des Carbosilansegmentes zu beobachten. Es lässt sich also sagen, dass bei großen Semiperfluoralkyl-Substituenten es zur Ausbildung von Schichtstrukturen anstelle von wabenförmigen Architekturen kommt. Bei allen Verbindungen wird die Ausbildung einer Doppelschicht beobachtet, in der die lateralen Substituenten in getrennten Subschichten segregiert sind. Die Ausbildung solcher Schichtstrukturen, in der die Substituenten voneinander segregiert sind, ist offenbar einfacher als die Ausbildung von Wabenstrukturen, in denen die Substituenten in getrennte Zylinder segregieren. Das kann damit erklärt werden, dass in solch einer Schichtstruktur sterische Effekte eine weit weniger bedeutsame Rolle spielen als in einer zylindrischen Architektur. Zudem entfällt die bei Packungen mit Fünfecken und Sechsecken notwendige Bildung gemischter Domänen.

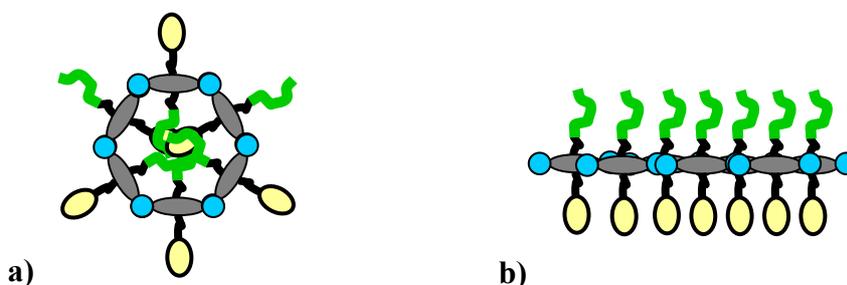
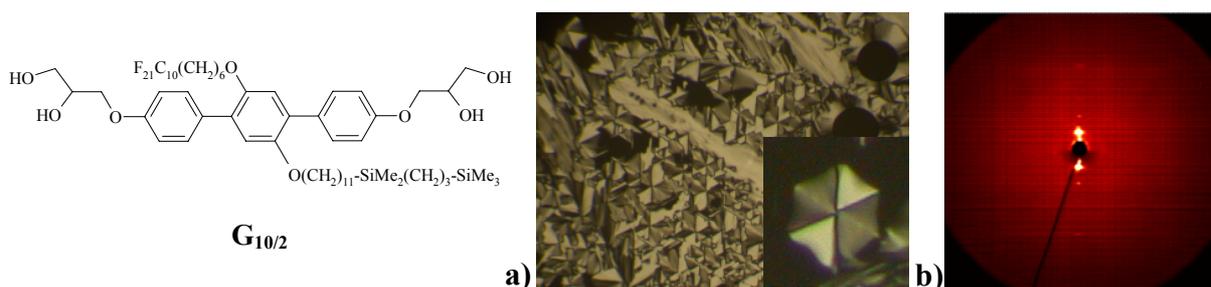


Abb. C4.9: Schematische Darstellung a) einer Wabenstruktur und b) einer Schichtanordnung.

C4.5 Die Mesophasen der Verbindung $G_{10/2}$



| Verb. | T [°C] | d [nm] | f_R | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} | | |
|------------|--------------|---------------------|-------|------------------------------|--------------------------------|-------------|-------|------|
| $G_{10/2}$ | g 35 1.80 | 93 Lam 0.65 1.55 | is | $a = 6.9$ $b = 6.6$ | 0.68 | 1.61 | 20.49 | 12.7 |

Abb. C4.10: a) Textur der $Col_{rec}/p2mm$ -Phase der Verbindung $G_{10/2}$ bei $T = 80$ °C (Vergrößerung 100fach) und stark vergrößertes Ausschnitt einer wachsenden Domäne und b) zweidimensionales Röntgendiffraktogramm bei $T = 85$ °C sowie Umwandlungstemperaturen und Volumina.

Eine Ausnahme in dieser Reihe stellt die Verbindung $G_{10/2}$ dar. Polarisationsmikroskopisch beobachtet man beim Heizen zunächst eine Textur, die Ähnlichkeiten zu der Defektstruktur der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Lam_{iso} -Phase zeigt. Bei Temperaturerhöhung verändert sich diese am Umwandlungspunkt derart, dass eine Textur resultiert, die typische Charakteristika einer kolumnaren Phase aufweist. Jedoch ist der röntgenografische Befund auf den ersten Blick nicht im Einklang mit der beobachteten Textur. Für beide Phasen findet man lediglich äquidistante Reflexe auf dem Meridian. Der Schichtabstand verändert sich beim Phasenübergang nicht. In der Tieftemperaturphase findet man lediglich eine leichte Intensitätsverstärkung der Schichtreflexe höherer Ordnung. Durch Beugungsexperimente mit energiereicherer Synchrotronstrahlung konnten jedoch für diese zusätzliche Reflexe gefunden werden. Diese konnten indiziert werden auf der Basis eines rechtwinkligen Gitters mit der Ebenengruppe $p2mm$ mit den Gitterparametern $a = 6.9$ nm und $b = 6.6$ nm. Für die Anordnung der Moleküle in der Mesophase wurde das in Abbildung C4.11 gezeigte Modell entwickelt.

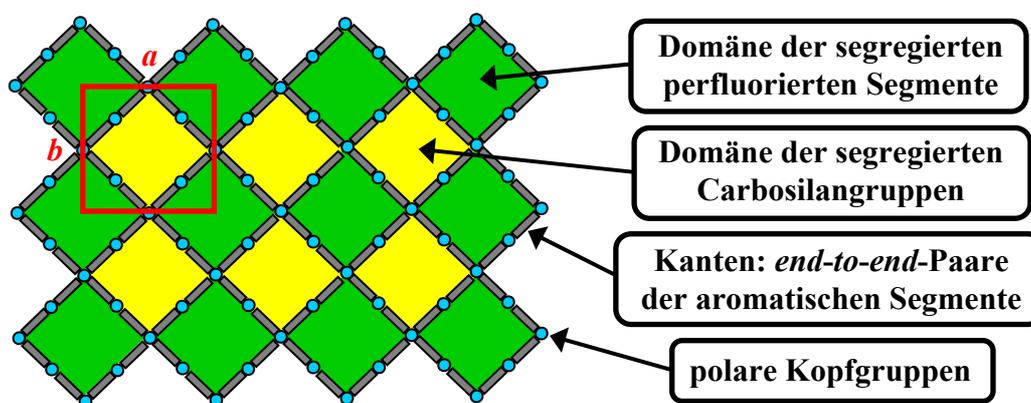


Abb.C4.11: Modell der Anordnung der Moleküle in der $Col_{rec}/p2mm$ -Phase der Verbindung $G_{10/2}$. Die rechtwinklige Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

In dieser Mesophase findet eine Segregation beider Substituenten in getrennte Zylinder statt. Wie in der Abbildung C4.11 zu erkennen, handelt es sich um eine zweifarbige Parkettierung der Ebene mit Rhomben, die eine Kantenlänge von 2 Molekülen aufweisen. Die kleine Abweichung von einem Schachbrettmuster ist möglicherweise das Resultat der leicht unterschiedlichen Volumina der beiden Substituenten. Das derart große Rhomben ausgebildet werden, könnte darin begründet liegen, dass eine Segregation der beiden Substituenten in getrennte Zylinder schon bei der benachbarten Verbindung $G_{8/2}$ zu beobachten ist ($Col_{hex}/p3m1$ -Phase), die ein kürzeres perfluoriertes Segment trägt. Im Falle der Verbindung $G_{10/2}$ ist nun das perfluorierte Segment zu groß, um eine Wabenstruktur aus Hexagonen aufbauen zu können und die nächstgrößere geometrische Figur, die eine zweifarbige Parkettierung erlaubt, sind die in Abbildung C4.11 gezeigten Rhomben mit einer Kantenlänge von 2 Molekülen. Zudem ist diese Anordnung gegenüber jener in der $Col_{hex}/p3m1$ -Phase energetisch begünstigt, da hier keine gemischten Bereiche gebildet werden müssen, in der beide Substituenten sich aufhalten. Die errechnete Anzahl der Moleküle pro Zelle beträgt 12.

Das bedeutet, dass auch hier, ähnlich den in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Zylinderphasen, die Stärke der Zylinderwände 1.5 Moleküle beträgt.

Die Hochtemperaturphase der Verbindung $G_{10/2}$ zeigt polarisationsmikroskopisch das Erscheinungsbild einer kolumnaren Phase. Jedoch wurden in Röntgenbeugungsexperimenten keinerlei Kreuzreflexe beobachtet, sondern ausschließlich äquidistante Reflexe auf dem Meridian.

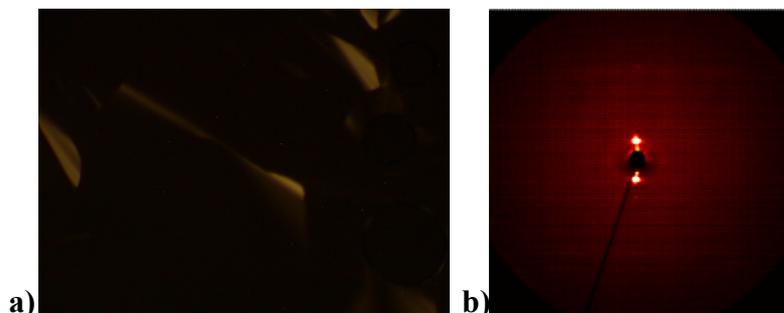


Abb.C4.12: a) Textur der Hochtemperaturphase der Verbindung $G_{10/2}$ bei $T = 95 \text{ °C}$ (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgendiffraktogramm bei $T = 95 \text{ °C}$.

Vorstellbar ist, dass bei Temperaturerhöhung die Zylinder aufbrechen und unter Erhalt der Segregation eine deformierte Schichtstruktur ausgebildet wird. Der gefundene Schichtabstand von $d = 6.49 \text{ nm}$ indiziert, dass es sich um eine Doppelschichtstruktur handelt, ähnlich der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Lam_{iso} -Phase, mit der Ausnahme, dass die hier diskutierte Phase deformiert ist. Aus der Deformierung resultiert nun entweder eine ondulierte (wellenförmige) oder modulierte (segmentartige) Schichtstruktur, wie in Abbildung **C4.13** dargestellt.

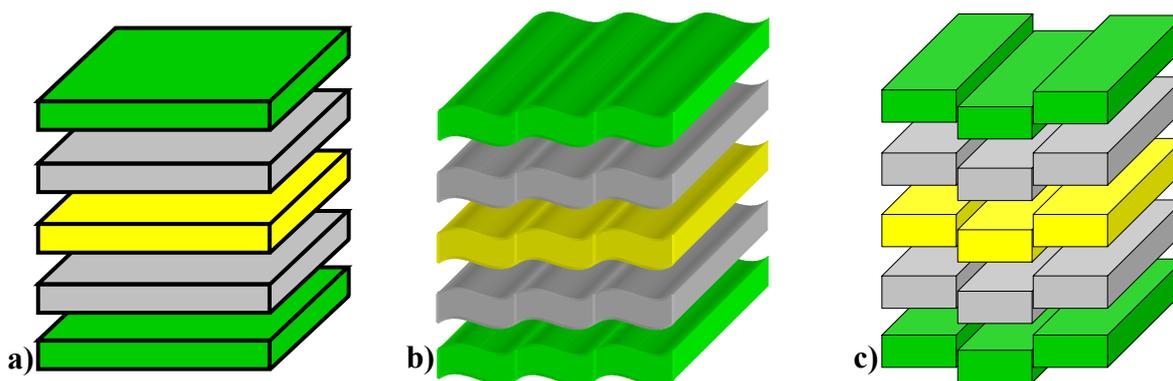
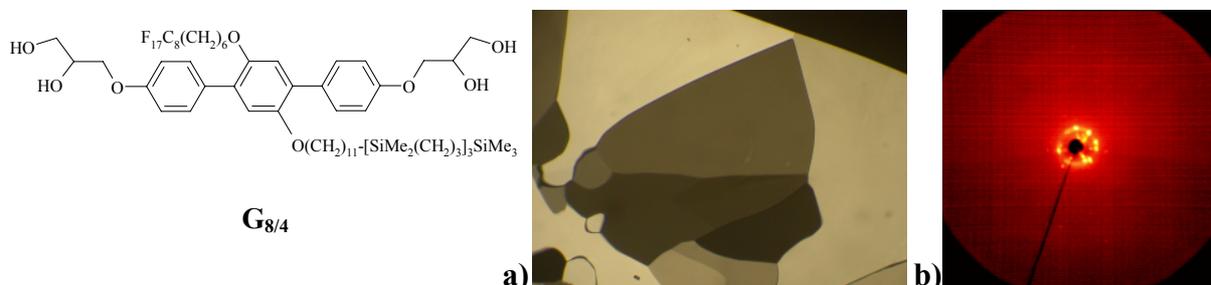


Abb. C4.13: a) Doppelschichtstruktur sowie b) ondulierte und c) modulierte Variation. Die ondulierte und modulierte Struktur sind Vorschläge für die Hochtemperaturphase der Verbindung $G_{10/2}$.

Solche ondulierten bzw. modulierten Varianten einer Schichtstruktur stellen Strukturen mit 2D-Periodizität dar. Die Wiederholungseinheit verläuft von Wellenberg zu Wellenberg bzw. zwischen 2 auf gleicher Höhe liegenden Segmenten. Offensichtlich ist die Periodizität nur kurzreichweitig, was das Fehlen von Reflexen auf dem Äquator und von Kreuzreflexen im Röntgenbeugungsbild der Hochtemperaturphase der Verbindung $G_{10/2}$ erklären kann. Es ist

anzumerken, dass die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente allein keine Entscheidung, ob eine ondulierte oder modulierte Schichtstruktur vorliegt, zulassen.

C4.6 Die Col_x-Phase der Verbindung G_{8/4}



| Verb. | T [°C] | f_R |
|------------------------|-----------------------------|-------|
| | ΔH [kJ/mol] | |
| G_{8/4} | g 41 Col _x 98 is | 0.72 |
| | 0.11 5.40 | |

Abb. C4.14: a) Textur der Mesophase der Verbindung G_{8/4} bei $T = 94.5$ °C (Vergrößerung 100fach) und b) zweidimensionales Röntgendiffraktogramm bei $T = 95$ °C sowie Umwandlungstemperaturen.

Die Verbindung G_{8/4} unterscheidet sich von den vorher diskutierten Verbindungen dahingehend, dass sie eine Mosaiktextur zeigt, in der keine optisch isotropen Bereiche gefunden werden konnten (siehe Abb. **C4.14a**). Dies schließt zwar eine optisch einachsige Phase nicht aus, lässt aber auch eine optisch biaxiale Mesophase zu. Röntgenografische Untersuchungen an teilorientierten Proben zeigen ein Beugungsbild, welches keine eindeutige Analyse zulässt. So findet man Reflexe bei sehr kleinen theta-Werten, die auf ein großes Gitter schließen lassen. Da die Reflexe jedoch bei sehr kleinen Werten, d.h. in der Nähe des Primärstrahls liegen, ist eine Datengewinnung per theta-scan hier nicht möglich. Dies erfordert weitere Untersuchungen, die gegenwärtig im Arbeitskreis G. Ungar (University of Sheffield) durchgeführt werden. Die exakte Struktur ist bisher unbekannt.

C4.7 Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Verbindungen F_{m/n} und G_{m/n}

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Austausch einer Alkylkette durch ein Carbosilanfragment in den hier beschriebenen Tetrablockmolekülen zur Ausbildung ganz ähnlicher Phasenarchitekturen, wie sie schon für die Mesophasen der Verbindungen D_{m/n} gefunden wurden, führt. So findet man bei einer Vergrößerung des perfluorierten Segmentes einen Übergang von einer Zylinderstruktur, in der die Zylinder eine fünfeckige Querschnittsfläche aufweisen, über eine hexagonal kolumnare Phase zu einer Schichtstruktur. In den Wabenstrukturen findet eine Segregation innerhalb der Zylinder statt (*core-shell*), wo in der Mitte der Zylinder sich die perfluorierten Gruppen konzentrieren, die von einem Kontinuum, bestehend aus Carbosilanresten und Alkylspacereinheiten umgeben sind. Eine Ausnahme

stellen hier die $Col_{hex}/p3m1$ -Phase und die $Col_{rec}/p2mm$ -Phase dar. Hier erfolgt eine Segregation der unverträglichen Segmente in benachbarte, räumlich getrennte Regionen. Bei Betrachtung der Querschnittsfläche dieser Architekturen erkennt man eine mehrfarbige Parkettierung der Fläche. Eine Segregation der R_F -Ketten und Carbonsilanssegmente wurde ebenfalls in einer Schichtstruktur gefunden. In dieser lamellaren Phase ohne Ordnung in den Schichten (Lam_{iso} -Phase) bilden die beiden unverträglichen Substituenten separate Unterschichten aus, die von Schichten der aromatischen Gruppen räumlich voneinander getrennt sind, was seinen Ausdruck in der Ausbildung einer Doppelschichtstruktur findet.

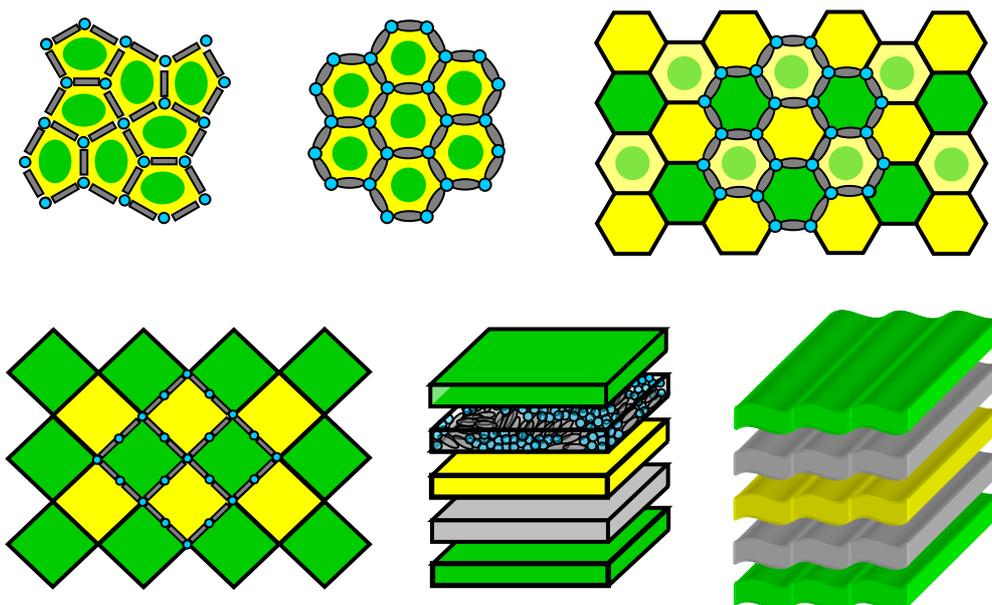
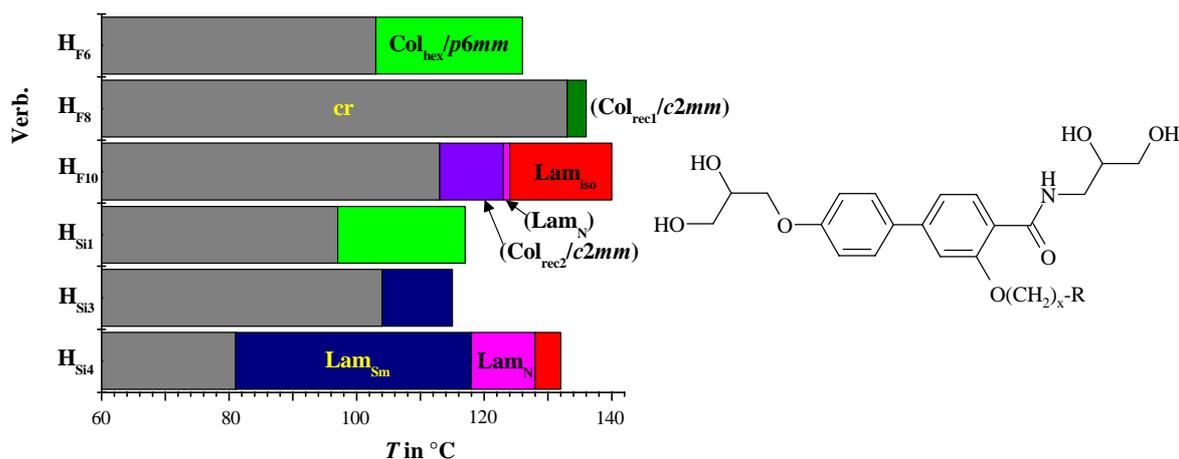


Abb. C4.15: Übersicht der gefundenen Phasenarchitekturen der Tetrablockmoleküle mit der Substituentenkombination R_F/R_{Si} .

Es kann im Falle dieser Tetrablockmoleküle ebenfalls von einem potenten System zur Realisierung komplexer Mesophasenstrukturen gesprochen werden. Zum einen sind es die schon eindeutig identifizierten Mesophasen. Zum anderen scheint das Potential dieser Art von Blockmolekülen noch nicht ausgereizt. Bei den Verbindungen $F_{m/n}$ und $G_{m/n}$ kommt man zu den gleichen Erkenntnissen wie im Falle der Verbindungen $D_{m/n}$: Die Größe der Spacereinheit der semiperfluorierten Alkylkette hat einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Segregation. Ist der Spacer vergleichsweise lang, so hat die Carbonsilangruppe die Möglichkeit, sich mit diesem Spacer zu mischen und daraus resultiert eine Segregation innerhalb der Zylinder zu einer *core-shell*-Anordnung. Würde der Spacer kürzer sein, sollte sich die Silangruppe nicht mehr mit diesem mischen können, da der von der Spacereinheit zu Verfügung gestellte Raum zu klein wird. Daraus sollte dann eine Segregation in verschiedene Zylinder resultieren. Des Weiteren könnte eine größere Variation der perfluorierten Gruppe zu anderen als den hier beschriebenen Phasenarchitekturen führen.

C5 Triblockmoleküle mit modifizierter polarer Kopfgruppe H_x

Nachdem in den Kapiteln **C1-C4** polyphile Moleküle mit verschiedenen lateralen Ketten untersucht wurden, sollen hier Moleküle mit zwei verschiedenen polaren Kopfgruppen diskutiert werden. Als Grundstruktur wurde ein Biphenylsystem verwendet, welches schon in einer früheren Arbeit Verwendung fand und deren Besonderheit in der Modifizierung einer der polaren Kopfgruppen durch Einbringung einer Amidbindung darstellt. Hier sollten ebenfalls perfluorierte Einheiten und Carbosilangruppen als laterale Substituenten zur Anwendung kommen.



| Verb. | x | R | f_R |
|-----------|----|-----------------------------|-------|
| H_{F6} | 6 | C_6F_{13} | 0.46 |
| H_{F8} | 6 | C_8F_{17} | 0.51 |
| H_{F10} | 6 | $C_{10}F_{21}$ | 0.54 |
| H_{Si1} | 11 | $SiMe_2Et$ | 0.49 |
| H_{Si3} | 11 | $[SiMe_2(CH_2)_3]_2-SiMe_3$ | 0.62 |
| H_{Si4} | 11 | $[SiMe_2(CH_2)_3]_3-SiMe_3$ | 0.67 |

Abb.C5.1: Übersicht über die synthetisierten Biphenylsysteme.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurde hier die Größe der Substituenten so gewählt, dass die resultierenden Verbindungen durch den relativ großen Raumanpruch ihrer lateralen Gruppe bevorzugt flüssigkristalline Architekturen ausbilden sollten, die aus großen Einheiten aufgebaut sind. Dabei erkennt man in der Tabelle einen sukzessiven Anstieg des Raumbedarfs der lateralen Gruppe, widergespiegelt in der sich von Verbindung H_{F6} zu Verbindung H_{Si4} vergrößernden Volumenfraktion der lateralen Ketten.

C5.1 Bolaamphiphile mit einer semiperfluorierten lateralen Kette H_{Fn} Tab.C5.1: Umwandlungstemperaturen, Gitterparameter und Volumina der Verbindungen H_{Fn} .

| Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | Gitterparameter [nm] |
|-----------|---|----------------------------------|
| H_{F6} | cr 103 Col _{hex} /p6mm 126 is 15.65 5.14 | $a_{\text{hex}} = 3.64$ |
| H_{F8} | cr 136 (Col _{rec1} /c2mm 133) is 55.45 4.05 | $a = 10.01, b = 3.87$ |
| H_{F10} | cr ₁ 137 (cr ₂ 113 Col _{rec2} /c2mm 123 Lam _N 124) Lam _{iso} 140 is 55.43 1.05 1.43 | $a = 8.09, b = 7.0$ $d = 4.2$ |

| Verb. | $V_{\text{Molekül}}$ [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] | n_{Zelle} |
|-----------|--|---------------------------------------|--------------------|
| H_{F6} | 0.83 | 5.16 | 6.3 |
| H_{F8} | 0.90 | 17.43 | 19.4 |
| H_{F10} | 0.97 | 25.48 | 26.2 |

Die Verbindung H_{F6} mit der kleinsten lateralen Gruppe in dieser Reihe bildet eine Mesophase aus, die polarisationsmikroskopisch Charakteristika einer kolumnaren Phase zeigt. Bei röntgenografischen Untersuchungen wurden mit unterschiedlichen Methoden jedoch unterschiedliche Daten gefunden. So zeigt das zweidimensionale Beugungsbild (siehe Abbildung **C5.2c**) lediglich äquidistante Reflexe auf dem Meridian und im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung im 90°-Winkel dazu. Dies lässt auf die Ausbildung einer Schichtstruktur schließen, in der die Moleküle (Aromaten und laterale Ketten) im Durchschnitt senkrecht zu den Schichten angeordnet sind. Der dazugehörige Parameter wurde zu $d = 4.0$ nm bestimmt, was der doppelten Länge des Moleküls zwischen den Enden der Diolgruppen ($L = 1.7\text{-}2.1$ nm) entspricht.

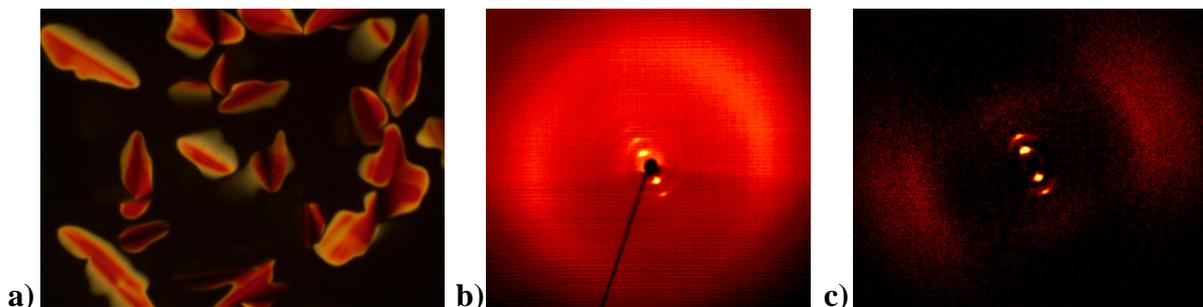


Abb. C5.2: a) Textur der Mesophase der Verbindung H_{F6} bei $T = 120$ °C (Vergrößerung 200fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild bei $T = 120$ °C sowie c) nach Abzug der isotropen Streuung.

Andererseits wurden in eindimensionalen Pulveraufnahmen (Guinier-Methode) Reflexe bei $2\theta = 1.40^\circ$ und $2\theta = 3.69^\circ$ mit den dazugehörigen d -Werten von 3.15 nm und 1.20 nm gefunden, die sich als (10)-Reflex und (21)-Reflex eines hexagonalen Gitters indizieren lassen. Der hexagonale Gitterparameter wurde zu $a_{\text{hex}} = 3.64$ nm bestimmt. Der Gitterparameter ist in guter Korrelation mit der daraus bestimmbaren Kantenlänge der Zylinder (i.e. der Moleküllänge) und die per Inkrementmethode berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle ist mit $n = 6$ in Übereinstimmung mit dem in Abbildung **C5.3** gezeigten Modell.

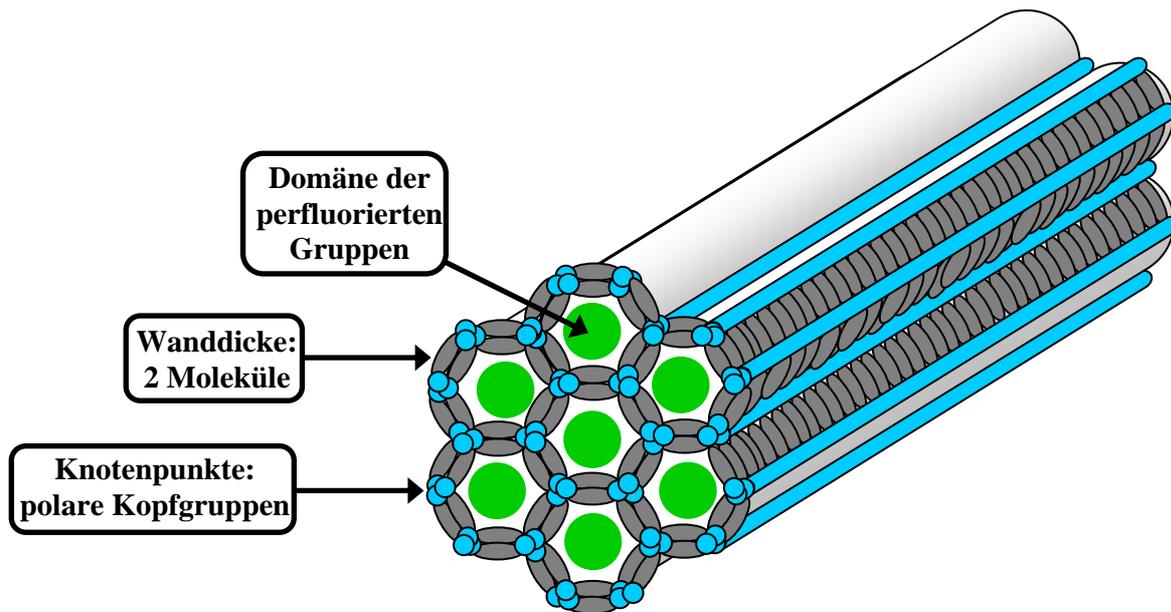


Abb. C5.3: Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase der Verbindung H_{F6} .

In dieser hexagonal kolumnaren Mesophase sind wieder die lateralen Substituenten in die Zylinderinnenräume segregiert und die Zylinderwände werden von den aromatischen Segmenten gebildet. Diese Wabenstruktur wird wiederum von den sich an den Knotenpunkten der Zylinder befindlichen polaren Kopfgruppen durch Ausbildung eines dynamischen Wasserstoffbrückennetzwerkes zusammengehalten. Im Unterschied zu den in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Verbindungen beträgt die Dicke der Zylinderwand hier 2 Moleküle, d.h. hier liegt eine doppelwandige Zylinderstruktur vor.

Es ist zu diskutieren, warum bei den beiden Röntgenbeugungsexperimenten unterschiedliche Ergebnisse resultieren. Zum einen wird bei der Guinier-Methode die Probe zunächst aufgeschmolzen und in einer Kapillare eingeschmolzen. Bei der zweidimensionalen Beugung wird dagegen ein offener Tropfen der aufgeschmolzenen Substanz auf einer Glasplatte vermessen. Es besteht daher die Möglichkeit, dass die Substanz durch die polaren Gruppen Wasser aufnimmt. Dadurch vergrößert sich die polare Gruppe und als Folge dessen besteht die Möglichkeit, dass dann eine andere (smektische) Mesophase ausgebildet wird. Dies ist bei der Guinier-Methode, bei der abgeschlossene Kapillaren verwendet werden, nicht möglich. Zudem wird in der Kapillare das Bulkmaterial vermessen und in der zweidimensionalen Beugung dünne Schichten in der Nähe der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit. Es lässt sich damit argumentieren, dass die reale Anordnung der Mesophase wahrscheinlich der Analyse der

Guinier-Messung am ehesten entspricht. Es wird demzufolge für die Mesophase der Verbindung \mathbf{H}_{F6} eine Anordnung wie im in Abbildung C5.3 gezeigten Modell vorgeschlagen, die eine hexagonale Wabenstruktur mit der Ebenengruppe $p6mm$ darstellt. Dies stimmt auch mit der beobachteten Textur (siehe Abbildung C5.2a) überein, die typisch für Col_{hex} -Phasen ist.

Die Verbindung \mathbf{H}_{F8} , die ein größeres perfluoriertes Segment trägt, bildet eine andere Mesophase aus. Polarisationsmikroskopisch beobachtet man für diese Phase längliche Mosaiken neben vereinzelt sphärolithischen Domänen, also das Erscheinungsbild einer kolumnaren Mesophase (siehe Abbildung C5.4a). Die röntgenographischen Untersuchungen waren erschwert durch den monotropen Charakter dieser Mesophase und durch die schwere Orientierbarkeit der Moleküle. So zeigte sich im zweidimensionalen Beugungsbild ein Verhältnis von Reflexlagen, das auf ein quadratisches Gitter deutete. Der Gitterparameter wurde zu $a_{\text{squ}} = 5.1$ nm bestimmt. Bei Röntgenbeugungsexperimenten mittels energiereicherer Synchrotron-Strahlung wurden jedoch zusätzliche Reflexe detektiert und eine Indizierung war möglich auf Basis eines rechtwinkligen Gitters. Die Gitterparameter wurden zu $a = 10.01$ nm und $b = 3.87$ nm bestimmt.

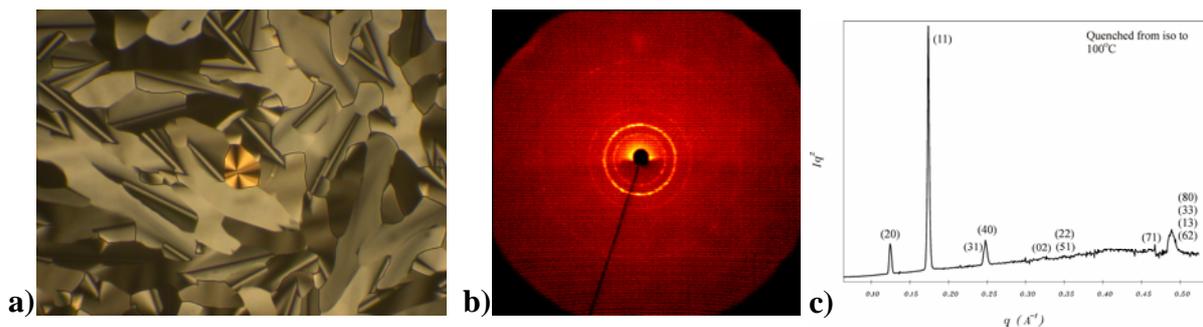


Abb. C5.4: a) Textur der Mesophase der Verbindung \mathbf{H}_{F8} bei $T = 133$ °C (Vergrößerung 200 fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild bei $T = 116$ °C. c) Pulverdiffraktogramm eines Beugungsexperimentes unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung bei $T = 100$ °C.

Aus den Daten des Röntgenbeugungsexperimentes mittels Synchrotron-Strahlung konnte eine Elektronendichtekarte rekonstruiert werden. Diese ist in Abbildung C5.5 mit dem für die Mesophase aufgestellten Modell abgebildet. Man erkennt hier, dass die Vergrößerung des perfluorierten Segmentes zu einer Veränderung der Zylinderform führt. Der in einer hexagonal kolumnaren Mesophase in den Zylindern zur Verfügung stehende Raum ist für den vergrößerten Substituenten nicht mehr ausreichend und es kommt zur Aufweitung der Zylinder in dem Sinne, dass nun 2 Seiten des Hexagons aus endverbrückten Molekülpaaren aufgebaut sind. In diesen abgeflachten Zylindern finden sich nun zwar 8 Ketten in der Querschnittsfläche eines Zylinders, jedoch ist der pro Substituent zur Verfügung stehende Platz größer als in der hexagonal kolumnaren Mesophase. Dieser Mesophasentyp wurde bei zahlreichen T-förmigen Bolaamphiphilen am Übergang von der hexagonalen Zylinderstruktur zu den Lam-Phasen gefunden.^{17,47, 99}

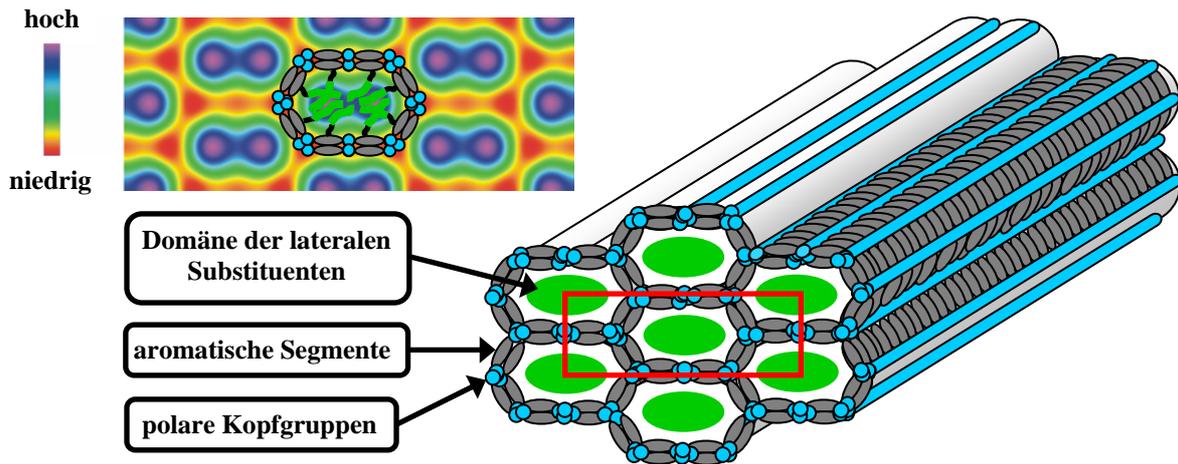


Abb. C5.5: Rekonstruierte Elektronendichtekarte der Mesophase der Verbindung H_{F8} sowie Modell der Anordnung der Moleküle in der Mesophase. Die Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

Eine weitere Vergrößerung der perfluorierten Gruppe führt zur Verbindung H_{F10} . Diese Verbindung zeigt einen ausgeprägten Polymorphismus. So beobachtet man als Tieftemperaturphase ebenfalls eine rechtwinklig kolumnare Phase mit der Ebenengruppe $c2mm$. Die darüberliegenden Phasen stellen Schichtstrukturen dar. Man beobachtet beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine Textur, die nur an den Rändern von Luftblasen eine Doppelbrechung zeigt. Bei weiterem Abkühlen wächst eine doppelbrechende Textur, die die ursprüngliche Textur schließlich vollständig verdrängt. Eine weitere Texturänderung erfolgt bei weiterer Temperaturniedrigung. Dabei beobachtet man, dass die vorher schlierig erscheinenden Domänen nun scharf voneinander abgegrenzt sind. Diese Domänen verändern sich zu Mosaiken.

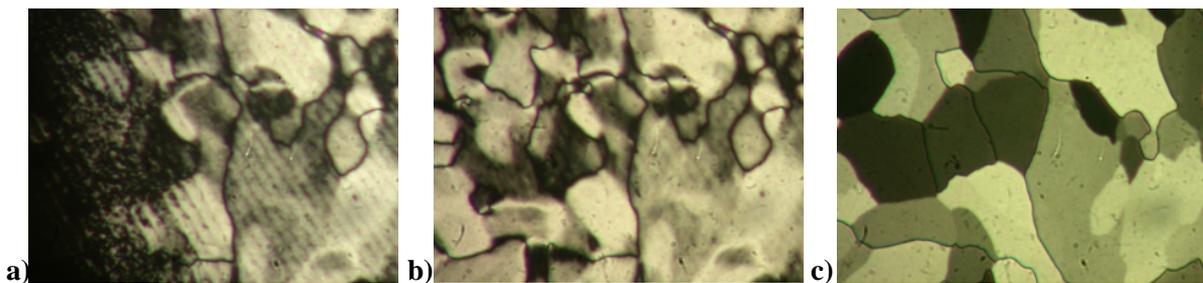


Abb. C5.6: Texturen der Mesophasen der Verbindung H_{F10} . a) Übergang von der optisch isotropen Lam_{iso} -Phase (links) zur Lam_N -Phase bei $T = 124$ °C. b) Vollständig ausgeprägte Textur der Lam_N -Phase bei $T = 122$ °C und c) Mosaiktextur der Col_{rec} -Phase bei $T = 120$ °C (Vergrößerung 100fach).

Aufgrund des monotropen Charakters der beiden Tieftemperaturphasen und des hohen Kristallisationsbestrebens der Verbindung H_{F10} war es mit den herkömmlichen Röntgenbeugungsmethoden zunächst nicht möglich, Informationen über die Struktur der kolumnaren Mesophase zu erhalten. Erst mit einer Beugungsmethode, in der Synchrotron-Strahlung verwendet wurde und damit schnell über den gesamten Temperaturbereich gescannt werden konnte, bevor eine spontane Kristallisation auftrat, konnten exakte Daten zur Struktur

gewonnen werden. Die kolumnare Phase weist ein rechtwinkliges Gitter mit den Parametern $a = 8.09$ nm und $b = 7.0$ nm auf. Die Parameter legen nahe, dass es sich bei dieser Phase nicht um die gleiche handeln kann, die für Verbindung \mathbf{H}_{F8} gefunden wurde und die ebenfalls die Ebenengruppe $c2mm$ aufweist. Das mithilfe der gefundenen Gitterparameter aufgestellte Modell für die Anordnung der Moleküle in der kolumnaren Mesophase der Verbindung \mathbf{H}_{F10} ist in der Abbildung C5.7 gezeigt.

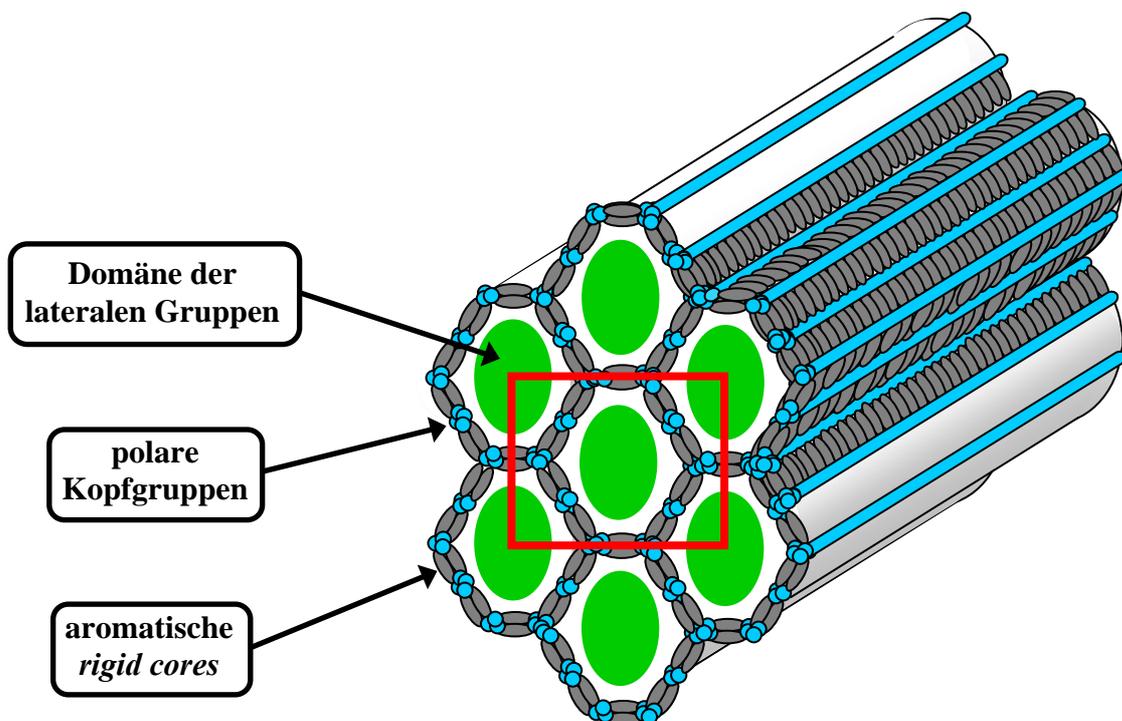


Abb. C5.7: Modell der Organisation der Moleküle in der $Col_{rec}/c2mm$ -Phase der Verbindung \mathbf{H}_{F10} . Die Elementarmasche ist rot hervorgehoben.

In dieser Wabenstruktur sind nun im Vergleich zur $Col_{rec}/c2mm$ -Phase der Verbindung \mathbf{H}_{F8} durch den weiter vergrößerten Raumbedarf der perfluorierten Segmente nicht 2, sondern 4 Seiten der hexagonalen Waben gestreckt. Jede Querschnittsfläche dieser Waben ist aus mindestens 10 Molekülen aufgebaut. In dieser Struktur, die eine der größten für derartige Moleküle gefundenen Architekturen darstellt, weisen die Zylinderwände eine Mindestdicke von 2 Molekülen auf. Die per Inkrementmethode berechnete Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle liegt mit 26 über der für eine doppelwandige Architektur (20 Moleküle) notwendigen. Die Dicke der Zylinderwände ist also mit 2 bis 3 Molekülen anzunehmen, was ein typischer Wert für derartige Riesenzylinderstrukturen ist. Auch diese Mesophase wurde bereits bei anderen Bolaamphiphilen mit lateralen R_F -Ketten gefunden.^{99, 100}

Legt man die Abfolge der Mesophasen zugrunde, so erkennt man in den kolumnaren Phasen der Verbindungen \mathbf{H}_{F6} , \mathbf{H}_{F8} und \mathbf{H}_{F10} eine schrittweise Vergrößerung der Waben bei schrittweiser Vergrößerung der perfluorierten Gruppe. Da die größte Wabenstruktur für die Tieftemperaturphase der Verbindung \mathbf{H}_{F10} gefunden wurde, wäre nun denkbar, dass bei einer Temperaturerhöhung, die einer Vergrößerung des Raumbedarfs der perfluorierten Gruppe gleichkommt, eine noch größere Wabenstruktur gebildet wird. In solch einer Struktur könnten

beispielsweise die Waben aus regulär hexagonalen Zylindern aufgebaut sein, wobei alle Kanten eine Länge von 2 Molekülen aufweisen. Die Röntgenbeugungsbilder der beiden Hochtemperaturphasen der Verbindung $\mathbf{H}_{\mathbf{F}10}$ zeigen jedoch lediglich äquidistante Reflexe auf dem Meridian, was zusammen mit dem polarisationsmikroskopischen Erscheinungsbild eine Anordnung der Moleküle in Schichten nahe legt. Für beide Mesophasen wurde ein Schichtparameter von $d = 4.2$ nm gefunden. Zusammen mit dem Texturbefund lassen sich für die beiden Phasen die in der Abbildung **C5.8** gezeigten Modelle entwickeln.

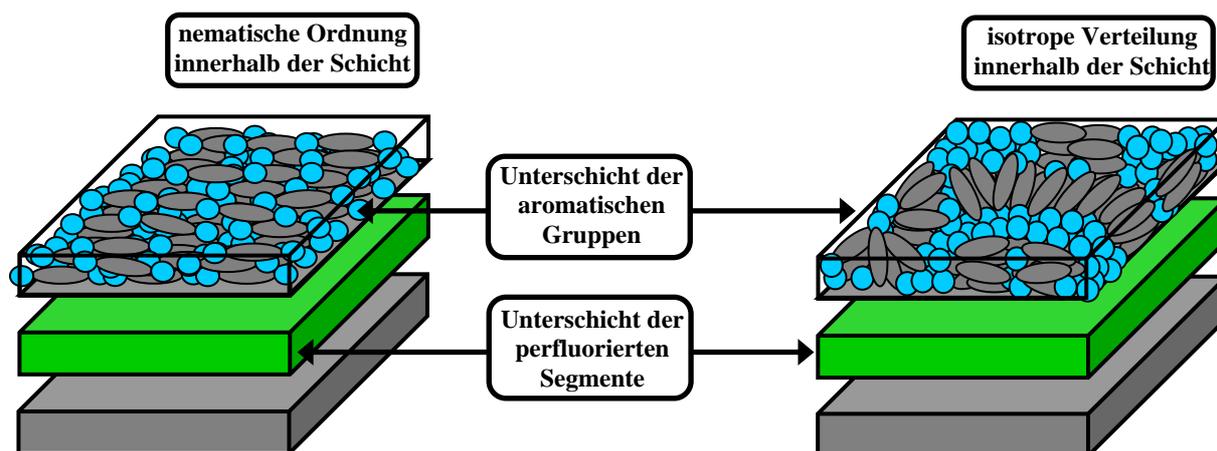


Abb. C5.8: Modelle der Anordnungen der Moleküle in der Lam_N -Phase (links) und der Lam_{iso} -Phase (rechts) der Verbindung $\mathbf{H}_{\mathbf{F}10}$.

Beginnend bei der kolumnaren Phase bewirkt eine Temperaturerhöhung also keine Aufweitung der Waben, sondern durch den vergrößerten Raumbedarf der lateralen Gruppe wird die Zylinderstruktur aufgebrochen und eine Schichtstruktur resultiert. In dieser Lam_N -Phase sind die perfluorierten Einheiten in Unterschichten segregiert und durch Schichten der aromatischen Gruppen räumlich voneinander getrennt. Die aromatischen Segmente sind dabei parallel zu den Schichten orientiert und innerhalb dieser Schicht liegt eine nematische Ordnung vor. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt der Schichtabstand unverändert, jedoch geht in den Schichten die nematische Ordnung verloren und es resultiert eine zufällige, isotrope Verteilung der aromatischen Segmente in ihrer Subschicht. Diese zufällige Verteilung begründet die polarisationsmikroskopisch beobachtete optische Isotropie dieser Lam_{iso} -Phase, deren Stabilität bestimmt ist durch die von den Molekülen ausgebildeten Wasserstoffbrückencluster, wie in Abbildung **C5.8** angedeutet.

C5.2 Bolaamphiphile mit einer carbosilanhaltigen lateralen Kette $\mathbf{H}_{\text{Si}n}$

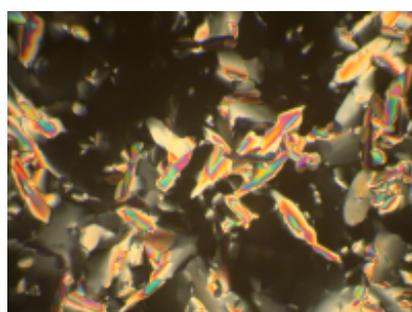
Ebenfalls sollten als laterale Substituenten Carbosilangruppen zum Einsatz kommen. Bei den Verbindungen $\mathbf{H}_{\text{Si}1}$, $\mathbf{H}_{\text{Si}3}$ und $\mathbf{H}_{\text{Si}4}$ sind die perfluorierten Gruppen durch Carbosilanreste verschiedener Größe ausgetauscht. Die Verbindungen $\mathbf{H}_{\text{Si}1}$ und $\mathbf{H}_{\text{Si}3}$ bildet eine Mesophase aus, wohingegen für die Verbindung $\mathbf{H}_{\text{Si}4}$ mit dem größten Carbosilanrest drei Mesophasen beobachtet wurden.

Tab.C5.2: Umwandlungstemperaturen, Gitterparameter und Volumina der Verbindungen H_{Si} .

| Verb. | T [°C] ΔH [kJ/mol] | d [nm] |
|-----------|--|------------------|
| H_{Si1} | cr 97 Col _{hex} /p6mm 117 is 13.51 5.01 | $a_{hex} = 3.64$ |
| H_{Si3} | cr 104 Lam _{Sm} 115 is 20.0 3.46 | $d = 4.0$ |
| H_{Si4} | cr 81 Lam _{Sm} 118 Lam _N 128 Lam _{iso} 132 is 18.18 3.70 | $d = 4.2$ |

| Verb. | V_{Mol} [nm ³] | V_{Zelle} [nm ³] ($a_{hex}^2 * \sin 60 * 0.45$) | n_{Zelle} |
|-----------|---------------------------------|--|-------------|
| H_{Si1} | 0.87 | 5.16 | 5.95 |

Die Verbindung H_{Si1} trägt in dieser Reihe die kleinste laterale Gruppe. Polarisationsmikroskopisch beobachtet man eine Textur, die Charakteristika einer optisch einachsigen, kolumnaren Mesophase trägt.

Abb. C5.9: Textur der Mesophase der Verbindung H_{Si1} bei $T = 110$ °C (Vergrößerung 200fach).

In Röntgenbeugungsexperimenten (Guinier-Methode) wurden 3 zueinander kommensurable Reflexlagen gefunden, deren Verhältnis sich mit einem hexagonalen Gitter zur Deckung bringen lässt. Der Gitterparameter wurde zu $a_{hex} = 3.64$ nm ermittelt. Die daraus berechnete Kantenlänge der Zylinder ist mit $a = 2.10$ nm in guter Übereinstimmung mit der Moleküllänge. Die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle wurde zu $n = 6$ berechnet. Für die Anordnung der Moleküle in der Mesophase der Verbindung H_{Si1} wird daher das in der Abbildung **C5.3** für die Mesophase der Verbindung H_{F6} gezeigte Modell vorgeschlagen. Lediglich die Domänen der perfluorierten Segmente werden nun von den siliciumhaltigen Alkylsubstituenten besetzt. Die lateralen Substituenten der Verbindungen H_{F6} und H_{Si1} weisen ähnliche Volumenfraktionen auf und für die Mesophasen wurde der gleiche Gitterparameter gefunden.

Die Verbindung H_{Si3} trägt im Vergleich zur Verbindung H_{Si11} einen größeren Substituenten. Polarisationsmikroskopisch beobachtet man für die Mesophase der Verbindung H_{Si3} eine Fächertextur, die für smektische Phasen charakteristisch ist (siehe Abbildung **C5.10a**).

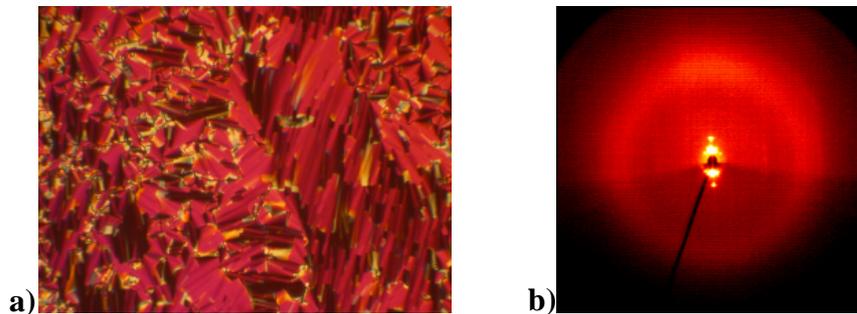


Abb. C5.10: a) Textur der Mesophase der Verbindung H_{Si3} bei $T = 113^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 200fach) und b) zweidimensionales Röntgenbeugungsbild bei $T = 109.5^\circ\text{C}$.

Bei Röntgenbeugungsexperimenten an orientierten Proben wurden im zweidimensionalen Beugungsbild äquidistante Reflexe auf dem Meridian detektiert. Der Schichtabstand wurde zu $d = 4.0\text{ nm}$ bestimmt. Die Maxima der diffusen Streuung liegen auf dem Meridian. Für die Anordnung der Moleküle wird ein Modell vorgeschlagen, in der die Carbosilangruppen in Schichten segregiert und durch Schichten der aromatischen Gruppen räumlich voneinander getrennt sind. In dieser lamellenartigen Struktur sind die aromatischen Gruppen innerhalb ihrer Subschicht in einer smektischen Ordnung organisiert. Dieselbe Anordnung wurde auch für die Tieftemperaturphase der Verbindung H_{Si4} gefunden.

Die Verbindung H_{Si4} bildet drei Mesophasen aus, bei denen es sich um Schichtstrukturen handelt. So beobachtet man polarisationsmikroskopisch beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zunächst eine Defektstruktur, die große pseudoisotropische Bereiche aufweist. Bei weiterem Abkühlen kommt es am Phasenübergang zur Ausbildung einer optisch biaxialen, in Teilen schlierigen Textur. Alle vorher isotropen Bereiche werden doppelbrechend. Bei fortgesetztem Abkühlen kommt es am Übergang zur Tieftemperaturphase nur zu kleinen Änderungen im Erscheinungsbild. Lediglich die vorher unscharf erscheinenden Domänen werden nun plastischer.

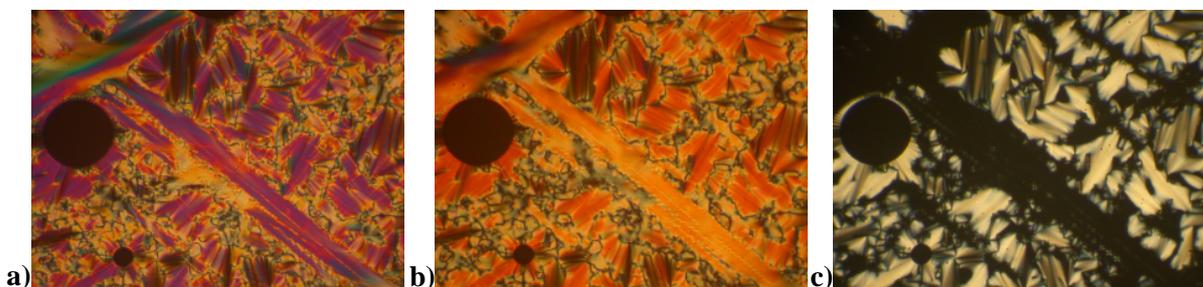


Abb. C5.11: Texturen der Mesophasen der Verbindung H_{Si4} . a) Lam_{Sm} bei $T = 110^\circ\text{C}$, b) Lam_N bei $T = 125^\circ\text{C}$, c) Lam_{iso} bei $T = 130^\circ\text{C}$ (Vergrößerung 200fach).

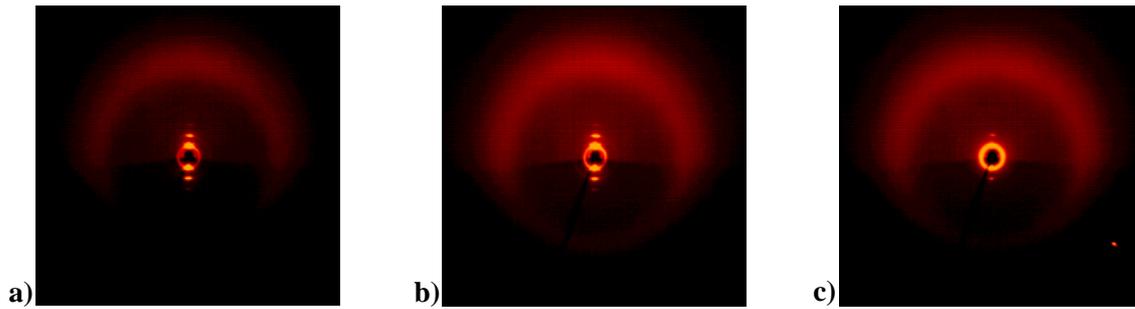


Abb. C5.12: Zweidimensionale Röntgendiffraktogramme der Mesophasen der Verbindung HSi_4 .
 a) Lam_{Sm} bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, b) Lam_{N} bei $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, c) Lam_{iso} bei $T = 128.5\text{ }^\circ\text{C}$.

In Röntgenbeugungsexperimenten an orientierten Proben wurden bei allen drei Phasen äquidistante Reflexe auf dem Meridian gefunden. Der Schichtparameter aller drei Phasen wurde zu $d = 4.2\text{ nm}$ bestimmt.

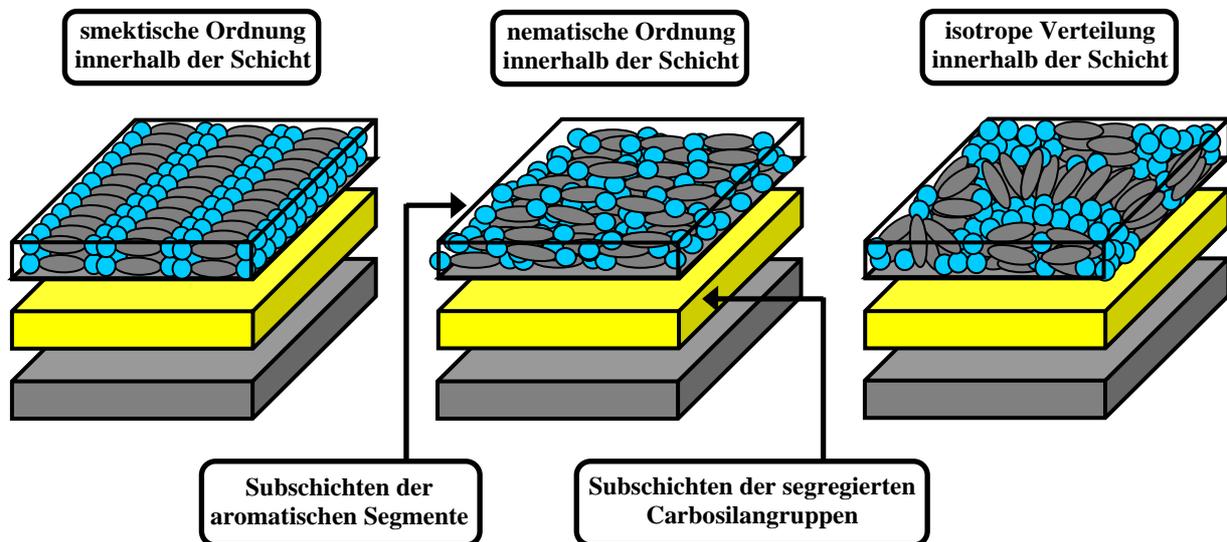


Abb. C5.13: Modelle der Lam_{Sm} -Phase (links), Lam_{N} -Phase (Mitte) und Lam_{iso} -Phase (rechts).

Zusammen mit den beobachteten Texturen lassen sich für die Organisation der Moleküle in diesen Mesophasen die in Abbildung **C5.13** gezeigten Modelle vorschlagen. In allen drei Fällen handelt es sich um eine Schichtstruktur, in der die Carboxilaneinheiten in eigene Subschichten segregiert sind. Diese sind durch Subschichten der aromatischen Gruppen räumlich voneinander getrennt. Die Röntgenbeugungsexperimente zeigten, dass sich der Schichtabstand bei Temperaturänderung nicht verändert. Es kommt lediglich zu einer Änderung des Ordnungsgrades innerhalb der Schicht, in der die aromatischen Segmente organisiert sind. In der Tieftemperaturphase sind die Biphenylsegmente in der Schicht wie in einer smektischen Phase angeordnet (Lam_{Sm}). Eine Temperaturerhöhung geht einher mit einem Verlust der Positionsfernordnung der Aromaten, so dass diese in der Schicht nur noch eine Orientierungsfernordnung aufweisen, mithin innerhalb der Schicht eine nematische Ordnung vorliegt (Lam_{N} -Phase). Bei weiterer Temperaturerhöhung weisen die Moleküle am Übergang zur Lam_{iso} -Phase eine so hohe Beweglichkeit auf, dass die nematische Ordnung verloren geht und

die Moleküle nun in der Schicht zufällig verteilt sind. Diese isotrope Verteilung der Moleküle begründet das polarisationsmikroskopisch zu beobachtende optisch isotrope Erscheinungsbild. Diese Phasensequenz wurde für eine Vielzahl anderer Bolaamphiphile mit lateralen Ketten beobachtet.^{47,99}

C5.3 Zusammenfassung des Mesophasenverhaltens der Triblockmoleküle mit modifizierter polarer Kopfgruppe H_x

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die gefundene Phasenabfolge große Ähnlichkeiten zu denen der Bolaamphiphile mit identischen polaren Gruppen aufweist.⁹⁹ Es kann geschlußfolgert werden, dass die Amid-Gruppe keinen besonderen Effekt in Bezug auf die ausgebildeten Mesophasen zeigt. Lediglich ein Einfluß auf die Mesophasenstabilität war zu beobachten. Die Vergrößerung einer polaren Gruppe durch die Einführung einer Amid-Gruppe, die ebenfalls zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist, sollte durch die erhöhten attraktiven Wechselwirkungen theoretisch zu einer Mesophasenstabilisierung führen. Ein Vergleich mit den Bolaamphiphilen ohne Amid-Gruppe zeigt, dass keine Stabilisierung, sondern in einigen Fällen sogar eine Destabilisierung zu beobachten ist. Ein Vergleich der Bolaamphiphile ohne Amid-Gruppe mit den hier diskutierten Verbindungen, die die gleichen Phasen ausbilden, zeigt, dass der f_R -Wert der lateralen Substituenten (und damit deren Raumbedarf) annähernd gleich ist. Allerdings ist einschränkend anzumerken, dass keine direkte Vergleichbarkeit möglich ist, da die Vergleichssubstanzen zum überwiegenden Teil noch andere Mesophasen ausbilden.

Interessant ist auch der Vergleich mit den in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Terphenylsystemen. Für diese zweifach substituierten Terphenyle findet man in den von ihnen gebildeten Zylinderstrukturen im Querschnitt der Zylinderwände 1-1.5 Moleküle. Für die hier beschriebenen einfach substituierten Biphenylsysteme finden sich dagegen 2-3 Moleküle. Offensichtlich können sich die Biphenyle besser parallel packen, da die Substituenten die Möglichkeit haben, in den benachbarten Raum auszuweichen. Im Falle der zweifach substituierten Terphenyle ist dies nicht möglich, da durch das Substitutionsmuster immer ein Substituent an der gegenüberliegenden Seite die parallele Packung mit einem anderen aromatischen Segment stark stört. Hier ist auch der Grund zu suchen, warum für die Schichtstrukturen der Terphenylsysteme nur Lam_{iso} -Phasen gefunden wurden. Der gegenüber den Biphenylen verlängerte *rigid core* sollte eine bessere parallele Packung erlauben und bevorzugt Schichtstrukturen ausbilden, die eine (Positions- und Orientierungs-)Fernordnung innerhalb der Schicht aufweisen (Lam_{Sm} , Lam_N). Jedoch führt offensichtlich die Anbringung der beiden Substituenten an entgegengesetzten Seiten zu einer Störung dieser parallelen Ordnung, so dass für diese Art von Mesogenen ausschließlich Lam_{iso} -Phasen gefunden wurden, in denen eine isotrope Verteilung der aromatischen Segmente in den Schichten vorliegt.

D Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung der mesomorphen Eigenschaften neuartiger polyphiler Blockmoleküle. Dazu wurde auf Erkenntnisse vorhergehender Arbeiten aufgebaut. In diesen Arbeiten wurden an aromatische Segmente, die an beiden Enden polare Kopfgruppen tragen, lipophile Gruppen in seitlicher Position angeknüpft. In diesen Molekülen waren nun die beiden grundlegenden Bauprinzipien die zur Ausbildung mesogener Eigenschaften essentiell sind – Formanisotropie und Amphiphilie – miteinander kombiniert. Es konnte gezeigt werden, dass derartige Moleküle in der Lage sind, neue, komplexe Mesophasenstrukturen auszubilden, die von klassischen flüssigkristallinen Systemen nicht bekannt sind.

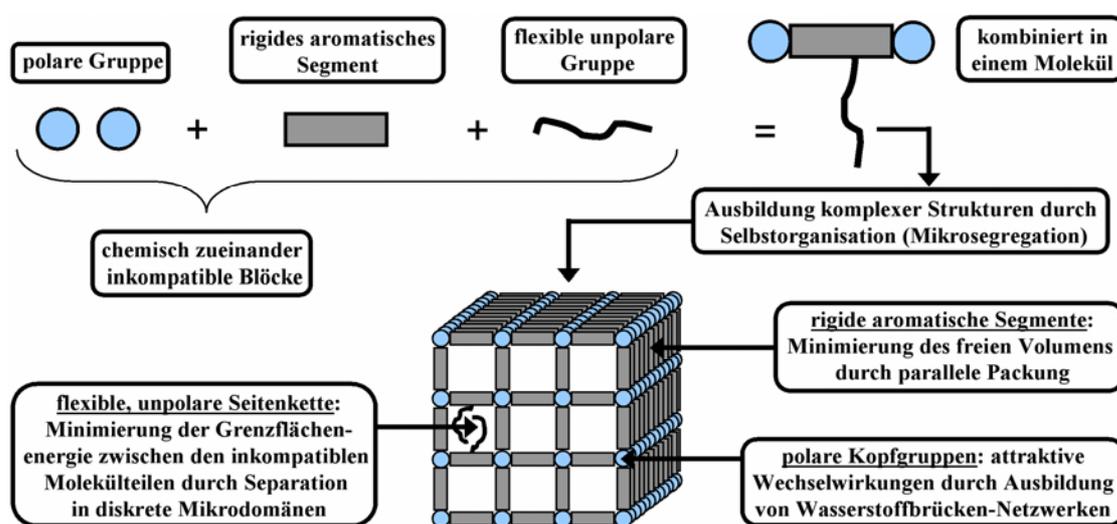


Abb.D1: Allgemeine Erläuterung zur Selbstorganisation niedermolekularer Blockmoleküle.

Dabei wurden bisher ausschließlich Dreiblocksysteme untersucht, d.h. aromatische Biphenyl- und Terphenylsysteme, an deren Enden polare Kopfgruppen geknüpft waren und zusätzlich in seitlicher Position sich eine lipophile Gruppe befand. Es sollte nun in dieser Arbeit untersucht werden, ob durch die Einbringung eines vierten, inkompatiblen Blockes sich noch komplexere Phasenstrukturen realisieren lassen. Als Grundstruktur wurde das in Abbildung **D2** gezeigte p-Terphenylsystem gewählt. An diesem *rigid core* befinden sich an beiden terminalen Positionen polare Diol-Kopfgruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Am mittleren Phenylring sind zwei sich an gegenüberliegenden Seiten befindliche Substituenten über eine Etherbindung an den aromatischen Kern geknüpft.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit der Variation der Größe der an dieses p-Terphenylsystem fixierten lateralen Substituenten und den unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten chemisch verschiedener, zueinander unverträglicher lateraler Gruppen und die damit einhergehenden Änderungen der mesomorphen Eigenschaften. In einem weiteren Teil wurden bolaamphiphile Dreiblockmoleküle untersucht, die an beiden Enden des aromatischen Grundgerüsts verschiedene Kopfgruppen tragen. Dabei wurden ebenfalls verschiedene

laterale Gruppen an die Grundstruktur geknüpft und die mesomorphen Eigenschaften dieser Systeme studiert.

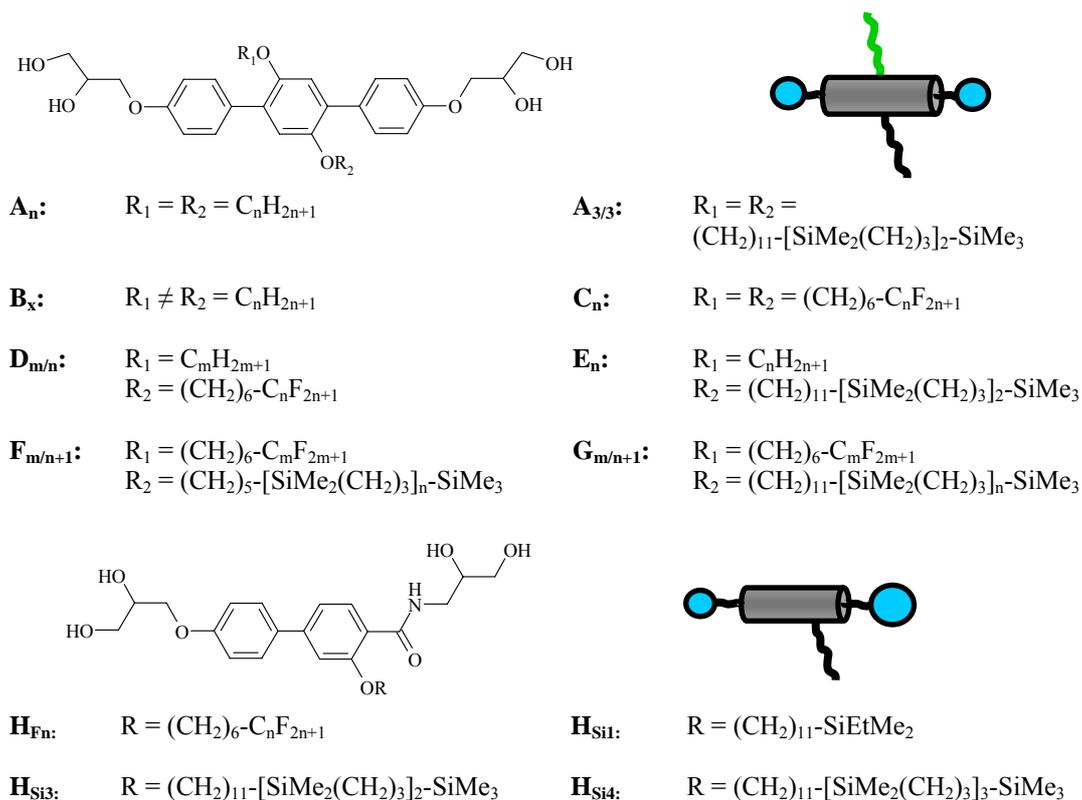


Abb. D2: Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zielstrukturen.

Die Synthese der untersuchten Verbindungen erfolgte unter Rückgriff auf bekannte Reaktionen der organischen Synthesechemie im Sinne einer konvergenten Synthese. Dazu wurden zunächst strukturell einfache Komponenten aufgebaut und über den Schlüsselschritt einer SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion zu den aromatischen Grundstrukturen verknüpft. Die lateralen Substituenten wurden in der Mehrzahl der Verbindungen in einem späten Syntheseschritt mittels Veretherung nach WILLIAMSON an den aromatischen Kern gebunden. Die Charakterisierung der Mesophasen erfolgte durch Polarisationsmikroskopie (POM), Differentialkalorimetrie (DSC) sowie Röntgenbeugungsexperimenten an nichtorientierten Proben (Guinier) und orientierten Proben (SAXS, WAXS).

Zunächst wurde damit begonnen, zu Vergleichszwecken bolaamphiphile Terphenylstrukturen zu generieren, die zwei Substituenten chemisch gleicher Natur tragen. Dazu wurden im Falle der Verbindungen **A_n** Alkylketten verschiedener Länge gewählt (Anzahl der Kohlenstoffatome $n = 12, 14, 16, 18$). Es zeigte sich, dass nur die beiden Derivate mit den kürzesten Ketten flüssigkristalline Phasen ausbilden. Die monotrope Mesophase der Verbindung **A₁₂** weist ein quadratisches Gitter auf. In dieser Col_{sq}-Phase, die eine Zylinderstruktur darstellt, bilden die aromatischen Segmente die Zylinderwände und die lateralen Alkylketten besetzen die Zylinderinnenräume. Die an den Ecken dieser Zylinder sich befindenden Kopfgruppen stabilisieren das Gesamtsystem durch die Ausbildung eines dynamischen Wasserstoff-

brückennetzwerkes. Die Struktur der (monotropen) Mesophase der Verbindung **A₁₄** konnte aufgrund des hohen Kristallisationsbestrebens nicht aufgeklärt werden. Im Falle der Verbindungen **B_x** wurden Alkylketten unterschiedlicher Länge als Substituenten eingesetzt. Dabei erfolgte die Variation derart, dass die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Seitenketten konstant gehalten wurde, d.h. bei Verlängerung einer Kette wurde die andere verkürzt. Für die Verbindung **B₁** ($R_1 = C_8H_{17}$, $R_2 = C_{14}H_{29}$) wurde eine Col_{squ}-Phase gefunden, die jener der Verbindung **A₁₂** entspricht. Eine Veränderung der Kettenlängenassymetrie bei Verbindung **B₂** ($R_1 = C_6H_{13}$, $R_2 = C_{16}H_{33}$) führt nicht zu einer Änderung der Mesophasenstruktur, sondern lediglich zu einer Mesophasendestabilisierung. Für die Verbindung **B₃** ($R_1 = C_4H_9$, $R_2 = C_{18}H_{37}$) konnte keine Mesophase beobachtet werden.

Der Ersatz der Alkylketten durch carbosilanhaltige Alkylketten führte bei Verbindung **A_{3/3}** ($R_1 = R_2 = (CH_2)_{11}-[SiMe_2(CH_2)_3]_2-SiMe_3$) nicht zur Ausbildung von Mesophasen, diese liegt bei Raumtemperatur als Öl vor.

In einem weiteren Ansatz wurden nun semiperfluorierte Alkylketten eingesetzt. Es zeigte sich, dass alle Verbindungen **C_n** ($R_1 = R_2 = (CH_2)_6-C_nF_{2n+1}$, $n = 4, 6, 8, 10$) mesomorphe Eigenschaften aufweisen. Die Verbindung **C₄** bildet eine Col_{squ}-Phase aus, die der der Verbindung **A₁₂** entspricht. Lediglich die sich in den Zylinderinnenräumen befindlichen Alkylketten sind hier durch semiperfluorierte Segmente ersetzt. Vergrößert man nun durch Verlängerung der perfluorierten Segmente den Raumanpruch der lateralen Gruppen, so resultiert im Falle der Verbindungen **C₆** und **C₈** eine hexagonal kolumnare Phase. In dieser Architektur sind die Zylinder aus regulär sechseckigen Säulen aufgebaut. In den Zylinderinnenräumen, wo im Querschnitt pro lateraler Kette mehr Platz zur Verfügung steht als in einer Architektur, die aus viereckigen Zylindern aufgebaut ist, befinden sich die semiperfluorierten Ketten. Die jeweilig ausgebildete Zylinderform lässt sich also über den Platzbedarf der lateralen Substituenten steuern. In der Mesophase der Verbindung **C₈** findet bei Temperaturerhöhung eine Umwandlung zu einer anderen Struktur statt. Der in den Zylindern zur Verfügung stehende Raum ist durch die Temperaturerhöhung für die Substituenten nicht mehr ausreichend. Die Zylinderstruktur wird aufgebrochen und es resultiert eine Schichtstruktur, in der die perfluorierten Gruppen separate Unterschichten ausbilden und durch Subschichten der aromatischen Segmente räumlich voneinander getrennt sind. Für die Mesophase der Verbindung **C₁₀** mit den größten perfluorierten Gruppen wird ebenfalls diese Schichtanordnung gefunden.

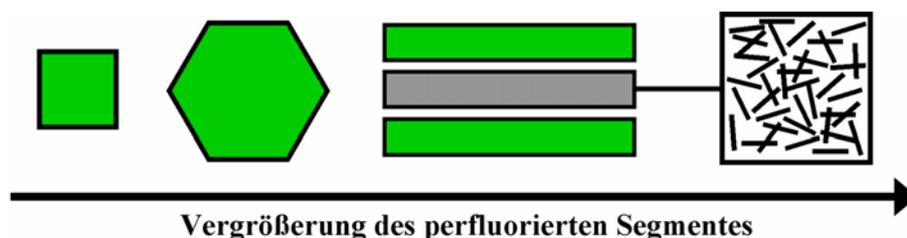


Abb.D3: Packungsmotive der Mesophasen der Verbindungen **C_n**.

Es findet hier also bei schrittweiser Vergrößerung der Seitenketten, bedingt durch den steigenden Raumbedarf dieser Gruppen ein Übergang von Zylinderstrukturen mit größer

werdendem Querschnitt zu einer Schichtstruktur statt. Dieses Verhalten wurde auch schon für eine Vielzahl anderer Bolaamphiphile mit einer lateralen Kette beobachtet.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit Tetrablockmolekülen, in denen zwei chemisch verschiedene, d.h. zueinander inkompatible Substituenten miteinander verknüpft sind. Im Falle der Verbindungen $\mathbf{D}_{m/n}$ wurden Alkylketten mit semiperfluorierten Alkylketten kombiniert und in ihrer Größe systematisch variiert ($R_1 = C_mH_{2m+1}$, $m = 10, 12, 14, 16, 18, 20$; $R_2 = (CH_2)_6-C_nF_{2n+1}$, $n = 4, 6, 8, 10, 12$). Hier sollte vordergründig untersucht werden, ob die zueinander inkompatiblen Substituenten in räumlich voneinander getrennte Bereiche segregieren und wie sich bei veränderter Größe der veränderte Raumanpruch auf die ausgebildete Mesophasenstruktur auswirkt. Für die Vertreter mit den kleinsten Substituenten wurde die Ausbildung einer Col_{squ} -Phase beobachtet, die Ähnlichkeiten zu den Mesophasen der Verbindungen \mathbf{A}_{12} und \mathbf{C}_4 aufweist. Elektronendichterechnungen von aus Beugungsexperimenten mittels Synchrotronstrahlung erhaltenen Daten zeigten, dass die beiden inkompatiblen Substituenten sich voneinander separieren: Die perfluorierten Segmente konzentrieren sich in der Mitte der Zylinderinnenräume und die Alkylketten benachbarter Moleküle mischen sich mit den relativ langen Alkylspacern der semiperfluorierten Alkylkette. Es findet eine Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie statt: Der perfluorierte Kern ist von einer Alkylschale umgeben, welche wiederum durch die von den aromatischen Segmenten gebildeten Zylinderwände begrenzt wird. Verlängert man nun die lateralen Ketten, so ist durch den gestiegenen Raumanpruch der Substituenten in einer Architektur die aus quadratischen Zylindern aufgebaut ist nicht mehr ausreichend Platz und es kommt statt dessen zur Bildung einer Anordnung aus im Querschnitt deformierten fünfeckigen Zylindern. Betrachtet man die Querschnittsfläche einer solchen Wabenstruktur, so erkennt man dass diese Deformation notwendig ist, da mit regulären Pentagonen eine Fläche nicht vollständig gefüllt werden kann. Der fluide Charakter von Mesophasen erlaubt im Gegensatz zu kristallin-festen Phasen eine derartige Deformation von vormals regulären Bausteinen und damit auch die Ausbildung einer Architektur, die aus pentagonalen Zylindern aufgebaut ist. In diesen Mesophasen erfolgt ebenfalls eine Segregation der Substituenten innerhalb der Zylinder. Bei einer weiteren Vergrößerung der Substituenten erfolgt wiederum eine Formänderung der die Struktur aufbauenden Zylinder. Diese weisen nun eine regulär hexagonale Form auf. Elektronendichterechnungen zeigten, dass auch hier eine intrakolumnare Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie stattfindet. Bei großen Perfluorgruppen und relativ kleinen Alkylketten konzentrieren sich die perfluorierten Gruppen im Kern und sind umgeben von der Domäne der Alkylketten. Bei sehr kleinen R_F -Segmenten findet keine derartige intrakolumnare Segregation statt. Die beiden Substituenten sind in diesem Fall vollständig gemischt. Dieses Verhalten wurde auch für die Mesophasen, die aus fünfeckigen Zylindern aufgebaut sind, beobachtet. Vergrößert man ausgehend von der Col_{hex} -Phase das perfluorierte Segment weiter, so wächst der Raumanpruch der semiperfluorierten Kette derart, dass der in den hexagonalen Zylindern zur Verfügung stehende Platz nicht mehr ausreichend ist. So findet man für die Verbindungen $\mathbf{D}_{10-16/12}$ mit dem größten perfluorierten Segment ($C_{12}F_{25}$) in dieser Reihe die Ausbildung einer Struktur, in der neben verzerrt achteckig geformten Zylindern auch quadratisch geformte Zylinder

vorliegen. In den achteckigen Zylindern sind die R_F -Ketten konzentriert, während sich in den quadratischen Zylindern ausschließlich Alkylketten befinden. Die Verzerrung der octagonalen Zylinder lässt sich damit erklären, dass die semiperfluorierten Ketten zu kurz sind, um in einem regulär octagonal geformten Zylinder die Mittelpunkte der Innenräume erreichen und den Raum vollständig ausfüllen zu können, was im Falle abgeflachter Zylinder aber möglich ist. Die meisten der diskutierten Mesophasen stellen *core-shell*-Morphologien dar, in denen sich die perfluorierten Gruppen in der Mitte der Zylinder konzentrieren und von einem Kontinuum der Alkylketten, die sich mit dem relativ langen Alkylspacer mischen, umgeben sind. Für die Verbindung $D_{20/8}$ findet man eine Struktur, die aus Hexagonen aufgebaut ist. Im Falle dieser Struktur findet nun eine Segregation statt, in der die Substituenten in verschiedene Zylinder segregieren. Da aber in einer hexagonalen Struktur keine vollständige Entmischung stattfinden kann, da sich bei Betrachtung der Querschnittsfläche immer zwei gleichartige Bereiche berühren würden, müssen zwangsläufig auch gemischte Bereiche vorliegen. Die Lösung dieses Frustrationsproblems findet man in der Col_{hex} -Phase der Verbindung $D_{20/8}$, die die Ebenengruppe $p3m1$ aufweist: Zylinder, die ausschließlich perfluorierte Gruppen enthalten sind abwechselnd umgeben von Zylindern, in denen sich Alkylketten befinden und Zylindern, in denen beide Substituenten vorliegen. Betrachtet man die Querschnittsfläche einer derartigen Architektur, so kann diese als eine dreifarbige Parkettierung der Fläche verstanden werden. Für die Verbindung $D_{18/10}$, die eine kürzere Alkylkette und ein längeres perfluoriertes Segment trägt, findet man eine kolumnare Phase, die ein rechtwinkliges Gitter aufweist. Die außergewöhnlich großen Gitterparameter ($a = 11.8 \text{ nm}$, $b = 28.6 \text{ nm}$) legen nahe, dass es sich hier ebenfalls um eine Architektur handelt, in der die Substituenten in getrennte Zylinder segregiert sind. Die exakte Struktur konnte bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht aufgeklärt werden.

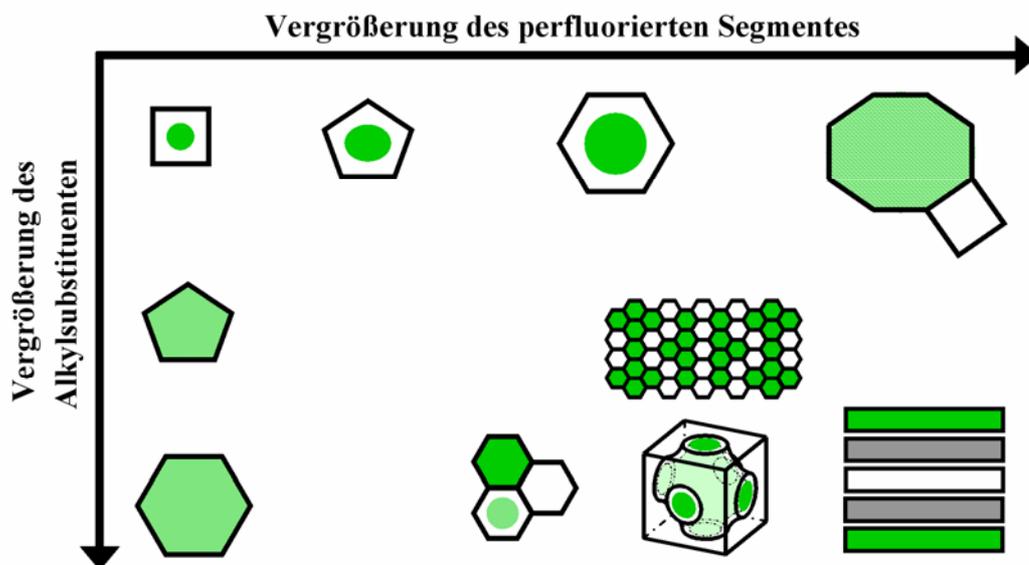


Abb.D4: Packungsmotive der Mesophasen der Verbindungen $D_{m/n}$.

Verlängert man die Alkylkette, so findet man die Ausbildung einer kubischen Phase. Diese Phase der Verbindung $D_{20/10}$ weist die Raumgruppe $Im3m$ auf. In dieser Struktur befinden

sich zwei unendliche Kontinua, die sich gegenseitig durchdringen. Diese Kontinua werden von den beiden Substituenten gebildet und weisen an den Knotenpunkten eine sechsfache Verzweigung auf. Die aromatischen Segmente konzentrieren sich dabei auf der Minimalfläche, die die beiden Kontinua räumlich voneinander trennt. Es findet hier also ebenfalls eine Segregation der beiden inkompatiblen Substituenten in räumlich voneinander getrennte Bereiche statt. Für die Verbindungen $\mathbf{D}_{18/12}$ und $\mathbf{D}_{20/12}$, die die größten in dieser Reihe verwendeten Substituenten tragen, findet man die Ausbildung einer Schichtstruktur. Der Raumbedarf der lateralen Gruppen ist offenbar zu groß, als dass eine Zylinderstruktur ausgebildet werden könnte. Stattdessen bilden die Substituenten separate Unterschichten aus, die durch Schichten der aromatischen Segmente räumlich voneinander getrennt sind. Es liegt hier also eine Doppelschichtstruktur vor, in der die Substituenten in räumlich voneinander getrennte Bereiche segregieren, was zu einer ABAC-Packung führt. Dabei liegt in den Schichten der perfluorierten Segmente eine zusätzliche Positionsfernordnung vor.

In einem weiteren Ansatz wurden Alkylketten mit carbosilanhaltigen Ketten kombiniert. Bei diesen Verbindungen \mathbf{E}_n ($R_1 = C_nH_{2n+1}$, $n = 12, 14, 16, 18$; $R_2 = (CH_2)_{11}-[SiMe_2(CH_2)_3]_2-SiMe_3$) wurde die Länge des Alkylsubstituenten schrittweise verlängert. Es zeigte sich, dass alle Verbindungen eine $Col_{hex}/p6mm$ -Phase ausbilden, in der die Substituenten nicht in getrennte Zylinder segregieren. Es wird hier ebenfalls eine intrakolumnare Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie diskutiert. Dieser Ansatz wurde nicht weiter verfolgt.

Eine dritte Möglichkeit zur Generierung von Tetrablockmolekülen fand sich in der Kombination von semiperfluorierten Alkylketten mit carbosilanhaltigen Alkylketten. Diese Verbindungen $\mathbf{F}_{m/n+1}$ ($R_1 = (CH_2)_6-C_mF_{2m+1}$, $m = 6, 8, 10$; $R_2 = (CH_2)_5-[SiMe_2(CH_2)_3]_n-SiMe_3$, $n = 1, 2, 3$) zeigen in ihrer Phasenabfolge große Ähnlichkeiten zu den Verbindungen $\mathbf{D}_{m/n}$, die statt eines Carbosilanrestes eine n -Alkylkette als zweiten Substituenten tragen. So findet man für die Verbindung mit den kleinsten lateralen Gruppen eine Struktur, die aus Zylindern mit pentagonaler Querschnittsfläche aufgebaut ist. Hier findet, wie im Falle der Verbindungen $\mathbf{D}_{m/n}$, eine Segregation innerhalb der Zylinder statt: Die perfluorierten Gruppen konzentrieren sich im Kern und sind umgeben von einem Kontinuum, welches durch Mischung der Carbosilangruppen mit den Alkylspacern der semiperfluorierten Ketten gebildet wird. Eine Vergrößerung der lateralen Substituenten führt zu der schon beschriebenen $Col_{hex}/p6mm$ -Phase, in der ebenfalls eine *core-shell*-Anordnung vorliegt. Wird der Raumbedarf weiter vergrößert, beobachtet man die Ausbildung der $Col_{hex}/p3m1$ -Phase, in der eine Segregation der beiden Substituenten in getrennte Zylinder stattfindet. Dabei stellen die Verbindungen $\mathbf{F}_{10/3}$ und $\mathbf{G}_{8/2}$ eine Ausnahme dar: Hier beobachtet man bei Temperaturerhöhung einen Übergang von der $Col_{hex}/p3m1$ -Phase zu der $Col_{hex}/p6mm$ -Phase, d.h. hier findet ein Übergang von einer *interkolumnaren* zu einer *intrakolumnaren* Segregation, also beiden konkurrierenden Formen der Segregation statt. Für sehr große laterale Substituenten wird wiederum eine Schichtstruktur gefunden, in der die lateralen Gruppen in Subsichten segregieren, die durch Schichten der aromatischen Segmente räumlich voneinander getrennt sind, was zu einer ABAC-Packung führt. In dieser Lam_{iso} -Phase sind die aromatischen *rigid cores* in ihrer Subsicht zufällig orientiert.

Die Verbindungen $\mathbf{G}_{m/n+1}$ ($\mathbf{R}_1 = (\text{CH}_2)_6\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}$, $m = 6, 8, 10$; $\mathbf{R}_2 = (\text{CH}_2)_{11}\text{-}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3]_n\text{-SiMe}_3$, $n = 1, 2, 3$), die im Unterschied zu den Verbindungen $\mathbf{F}_{m/n+1}$ lediglich eine längere Spacereinheit zwischen aromatischem Kern und der Carbosilaneinheit tragen, zeigen einige Gemeinsamkeiten in den ausgebildeten Phasenstrukturen. So findet man für die Verbindungen mit kleinen Substituenten die Ausbildung der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase, in der eine Segregation im Sinne einer *core-shell*-Morphologie stattfindet. Eine Vergrößerung der Substituenten führt wiederum zur Ausbildung der $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ -Phase, also einer interkolumnaren Segregation der lateralen Substituenten. Eine weitere Vergrößerung der lateralen Gruppen führt zu der schon beschriebenen Lam_{iso} -Phase, in der eine Segregation der Substituenten in Schichten erfolgt. Es finden sich jedoch Ausnahmen von dieser Phasenabfolge. So wird für die Verbindung $\mathbf{G}_{10/2}$ eine $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase gefunden, in der die Zylinder aus Rhomben aufgebaut sind. Dabei bilden endverbrückte Paare der aromatischen Segmente die Kanten dieser Zylinder. In dieser Struktur findet eine Segregation der Substituenten in benachbarte Rhomben statt, also eine vollständige Segregation aller inkompatibler Gruppen in getrennte Bereiche. Bei Betrachtung der Querschnittsfläche erkennt man, dass es sich hier um eine zweifarbige Parkettierung der Ebene handelt. Bei Temperaturerhöhung bildet sich eine deformierte Schichtstruktur, bei der es sich wahrscheinlich um eine ondulierte oder modulierte Variation der oben beschriebenen Lam_{iso} -Phase handelt. Die Struktur der Mesophase der Verbindung $\mathbf{G}_{8/4}$ konnte bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht aufgeklärt werden. Da diese Mesophase in der Phasenfolge zwischen der $\text{Col}_{\text{hex}}/p3m1$ -Phase und der Lam_{iso} -Phase liegt, könnte es sich hier, da eine doppelbrechende Textur beobachtet wird, um eine deformierte kubische Struktur mit 3D-Gitter handeln.

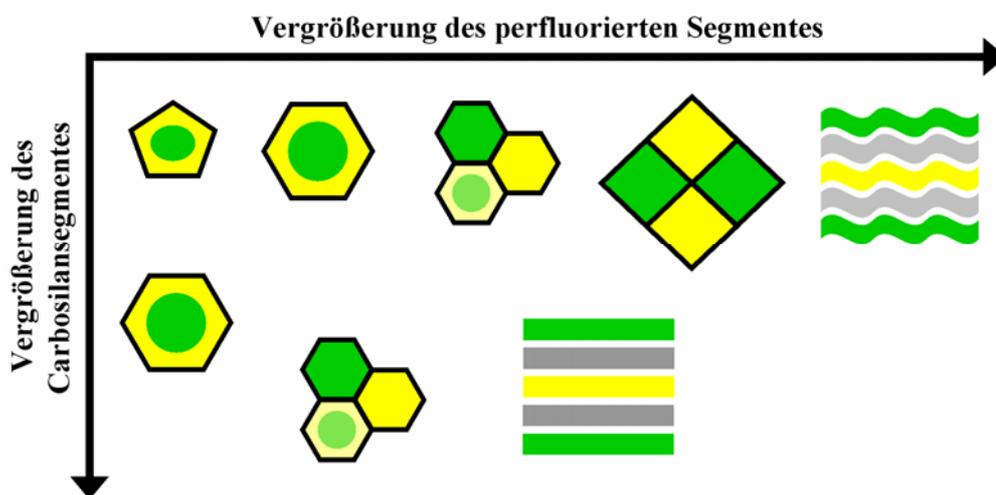


Abb.D5: Packungsmotive der Mesophasen der Verbindungen $\mathbf{F}_{m/n+1}$ und $\mathbf{G}_{m/n+1}$.

In einem weiteren Ansatz wurden bolaamphiphile Biphenylstrukturen untersucht, die im Gegensatz zu den in früheren Arbeiten untersuchten Systemen zwei unterschiedliche polare Kopfgruppen tragen. Dazu wurden bei den Verbindungen \mathbf{H}_x semiperfluorierte und carbosilanhaltige Alkylketten unterschiedliche Größe eingesetzt. Bei kleinen Substituenten findet man die Ausbildung einer $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase. Hier sind die lateralen Gruppen in Säulen segregiert und von den aromatischen Segmenten umschlossen. Im Gegensatz zu den

für die zweifach substituierten Terphenylsysteme gefundenen $Col_{hex}/p6mm$ -Phasen, wo die Stärke der Zylinderwände im Mittel bei 1-1.5 Molekülen liegt, finden sich nun im Querschnitt jeder Zylinderwand mindestens 2 Moleküle. Vergrößert man den Substituenten, so kommt es zur Ausbildung einer $Col_{rec}/c2mm$ -Phase. In dieser Mesophase liegen nun aufgrund des gestiegenen Raumbedarfs des lateralen Substituenten keine regulär sechseckigen, sondern abgeflachte sechseckige Zylinder vor. Dabei sind zwei Seiten des Hexagons aus endverbrückten Paaren der aromatischen Segmente aufgebaut, d.h. jeder Zylinder besteht im Querschnitt aus mindestens 8 Molekülen. Bei einer weiteren Vergrößerung der lateralen Gruppe kommt es wiederum zur Ausbildung einer $Col_{rec}/c2mm$ -Phase. Diese unterscheidet sich jedoch von der vorherigen in der Form der Zylinder. Diese haben wieder eine hexagonale Querschnittsfläche, aber in diesem Fall sind vier Kanten des Hexagons aus endverbrückten Paaren der aromatischen Segmente aufgebaut. D.h. jedes Hexagon besteht im Querschnitt aus mindestens 10 Molekülen. Bei einer Temperaturerhöhung (R_F) bzw. Vergrößerung des Substituenten (R_{Si}) wird der Raumbedarf derart groß, dass selbst in solchen Riesenzyklinderstrukturen nicht mehr ausreichend Raum zur Verfügung steht und statt dessen Schichtstrukturen ausgebildet werden, in denen die aromatischen Segmente parallel zur Schichtebene angeordnet sind und die lateralen Substituenten separate Unterschichten ausbilden. Dabei findet man in Abhängigkeit von der Temperatur drei verschiedene lamellare Phasen. In der bei niedriger Temperatur beobachteten Lam_{Sm} -Phase weisen die aromatischen Segmente eine Positions- als auch Orientierungsfernordnung auf und es liegt innerhalb der aromatischen Subschichten eine smektische Ordnung vor. Bei Temperaturerhöhung geht die Positionsfernordnung verloren und in dieser Lam_N -Phase weisen die aromatischen Gruppen lediglich eine Verzugsorientierung auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht auch die Orientierungsfernordnung verloren und die aromatischen Segmente sind in der Schicht zufällig orientiert. Diese zufällige Orientierung ist die Ursache für das optisch isotrope Erscheinungsbild dieser Lam_{iso} -Phase.

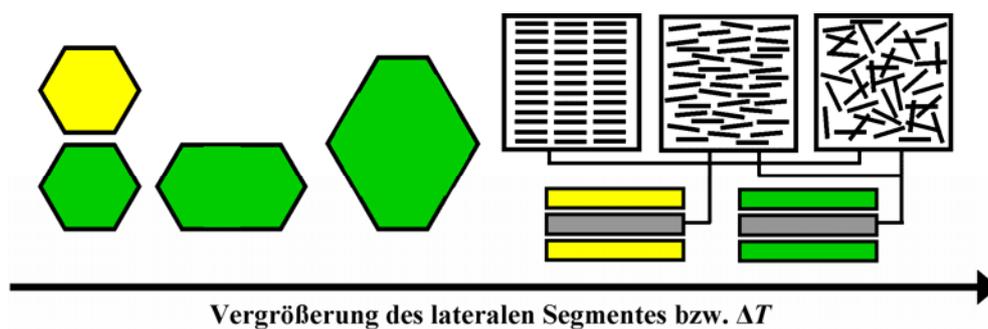


Abb.D6: Packungsmotive der Mesophasen der Verbindungen H_x .

Die für die Biphenylderivate H_x beobachtete Phasensequenz wurde auch schon für andere Biphenylsysteme ohne Amid-Gruppe gefunden. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Einbringung einer zusätzlichen Amid-Gruppe in das polare Segment keinen Einfluß auf die Art der ausgebildeten Mesophasen hat. Lediglich ein Einfluß auf die Mesophasenstabilität war zu beobachten. Die Einführung der ebenfalls zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-

bindungen befähigten Amid-Gruppe in das polare Segment sollte durch die Verstärkung der attraktiven Wechselwirkungen zu einer erhöhten Mesophasenstabilität führen. Stattdessen ist (im Rahmen der Vergleichbarkeit) eine Mesophasendestabilisierung zu beobachten.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten lateral substituierten Bolaamphiphilderivate zeigen eine ausgesprochene Phasenvielfalt. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere die synthetisierten Tetrablockmoleküle ein potentes System zur Realisierung komplexer Phasenstrukturen darstellen. Dabei zeigte sich, dass als Konkurrenz zu einer gewünschten Segregation der zueinander inkompatiblen Substituenten in getrennte Zylinder, eine unerwartete Segregation der Molekülteile innerhalb der Zylinder im Sinne einer *core-shell*-Morphologie auftrat. Daraus ist für zukünftige Arbeiten zu schlussfolgern, dass bei Verwendung kürzerer Spacereinheiten eine Mischung der (carbosilanhaltigen) Alkylketten mit den Alkylspacern der semiperfluorierten Kette vermieden und damit eine Segregation der beiden Substituenten in getrennte Zylinder erzwungen werden kann. Als erste herausstehende Beispiele auf dem Weg zu komplexeren Mesophasenstrukturen sollen hier die $Col_{rec}/p2mm$ -Phase und die $Col_{hex}/p3m1$ -Phase genannt werden, in denen eine Segregation der inkompatiblen lateralen Substituenten in getrennte Zylinder erfolgt. Betrachtet man die Querschnittsflächen dieser Zylinderstrukturen, so lassen sie sich als zweifarbige ($Col_{rec}/p2mm$) bzw. dreifarbig ($Col_{hex}/p3m1$) Parkettierungen der Ebene beschreiben.

E Experimenteller Teil

E1 Allgemeine Angaben

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur beschriebenen Standardmethoden gereinigt und getrocknet.¹⁰¹

Die chemischen Ausbeuten beziehen sich auf die nach chromatographischer Trennung bzw. Umkristallisation erhaltenen reinen Produkte. Sie sind nicht optimiert.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm bzw. 0.063 – 0.2 mm; Fa. *Merck*) verwendet, für fliehkraftvermittelte chromatographische Trennungen gipshaltiges Kieselgel 60 (PF₂₅₄, Fa. *Merck*). Für die Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. *Merck*) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Strahlung ($\lambda = 254$ nm, 354 nm), durch Einwirkung von Ioddämpfen bzw. durch Besprühen mit einem Reagenz (5g Ce(SO₄)₂, 12.5 g H₃[P(Mo₃O₁₀)₄] und 30 ml konz. H₂SO₄, alles gelöst in 470 ml H₂O) und anschließender Erwärmung.

Für die fliehkraftvermittelte präparative Chromatographie kam ein Chromatotron (Fa. *Harrison Research*) zum Einsatz.

Zur Hydrierung unter Wasserstoffüberdruck wurde eine Hydrierapparatur (Fa. *Parr Instruments*) verwendet.

¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Unity 500, Gemini 200 und Gemini 2000 (alle Fa. *Varian*) aufgenommen. Als innerer Standard wurde das Lösungsmittelsignal verwendet. Die NMR-Signale sind in ppm der δ -Skala angegeben. Die Signalmultiplizitäten in den NMR-Spektren sind durch folgende Symbole gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), t (Triplet), m (Multipllett), b (breiter Peak). Die angegebenen Kopplungskonstanten *J* bezeichnen in den ¹H-NMR-Spektren die (H,H)-Kopplungen und in den ¹⁹F-NMR-Spektren die (F,F)-Kopplungen. Die Numerierung der Kohlenstoffatome im experimentellen Teil dient lediglich der Zuordnung der Signale in den ¹³C-NMR-Spektren und folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur.

Die elementaranalytischen Untersuchungen erfolgten mittels Analysegerät CHNS-932 (Fa. *Leco Corporation*) bzw. CHNO-Analyser 1102 (Fa. *Carlo Erba*).

Schmelzpunkte wurden mit einem BOETIUS-Heiztischmikroskop nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die differentialcalorimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät DSC-7 (Fa. *Perkin-Elmer*) mit Heiz- und Kühlraten von 10 K*min⁻¹ durchgeführt.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten am Polarisationsmikroskop Optiphot 2 (Fa. *Nikon*) mit einem Heiztisch FP 82 HT und einer Kontrolleinheit FP90 (beide Fa. *Mettler*) sowie zur Dokumentation mit einer Digitalkamera Coolpix 995 (Fa. *Nikon*).

E2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Acetanhydrid (*Acros*)
Benzylchlorid (*ABCR*)
Borsäuretrimethylester (*Merck*)
1-Bromdodecan (*Acros*)
1-Bromhexadecan (*Merck*)
1-Bromicosan (*Aldrich*)
1-Bromoctadecan (*Riedel-de Haën*)
1-Bromtetradecan (*Aldrich*)
5-Brompent-1-en (*ABCR*)
4-Bromphenol (*Aldrich*)
11-Bromundec-1-en (*Acros*)
n-Butyllithium (1.6M Lösung in Hexan, *Aldrich*)
2,2-Dimethoxypropan (*Acros*)
2,3-Epoxypropan-1-ol (*Acros*)
Ethyldimethylsilan (*Alfa Aesar*)
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosafleur-10-ioddecan (*ABCR*)
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-8-iodoctan (*ABCR*)
Hex-5-en-1-ol (*Fluka*)
Karstedt's Katalysator (Platindivinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Xylol, *ABCR*)
1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafleur-4-iodbutan (*ABCR*)
Palladium (10% Pd auf Aktivkohle, *Merck*)
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Pentacosafleur-12-ioddodecan (*ABCR*)
Pyridinium-4-methylbenzolsulfonat (*Merck*)
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan (*Merck*)
Triethylamin (*Acros*)

Folgende Chemikalien standen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung:

1-Bromdecan
10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluordecan
1,4-Dihydroxybenzol
4-Octyloxyphenol

Folgende Chemikalien wurden von der Arbeitsgruppe LANG (TU Chemnitz) zur Verfügung gestellt:

1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan
1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan
1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan

E3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

E3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung nach WILLIAMSON (I)

Unter Inertbedingungen gibt man unter Rühren zu einer Lösung von 1 Äquivalent eines Phenols in trockenem CH_3CN das entsprechende Alkylhalogenid im Überschuss (1.1 Äquivalente pro phenolischer OH-Gruppe). Nach Zusatz von 5 Äquivalenten der Base K_2CO_3 sowie katalytischer Mengen Bu_4NI erhitzt man für 6 Stunden am Rückfluß. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und setzt H_2O (50-70 ml) zu und rührt für 15 min. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit H_2O nachgewaschen. Das Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert.

E3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kreuzkupplung nach SUZUKI

Unter Inertbedingungen löst man 1 Äquivalent des entsprechenden Aryldibromids und 2.2 Äquivalente der Arylboronsäure **5** in Ethylenglycoldimethylether. Man addiert das gleiche Volumen an gesättigter NaHCO_3 -Lsg. und sekuriert. Abschließend setzt man 3mol% (in Bezug auf das Aryldibromid) des Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu und erhitzt am Rückfluß. Nach Reaktionsende lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das organische Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit H_2O sowie ges. NaCl -Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel in vacuo. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: CHCl_3) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert.

E3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur hydrogenolytischen Abspaltung der Benzylschutzgruppe

In einem Hydriergefäß löst man die entsprechende benzylgeschützte Verbindung in Ethylacetat und spült anschließend mit Argon. Man setzt den Katalysator (Palladium auf Aktivkohle, 10%Pd) zu und spült an der Hydrierapparatur 2x mit Wasserstoff. Anschließend lässt man bei einer Temperatur von $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 3.0\text{ bar}$ für 8 Stunden schütteln. Nach Reaktionsende trennt man den Katalysator mit feinem Filterpapier ab und entfernt das Lösungsmittel in vacuo. Das Rohprodukt wird aus $\text{EtOAc/PE} = 5/1$ umkristallisiert.

E3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung nach WILLIAMSON (II)

Unter Inertbedingungen löst man 1 Äquivalent der phenolischen Komponente sowie die entsprechenden (semiperfluorierten) Alkylhalogenide im Überschuss (1.05 Äquivalente der

Semiperfluoralkylhalogenide bzw. 1.1 Äquivalente der Alkylhalogenide pro phenolischer OH-Gruppe) in trockenem DMF. Man addiert 10 Äquivalente der Base K_2CO_3 sowie katalytische Mengen Bu_4NI . Anschließend erhitzt man und belässt für 6 Stunden bei 80 °C. Nach Reaktionsende lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und fügt 150 ml H_2O hinzu.

Aufarbeitung Methode **A**:

Man extrahiert die H_2O/DMF -Phase 3x mit EtOAc (je 50 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wäscht man 2x mit ges. LiCl-Lsg., 1x mit H_2O sowie 1x mit ges. NaCl-Lsg. (je 50 ml). Nach Trocknen über Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer.

Aufarbeitung Methode **B**:

Der aus der H_2O/DMF -Phase ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mehrere Male mit H_2O nachgewaschen. Man löst in $CHCl_3$, filtriert und entfernt das $CHCl_3$ in vacuo.

Die Feinreinigung erfolgte stets per fliehkraftvermittelter Chromatographie (Eluenten: PE/ $CHCl_3$ = 1/1-0/1).

E3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung

In einem Schlenk-Gefäß löst man unter Argon 1 Äquivalent eines Olefins in trockenem Toluol und fügt unter Rühren 2 Äquivalente des entsprechenden Silans hinzu sowie abschließend 1 Tropfen des in Xylol gelösten Karstedt-Katalysators Platindivinyltetramethyldisiloxan-Komplex (2.2-2.4% Platin). Man lässt für 72 Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Toluol unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels fliehkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: Petrolether/Chloroform = 1/1-0/1).

E3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der semiperfluorierten Alkohole

Unter Argon löst man 1 Äquivalent Hex-5-en-1-ol in Hexan und entgast für 30 min im Ultraschallbad. Anschließend wird mehrere Male sekuriert und 1 Äquivalent des entsprechenden Perfluoralkyljodids zugesetzt. Man kühlt auf -100 °C und sekuriert. Anschließend lässt man auf 0°C erwärmen und entgast im Ultraschallbad für 10 min. Der Vorgang wird 2x wiederholt. Man lässt auf 0°C erwärmen und setzt im Argongegenstrom 5mol% des Katalysators $Pd(PPh_3)_4$ zu. Man lässt für 100 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird über eine mit flash-Kieselgel gefüllte Glasfritte abgesaugt und mit Ether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Zwischenprodukt wird ohne weitere Reinigung sofort weiter umgesetzt.

Unter Argon legt man 0.8 Äquivalente $LiAlH_4$ in trockenem Ether vor. Das in der gleichen Menge Diethylether gelöste Intermediat wird so zugetropft, dass der Ether gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe lässt man für 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren und erhitzt anschließend für 10 Stunden am Rückfluß. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und hydrolysiert das überschüssige $LiAlH_4$ durch vorsichtige Zugabe von H_2O . Der

gebildeten Suspension setzt man so lange halbkonzentrierte H_2SO_4 zu, bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Man trennt beide Phasen und extrahiert die wässrige Phase 3x mit je 50 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden im Folgenden solange mit 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. gewaschen, bis die wässrige Phase sich nicht mehr trübt. Man wäscht noch 2x mit H_2O und 1x mit ges. NaCl -Lsg. (je 70 ml) und trocknet anschließend über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$).

E3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der semiperfluorierten Alkylbromide

Man gibt den entsprechenden semiperfluorierten Alkohol zu 100 ml HBr (47%ig) und tropft langsam 2 ml konzentrierter H_2SO_4 hinzu. Nach Zugabe von 0.5 g Bu_4NHSO_4 erhitzt man und belässt für 20 Stunden bei 100 °C. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf Raumtemperatur ab und extrahiert die Reaktionsmischung 3x mit je 70 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit H_2O und ges. NaCl -Lsg. (je 100 ml) gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Petrolether).

E3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur sauren Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe

Zu einer Lösung des entsprechenden Bisacetonides in Methanol (50 ml) setzt man 10%ige Salzsäure (10 ml) und erhitzt anschließend für 6 Stunden am Rückfluß. Sobald dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Man setzt der Reaktionsmischung zur Neutralisation ges. NaHCO_3 -Lsg. zu und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer.

Aufarbeitung Methode **A**:

Der verbleibende Rückstand wird in EtOAc (100 ml) aufgenommen und 2x mit H_2O und 1x mit ges. NaCl -Lsg. (je 50 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Aufarbeitung Methode **B**:

Die erhaltene Suspension wird filtriert und das Produkt mit viel H_2O gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Feinreinigung erfolgt entweder durch Umkristallisation oder chromatographisch.

E4 Synthese und analytische Daten der Zielverbindungen

E4.1 Bolaamphiphile A_n, B_x und C_n mit zwei chemisch identischen Substituenten

3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(dodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol A₁₂

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 92 mg (0.11 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(dodecyloxy)-p-terphenyl **6.12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 65 mg (77.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₇₄O₈ (M = 779.1078 g/mol)

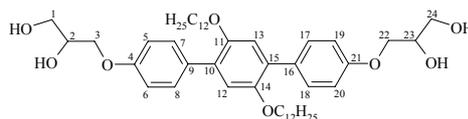
Phasensequenz [°C]: cr 86 (Col_{squ}/p4mm 64) is

Enthalpien [kJ/mol]: 42.43 1.21

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.07 (m, 4H, CHO, CH₂OH), 4.04-3.99 (m, 4H, CH₂OH, CH₂O), 3.94 (t, ³J = 6.33 Hz, 4H, CH₂O) 3.78-3.63 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.41-1.37 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.26-1.21 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.95 (C-4,21), 151.06 (C-11,14), 131.76 (C-9,16), 131.20 (C-7,8,17,18), 130.69 (C-10,15), 116.76 (C-5,6,19,20), 114.74 (C-12,13), 71.42 (C-2,23), 71.31 (C-3,22), 70.44, 70.07 (CH₂O), 64.22, 64.09 (C-1,24), 32.63, 30.40, 30.36, 30.33, 30.31, 30.24, 26.86, 23.33 (CH₂), 14.36 (CH₃).

EA: ber.: C 74.00 %, H 9.57 %; gef.: C 73.53 %, H 9.89 %.



3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol A₁₄

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 200 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(tetradecyloxy)-p-terphenyl **6.14**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

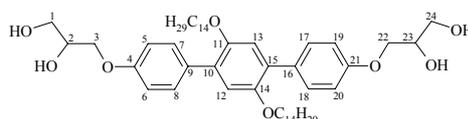
Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 151 mg (82.7 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₈₂O₈ (M = 835.215 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 83 (M 65) is

Enthalpien [kJ/mol]: 40.78 0.89



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 4.12-4.08 (m, 4H, CHO, CH_2OH), 4.07-3.99 (m, 4H, CH_2OH , CH_2O), 3.94 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 4H, CH_2O) 3.77-3.64 (m, 6H, CH_2O , OH), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.41-1.36 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.32-1.22 (m, 40H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.74$ Hz, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 158.95$ (C-4,21), 151.06 (C-11,14), 131.75 (C-9,16), 131.20 (C-7,8,17,18), 130.69 (C-10,15), 116.75 (C-5,6,19,20), 114.74 (C-12,13), 71.42 (C-2,23), 71.30 (C-3,22), 70.44, 70.07 (CH_2O), 64.21, 64.08 (C-1,24), 32.63, 30.35, 30.32, 30.30, 30.23, 26.86, 23.33 (CH_2), 14.36 (CH_3).

EA: ber.: C 74.78 %, H 9.90 %; gef.: C 74.76 %, H 9.96 %.

3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(hexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol A16

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 135 mg (0.14 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(hexadecyloxy)-p-terphenyl **6.16**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 103 mg (83.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{O}_8$ (M = 891.3222 g/mol)

Phasensequenz [$^{\circ}\text{C}$]: cr₁ 55 cr₂ 71 is

Enthalpien [kJ/mol]: 7.97 52.55

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 4.14-3.99 (m, 8H, CHO, CH_2OH , CH_2O), 3.94 (t, $^3J = 6.33$ Hz, 4H, CH_2O) 3.76-3.63 (m, 6H, CH_2O , OH), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.41-1.37 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35-1.22 (m, 48H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.74$ Hz, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 158.95$ (C-4,21), 151.06 (C-11,14), 131.75 (C-9,16), 131.20 (C-7,8,17,18), 130.68 (C-10,15), 116.75 (C-5,6,19,20), 114.74 (C-12,13), 71.42 (C-2,23), 71.30 (C-3,22), 70.44, 70.07 (CH_2O), 64.21, 64.09 (C-1,24), 32.63, 30.40, 30.32, 30.30, 30.24, 30.06, 26.86, 23.32 (CH_2), 14.35 (CH_3).

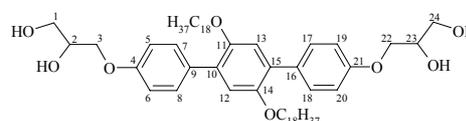
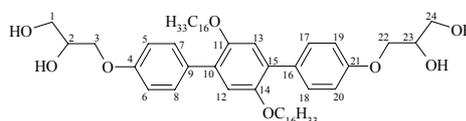
EA: ber.: C 75.46 %, H 10.18 %; gef.: C 74.81 %, H 10.78 %.

3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol A18

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 250 mg (0.24 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-



di(octadecyloxy)-p-terphenyl **11.18/18**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 170 mg (73.8 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₀H₉₈O₈ (M = 947.4294 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 65 is

Enthalpien [kJ/mol]: 68.72

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.12-3.99 (m, 8H, CHO, CH₂OH, CH₂O), 3.94 (t, ³J = 6.33 Hz, 4H, CH₂O) 3.75-3.64 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.41-1.37 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.22 (m, 56H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃)

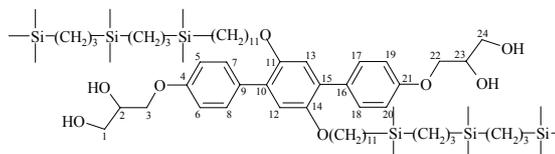
¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.95 (C-4,21), 151.06 (C-11,14), 131.76 (C-9,16), 131.20 (C-7,8,17,18), 130.69 (C-10,15), 116.75 (C-5,6,19,20), 114.74 (C-12,13), 71.42 (C-2,23), 71.30 (C-3,22), 70.44, 70.07 (CH₂O), 64.21, 64.09 (C-1,24), 32.63, 30.40, 30.36, 30.33, 30.30, 30.24, 30.06, 26.86, 23.33 (CH₂), 14.36 (CH₃).

EA: ber.: C 76.06 %, H 10.43 %; gef.: C 75.55 %, H 10.42 %.

3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **A_{3/3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 84 mg (0.06 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-



trisolahenicosyloxy)-p-terphenyl **20**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.2)

Ausbeute: 57 mg (72.1 % d. Th.), farbloses Öl

Analytik: C₇₂H₁₃₄O₈Si₆ (M = 1296.3588 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.04-4.01 (m, 6H, CH₂OH, CH₂O), 3.96 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, CH₂O) 3.73-3.66 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.67 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.44-1.36 (m, 12H, CH₂), 1.31-1.28 (m, 28H, CH₂), 0.62-0.57 (m, 16H, SiCH₂), 0.53-0.51 (m, 4H, SiCH₂), -0.02 (s, 18H, SiCH₃), -0.04 (s, 24H, SiCH₂)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.09 (C-4,21), 151.14 (C-11,14), 131.82 (C-9,16), 131.35 (C-7,8,17,18), 130.68 (C-10,15), 116.69 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.40 (C-2,3,22,23), 70.37, 69.95 (CH₂O), 64.18 (C-1,24), 34.42, 30.40, 30.31, 30.26, 30.20, 30.10, 30.08, 30.05, 29.95, 29.89, 29.74, 26.86, 24.62, 21.92, 20.68, 20.61, 20.59, 19.19, 15.94 (CH₂), -1.42, -2.99, -3.06 (CH₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, Aceton-d₆): δ = 1.47, 0.88, 0.46.

EA: ber.: C 66.71 %, H 10.42 %; gef.: C 66.92 %, H 11.27 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(octyloxy)-2'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B₁**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 350 mg (0.42 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(tetradecyloxy)-5'-(octyloxy)-p-terphenyl **14**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 284 mg (89.8 % d. Th.), farbloser Feststoff

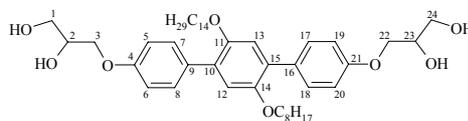
Analytik: C₄₆H₇₀O₈ (M = 751.0542 g/mol)Phasensequenz [°C]: cr 58 Col_{squ}/p4mm 67 is

Enthalpien [kJ/mol]: 21.20 3.76

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.07 (m, 4H, CHO, CH₂OH), 4.04-3.97 (m, 4H, CH₂OH, CH₂O), 3.94 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, CH₂O) 3.77-3.63 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.41-1.37 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.23 (m, 28H, CH₂), 0.87-0.84 (m, 6H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.94 (C-4,21), 151.05 (C-11,14), 131.74 (C-9,16), 131.19 (C-7,8,17,18), 130.67 (C-10,15), 116.73 (C-5,6,19,20), 114.72 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 71.29 (C-3,22), 70.43, 70.06 (CH₂O), 64.21, 64.08 (C-1,24), 32.62, 32.52, 30.34, 30.32, 30.29, 30.23, 30.05, 26.86, 23.30 (CH₂), 14.37, 14.35 (CH₃).

EA: ber.: C 73.56 %, H 9.39 %; gef.: C 73.04 %, H 9.41 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(hexadecyloxy)-5'-(hexyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B₂**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 157 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(hexadecyloxy)-5'-(hexyloxy)-p-terphenyl **11.16/6**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

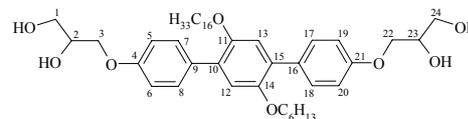
Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 115 mg (81.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₆H₇₀O₈ (M = 751.0542 g/mol)Phasensequenz [°C]: cr₁ 46 cr₂ 90 (Col_{squ}/p4mm 37) is

Enthalpien [kJ/mol]: 24.40 37.47 2.39

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.09 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.07 (m, 4H, CHO, CH₂OH), 4.04-3.97 (m, 4H, CH₂OH, CH₂O), 3.94 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, CH₂O) 3.77-3.63 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.43-1.35 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.31-1.22 (m, 28H, CH₂), 0.87-0.84 (m, 6H, CH₃)



^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 158.94$ (C-4,21), 151.05 (C-11,14), 131.74 (C-9,16), 131.19 (C-7,8,17,18), 130.67 (C-10,15), 116.73 (C-5,6,19,20), 114.72 (C-12,13), 71.40 (C-2,23), 71.29 (C-3,22), 70.42, 70.05 (CH_2O), 64.19, 64.07 (C-1,24), 32.62, 32.23, 30.34, 30.32, 30.29, 30.05, 26.86, 26.55, 23.32, 23.27 (CH_2), 14.35, 14.29 (CH_3).

EA: ber.: C 73.56 %, H 9.39 %; gef.: C 72.56 %, H 9.67 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(butyloxy)-2'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **B₃**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 150 mg (0.18 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-

(butyloxy)-2'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **11.18/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 105 mg (77.5 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{O}_8$ (M = 751.0542 g/mol)

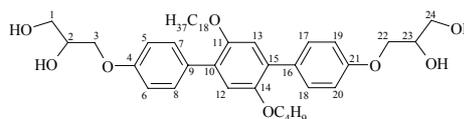
Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr 52 is

Enthalpien [kJ/mol]: 40.41

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 4.14-3.99 (m, 8H, CHO, CH_2OH , CH_2O), 3.97-3.93 (m, 4H, CH_2O), 3.77-3.63 (m, 6H, CH_2O , OH), 1.70-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.46-1.36 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27-1.21 (m, 28H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 158.93$ (C-4,21), 151.03 (C-11,14), 131.72 (C-9,16), 131.18 (C-7,8,17,18), 130.64 (C-10,15), 116.68 (C-5,6,19,20), 114.72 (C-12,13), 71.40 (C-2,23), 71.29 (C-3,22), 70.41, 70.05 (CH_2O), 69.74, 64.18, 64.05 (C-1,24), 32.62, 32.35, 30.34, 30.32, 30.29, 30.22, 30.04, 26.85, 23.31, 19.99 (CH_2), 14.35, 14.09 (CH_3).

EA: ber.: C 73.56 %, H 9.39 %; gef.: C 72.86 %, H 9.41 %.



3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **C₄**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

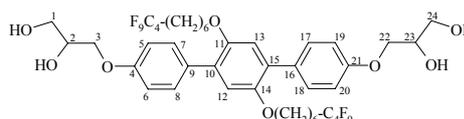
Ansatz: 188 mg (0.17 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-p-terphenyl **18.4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 138 mg (79.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{F}_{18}\text{O}_8$ (M = 1046.8296 g/mol)



Phasensequenz [°C]: cr 64 Col_{squ}/p4mm 92 is

Enthalpien [kJ/mol]: 9.99 3.92

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.15-4.08 (m, 2H, CHO), 4.04-3.96 (m, 10H, CHO, CH₂OH, CH₂O), 3.73-3.62 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.24-2.11 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.74-1.67 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.63-1.55 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂), 1.51-1.42 (m, 8H, CH₂)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.03 (C-4,21), 151.08 (C-11,14), 131.74 (C-9,16), 131.22 (C-7,8,17,18), 130.79 (C-10,15), 116.83 (C-5,6,19,20), 114.76 (C-12,13), 71.43 (C-2,23), 71.32 (C-3,22), 70.45, 69.97 (CH₂O), 64.20, 64.08 (C-1,24), 31.43, 31.21, 30.99, 30.43, 30.24, 30.05, 29.85, 29.32, 26.54, 20.91 (CH₂)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.36 (t, ³J = 9.88 Hz, 6F, CF₃), -115.30 (s, 4F, CH₂CF₂), -125.36 (s, 4F, CF₂), -127.03-(-127.15) (m, 4F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 50.48 %, H 4.62 %; gef.: C 50.19 %, H 5.13 %.

3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **C₆**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 170 mg (0.13 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-p-terphenyl **18.6**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 107 mg (67.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₄₈F₂₆O₈ (M = 1246.8608 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 79 Col_{hex}/p6mm 98 is

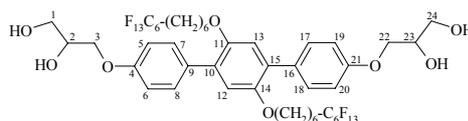
Enthalpien [kJ/mol]: 1.49 3.21

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.99 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.12-4.10 (m, 2H, CHO), 4.04-3.97 (m, 10H, CHO, CH₂OH, CH₂O), 3.72-3.67 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.26-2.13 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.74-1.70 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.44 (m, 8H, CH₂)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.03 (C-4,21), 151.08 (C-11,14), 131.74 (C-9,16), 131.23 (C-7,8,17,18), 130.78 (C-10,15), 116.83 (C-5,6,19,20), 114.76 (C-12,13), 71.43 (C-2,3,22,23), 70.44, 69.97 (CH₂O), 64.20 (C-1,24), 31.53, 31.32, 31.10, 30.24, 30.04, 29.34, 26.54, 20.95 (CH₂)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.12 (t, ³J = 9.25 Hz, 6F, CF₃), -114.89-(-115.22) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.86 (s, 4F, CF₂), -123.83 (s, 4F, CF₂), -124.40 (s, 4F, CF₂), -127.06-(-127.25) (m, 4F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 46.24 %, H 3.88 %; gef.: C 46.10 %, H 4.84 %.



3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **C₈**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 146 mg (0.10 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl **18.8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 127 mg (91.8 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₄₈F₃₄O₈ (M = 1446.892 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 44 Col_{hex}/p6mm 106 Lam_{iso} 116 is

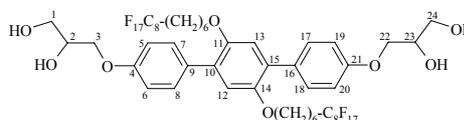
Enthalpien [kJ/mol]: 5.59 0.72 1.31

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.16-4.09 (m, 2H, CHO), 4.04-3.96 (m, 10H, CHO, CH₂OH, CH₂O), 3.74-3.62 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.25-2.12 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.74-1.68 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.63-1.56 (m, 4H, CH₂CH₂CF₂), 1.50-1.44 (m, 8H, CH₂)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.04 (C-4,21), 151.09 (C-11,14), 131.75 (C-9,16), 131.23 (C-7,8,17,18), 130.80 (C-10,15), 116.85 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.43 (C-2,23), 71.32 (C-3,22), 70.45, 69.98 (CH₂O), 64.21, 64.08 (C-1,24), 31.55, 31.33, 31.11, 30.24, 30.05, 29.85, 29.34, 26.55, 20.95 (CH₂)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.13 (t, ³J = 9.97 Hz, 6F, CF₃), -114.96-(-115.14) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.86 (s, 12F, CF₂), -123.83 (s, 4F, CF₂), -124.39 (s, 4F, CF₂), -127.06-(-127.22) (m, 4F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 43.17 %, H 3.34 %; gef.: C 42.95 %, H 3.93 %.



3-{4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,-16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy}propan-1,2-diol **C₁₀**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.14 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-

di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-p-terphenyl **18.10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

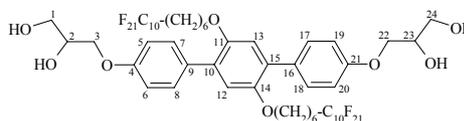
Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 229 mg (96.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₆H₄₈F₄₂O₈ (M = 1646.9232 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 71 Lam_{iso} 158 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.76 2.78



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{12/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 210 mg (0.21 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 139 mg (72.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₆H₆₁F₉O₈ (M = 912.9687 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 13 Col_{squ}/p4mm 71 is

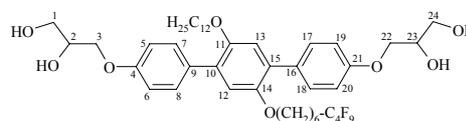
Enthalpien [kJ/mol]: 0.71 4.03

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.09 (m, 2H, CHO), 4.08-4.01 (m, 6H, CH₂OH, CH₂O), 3.99-3.94 (m, 4H, CH₂O), 3.76-3.65 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.26-2.13 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.66 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.32-1.24 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.12, 159.11 (C-4,21), 151.18, 151.08 (C-11,14), 131.79 (C-9,16), 131.36 (C-7,8,17,18), 130.71, 130.69 (C-10,15), 116.72, 116.69 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 70.37, 70.34 (C-3,22), 69.94, 69.83 (CH₂O), 64.17, 64.16 (C-1,24), 32.61, 31.06, 30.34, 30.31, 30.29, 30.27, 30.11, 30.05, 29.96, 29.90, 29.34, 26.82, 26.49, 23.30, 20.81 (CH₂), 14.33 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.36 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -115.20(-115.36) (m, 2F, CH₂CF₂), -125.36 (s, 2F, CF₂), -127.01(-127.12) (m, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 60.52 %, H 6.73 %; gef.: C 60.53 %, H 7.35 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{14/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 260 mg (0.25 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

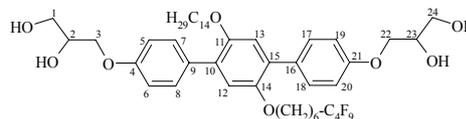
Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 204 mg (85.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₆₅F₉O₈ (M = 941.0223 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{squ}/p4gm 72 is

Enthalpien [kJ/mol]: 4.01



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH_2OH), 3.88-3.84 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.49 (bs, 4H, OH), 2.02-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.39-1.24 (m, 26H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.48, 157.45$ (C-4,21), 150.37, 150.08 (C-11,14), 131.53 (C-9,16), 130.57 (C-7,8,17,18), 130.12, 130.03 (C-10,15), 116.39, 116.21 (C-5,6,19,20), 114.07, 114.04 (C-12,13), 70.51 (C-2,23), 69.75 (C-3,22), 69.56, 69.40 (CH_2O), 63.77, 63.74 (C-1,24), 31.99, 30.86, 29.77, 29.75, 29.72, 29.67, 29.50, 29.42, 29.38, 29.22, 28.82, 26.17, 25.88, 22.75, 20.20 (CH_2), 14.14 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.47$ (t, $^3J = 9.90$ Hz, 3F, CF_3), -114.86-(-115.01) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.87 (s, 2F, CF_2), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 61.27 %, H 6.96 %; gef.: C 60.87 %, H 7.51 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{16/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 250 mg (0.24 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 213 mg (92.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{50}\text{H}_{69}\text{F}_9\text{O}_8$ (M = 969.0759 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: g 28 Col_{squ}/p4gm 68 is

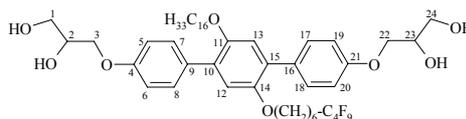
Enthalpien [kJ/mol]: 0.73 3.74

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.09$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH_2OH), 3.89-3.83 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.40 (bs, 4H, OH), 2.04-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.42-1.24 (m, 30H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.48, 157.45$ (C-4,21), 150.37, 150.09 (C-11,14), 131.54 (C-9,16), 130.57 (C-7,8,17,18), 130.13, 130.04 (C-10,15), 116.40, 116.23 (C-5,6,19,20), 114.07, 114.04 (C-12,13), 70.50 (C-2,23), 69.76 (C-3,22), 69.57, 69.41 (CH_2O), 63.78, 63.75 (C-1,24), 31.99, 30.87, 30.65, 29.77, 29.73, 29.67, 29.50, 29.42, 29.38, 29.23, 28.82, 26.18, 25.89, 22.75, 20.20 (CH_2), 14.15 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.47$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.86-(-115.01) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.87 (s, 2F, CF_2), -126.38-(-126.50) (m, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 61.97 %, H 7.18 %; gef.: C 61.38 %, H 7.18 %.

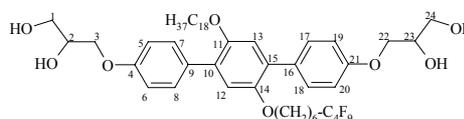


3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{18/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 230 mg (0.21 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).



Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 167 mg (78.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₇₃F₉O₈ (M = 997.1295 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 51 Col_{squ}/p4gm 62 is

Enthalpien [kJ/mol]: 28.38 2.83

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.43 (bs, 4H, OH), 2.02-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.40-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.56, 157.52 (C-4,21), 150.45, 150.16 (C-11,14), 131.59 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 130.17, 130.09 (C-10,15), 116.42, 116.26 (C-5,6,19,20), 114.10, 114.07 (C-12,13), 70.49 (C-2,23), 69.74 (C-3,22), 69.55, 69.39 (CH₂O), 63.76, 63.73 (C-1,24), 31.94, 30.81, 29.72, 29.67, 29.62, 29.44, 29.36, 29.33, 29.17, 28.77, 26.12, 25.83, 22.69, 20.13 (CH₂), 14.08 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.47 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.85-(-115.00) (m, 2F, CH₂CF₂), -124.86 (s, 2F, CF₂), -126.37-(-126.49) (m, 2F, CF₂CF₃).

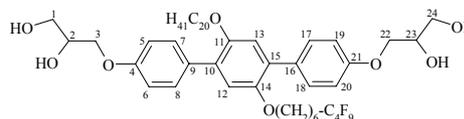
EA: ber.: C 62.64 %, H 7.38 %; gef.: C 62.25 %, H 7.53 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(eicosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluor-decyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{20/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 260 mg (0.24 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).



Reinigung: Umkristallisieren aus MeOH

Ausbeute: 199 mg (82.5 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₄H₇₇F₉O₈ (M = 1025.1831 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 81 (Col_{hex}/p6mm 58) is

Enthalpien [kJ/mol]: 48.06 3.49

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.04 (m, 4H, CH_2OH), 3.89-3.83 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.42 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.42-1.24 (m, 38H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.48, 157.45$ (C-4,21), 150.37, 150.09 (C-11,14), 131.53 (C-9,16), 130.57 (C-7,8,17,18), 130.12, 130.03 (C-10,15), 116.39, 116.22 (C-5,6,19,20), 114.07, 114.03 (C-12,13), 70.50 (C-2,23), 69.75 (C-3,22), 69.57, 69.40 (CH_2O), 63.78, 63.74 (C-1,24), 31.99, 31.09, 30.87, 30.64, 29.78, 29.73, 29.69, 29.50, 29.42, 29.39, 29.23, 28.83, 26.18, 25.89, 22.76, 20.20 (CH_2), 14.15 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.47$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.85-(-115.01) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.87 (s, 2F, CF_2), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 63.27 %, H 7.57 %; gef.: C 62.98 %, H 7.60 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(decyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{10/6}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 285 mg (0.27 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/6**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 200 mg (75.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{F}_{13}\text{O}_8$ (M = 984.9307 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr <20 Col_{squ}/p4gm 91 is

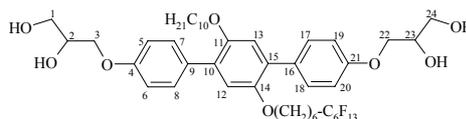
Enthalpien [kJ/mol]: 3.75

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH_2OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.41 (bs, 4H, OH), 2.02-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.39-1.24 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.95$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.55, 157.51$ (C-4,21), 150.42, 150.14 (C-11,14), 131.57 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 130.15, 130.06 (C-10,15), 116.40, 116.22 (C-5,6,19,20), 114.08, 114.06 (C-12,13), 70.48 (C-2,23), 69.71 (C-3,22), 69.53, 69.36 (CH_2O), 63.75, 63.71 (C-1,24), 31.92, 30.89, 29.60, 29.55, 29.43, 29.33, 29.31, 29.17, 28.77, 26.11, 25.83, 22.68, 20.15 (CH_2), 14.08 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.23$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.63-(-114.81) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.33 (s, 2F, CF_2), -123.29 (s, 2F, CF_2), -123.93 (s, 2F, CF_2), -126.52-(-126.59) (m, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 56.10 %, H 5.83 %; gef.: C 55.51 %, H 6.22 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{12/6}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 240 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl

23.12/6, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 205 mg (92.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₆₁F₁₃O₈ (M = 1012.9843 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{squ}/p4gm 89 is

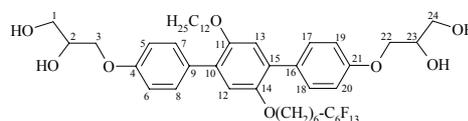
Enthalpien [kJ/mol]: 4.27

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.04 (m, 4H, CH₂OH), 3.94-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.78 (bs, 2H, OH), 2.25 (bs, 2H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.45 (C-4,21), 150.32, 150.05 (C-11,14), 131.49, 131.47 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 129.98, 129.89 (C-10,15), 118.41, 116.20, 116.01 (C-5,6,19,20), 113.99, 113.97 (C-12,13), 111.04, 70.42, 70.41 (C-2,23), 69.53, 69.37 (C-3,22), 69.22, 69.20 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 31.99, 30.95, 30.77, 30.59, 29.65, 29.62, 29.57, 29.33, 29.27, 29.08, 28.71, 26.05, 25.78, 22.66, 20.06 (CH₂), 14.07 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.25 Hz, 3F, CF₃), -114.63-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.28 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂), -126.46-(-126.50) (m, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 56.91 %, H 6.07 %; gef.: C 56.85 %, H 6.67 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(tetradecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{14/6}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 250 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

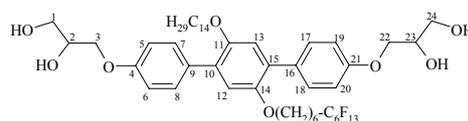
(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl

23.14/6, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 203 mg (87.5 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₀H₆₅F₁₃O₈ (M = 1041.0379 g/mol)



Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{squ}/p4gm 80 is

Enthalpien [kJ/mol]: 3.91

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.05-3.95 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.73-3.66 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.27-2.12 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74-1.67 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.64-1.55 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.40 (m, 6H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 20H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.16 (C-4,21), 151.15 (C-11,14), 131.79 (C-9,16), 131.37 (C-7,8,17,18), 130.76 (C-10,15), 116.75 (C-5,6,19,20), 114.78 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 70.37 (C-3,22), 69.84 (CH₂O), 64.16 (C-1,24), 31.17, 30.36, 30.26, 30.11, 30.27, 29.96, 29.91, 29.34, 26.49, 20.85 (CH₂)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.11 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.87-(-115.27) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.85 (s, 2F, CF₂), -123.82 (s, 2F, CF₂), -124.39 (s, 2F, CF₂) -127.04-(-127.24) (m, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 57.69 %, H 6.29 %; gef.: C 57.18 %, H 6.48 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{16/6}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 266 mg (0.23 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl

23.16/6, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 194 mg (78.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₆₉F₁₃O₈ (M = 1069.0915 g/mol)

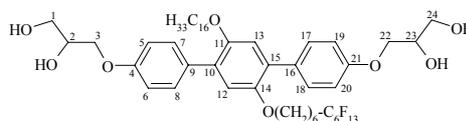
Phasensequenz [°C]: g 17 Col_{squ}/p4gm 69 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.51 3.22

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.04 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.38 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.41-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.45 (C-4,21), 150.32, 150.05 (C-11,14), 131.49, 131.47 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 129.99, 129.89 (C-10,15), 116.20, 116.02 (C-5,6,19,20), 113.99, 113.97 (C-12,13), 70.42, 70.41 (C-2,23), 69.54, 69.37 (C-3,22), 69.23, 69.21 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 31.90, 30.77, 29.68, 29.67, 29.63, 29.59, 29.33, 29.28, 29.08, 28.71, 26.05, 25.78, 22.66, 20.06 (CH₂), 14.07 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.62-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.91 (s, 2F, CF₂) -126.46-(-126.58) (m, 2F, CF₂CF₃).



Ausbeute: 223 mg (72.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₆H₇₇F₁₃O₈ (M = 1125.1987 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 19 Col_{hex}/p6mm 74 is

Enthalpien [kJ/mol]: 4.93 4.38

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.36 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.42-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.45 (C-4,21), 150.32, 150.05 (C-11,14), 131.49, 131.47 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 129.98, 129.89 (C-10,15), 116.20, 116.01 (C-5,6,19,20), 113.99, 113.96 (C-12,13), 70.40 (C-2,23), 69.53, 69.36 (C-3,22), 69.21, 69.19 (CH₂O), 63.67, 63.63 (C-1,24), 31.89, 30.76, 29.68, 29.62, 29.58, 29.32, 29.27, 29.07, 28.70, 26.04, 25.77, 22.65, 20.05 (CH₂), 14.06 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.64(-114.81) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.34 (s, 2F, CF₂), -123.29 (s, 2F, CF₂), -123.93 (s, 2F, CF₂) -126.52(-126.59) (m, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 59.78 %, H 6.90 %; gef.: C 59.50 %, H 7.26 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(decyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{10/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 360 mg (0.31 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 316 mg (94.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

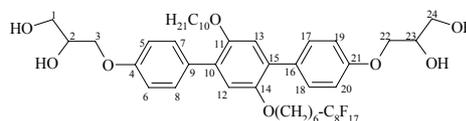
Analytik: C₄₈H₅₇F₁₇O₈ (M = 1084.9463 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 87 Col_{hex}/p6mm 97 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.59 2.23

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.94-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.73 (m, 2H, CH₂O), 2.36 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.42-1.23 (m, 18H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.46 (C-4,21), 150.32, 150.05 (C-11,14), 131.49, 131.47 (C-9,16), 130.64 (C-7,8,17,18), 129.98, 129.89 (C-10,15), 116.21, 116.01 (C-5,6,19,20), 113.99, 113.97 (C-12,13), 70.43, 70.41 (C-2,23), 69.54, 69.37 (C-3,22), 69.22,



69.21 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 31.88, 30.78, 29.56, 29.52, 29.33, 29.30, 29.26, 29.09, 28.72, 26.05, 25.78, 22.65, 20.07 (CH₂), 14.07 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.26 (s, 6F, CF₂), -123.10 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂) -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃).

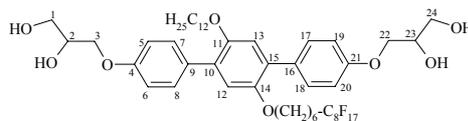
EA: ber.: C 53.14 %, H 5.30 %; gef.: C 52.90 %, H 5.75 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{12/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 182 mg (0.15 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 120 mg (70.7 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₀H₆₁F₁₇O₈ (M = 1112.9999 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 78 Col_{hex}/p6mm 102 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.38 3.49

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.10-3.94 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.73-3.65 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.21-2.17 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.13, 159.12 (C-4,21), 151.19, 151.09 (C-11,14), 131.81, 131.80 (C-9,16), 131.36 (C-7,8,17,18), 130.72, 130.70 (C-10,15), 116.73 (C-5,6,19,20), 114.78 (C-12,13), 71.42, 71.41 (C-2,23), 70.37, 70.35 (C-3,22), 69.95, 69.84 (CH₂O), 64.18, 64.16 (C-1,24), 32.61, 31.18, 30.35, 30.32, 30.30, 30.26, 30.11, 30.06, 29.95, 29.92, 29.34, 26.83, 26.50, 23.31, 20.85 (CH₂), 14.33 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.06 (t, ³J = 9.90 Hz, 3F, CF₃), -115.02 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.75 (s, 6F, CF₂), -123.62 (s, 2F, CF₂), -124.33 (s, 2F, CF₂) -127.08 (s, 2F, CF₂CF₃).

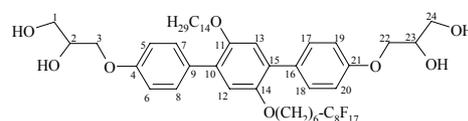
EA: ber.: C 53.61 %, H 5.52 %; gef.: C 53.92 %, H 5.93 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{14/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis(2,2-



dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'--(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(tetradecyl-oxy)-p-terphenyl **23.14/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 216 mg (92.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₆₅F₁₇O₈ (M = 1141.0535 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 49 Col_{hex}/p6mm 102 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.79 4.20

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.73 (m, 2H, CH₂O), 2.37 (bs, 4H, OH), 2.04-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.46 (C-4,21), 150.32, 150.05 (C-11,14), 131.49, 131.47 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 129.98, 129.89 (C-10,15), 116.19, 116.01 (C-5,6,19,20), 113.99, 113.96 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.53, 69.36 (C-3,22), 69.21, 69.19 (CH₂O), 63.67, 63.63 (C-1,24), 31.88, 30.95, 30.77, 30.59, 29.66, 29.65, 29.62, 29.30, 29.57, 29.32, 29.26, 29.07, 28.71, 26.04, 25.77, 22.64, 20.05 (CH₂), 14.05 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.26 (s, 6F, CF₂), -123.10 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂), -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 54.74 %, H 5.74 %; gef.: C 54.41 %, H 6.12 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'--(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{16/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 177 mg (0.14 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(hexadecyl-oxy)-p-terphenyl **23.16/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

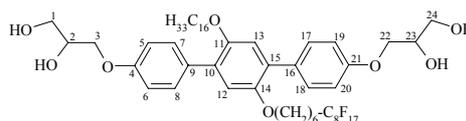
Ausbeute: 123 mg (74.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₄H₆₉F₁₇O₈ (M = 1169.1071 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 50 cr₂ 58 Col_{hex}/p6mm 96 is

Enthalpien [kJ/mol]: 3.59 3.06 3.39

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.09 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-3.94 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.73-3.67 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.24-2.14 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.56 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46-1.39 (m, 6H, CH₂), 1.33-1.22 (m, 24H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)



^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 158.99$ (C-4,21), 151.10, 151.0 (C-11,14), 131.73 (C-9,16), 131.27, 131.21 (C-7,8,17,18), 130.72 (C-10,15), 116.79, 116.73 (C-5,6,19,20), 114.74 (C-12,13), 71.40 (C-2,23), 70.43 (C-3,22), 70.06, 69.95 (CH_2O), 67.27, 64.18 (C-1,24), 32.63, 31.52, 31.31, 31.09, 30.33, 30.23, 30.06, 30.11, 29.33, 26.87, 26.54, 23.32, 20.94 (CH_2), 14.34 (CH_3)

^{19}F -NMR (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.06$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.02 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.75 (s, 6F, CF_2), -123.62 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2) -127.08 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 55.48 %, H 5.95 %; gef.: C 55.01 %, H 6.18 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{18/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 238 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-hepta-decafluortetradecyloxy)-5'-(octadecyl-oxy)-p-terphenyl **23.18/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 161 mg (72.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{56}\text{H}_{73}\text{F}_{17}\text{O}_8$ (M = 1197.1607 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr 46 Col_{hex} / $p6mm$ 89 is

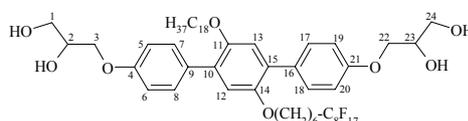
Enthalpien [kJ/mol]: 27.15 3.65

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.10-3.94 (m, 10H, CH_2OH , CH_2O), 3.76-3.65 (m, 6H, CH_2O , OH), 2.22-2.17 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.74-1.65 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47-1.38 (m, 6H, CH_2), 1.32-1.23 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 159.13$, 159.12 (C-4,21), 151.19, 151.09 (C-11,14), 131.81, 131.80 (C-9,16), 131.36 (C-7,8,17,18), 130.72, 130.70 (C-10,15), 116.73, 116.68 (C-5,6,19,20), 114.78 (C-12,13), 71.41, 71.40 (C-2,23), 70.38, 70.35 (C-3,22), 69.95, 69.84 (CH_2O), 64.18, 64.16 (C-1,24), 32.61, 31.18, 30.34, 30.31, 30.29, 30.26, 30.17, 30.11, 30.04, 29.95, 29.34, 29.27, 26.83, 26.50, 23.30, 20.86 (CH_2), 14.32 (CH_3)

^{19}F -NMR (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.06$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.03 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.75 (s, 6F, CF_2), -123.62 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2) -127.08 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 56.18 %, H 6.15 %; gef.: C 55.81 %, H 6.44 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(eicosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{20/8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 370 mg (0.28 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 285 mg (82.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₅H₇₇F₁₇O₈ (M = 1225.2143 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 18 cr₂ 55 Col_{hex}/p3m1 81 is

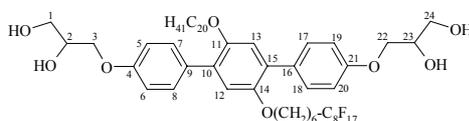
Enthalpien [kJ/mol]: 1.31 5.19 3.09

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.61 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.04 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.35 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.36-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.51, 157.47 (C-4,21), 150.35, 150.07 (C-11,14), 131.51, 131.49 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.0, 129.91 (C-10,15), 116.22, 116.03 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.43 (C-2,23), 69.55, 69.38 (C-3,22), 69.25, 69.23 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 31.90, 30.79, 29.70, 29.68, 29.64, 29.60, 29.34, 29.29, 29.10, 28.73, 26.07, 25.79, 22.67, 20.07 (CH₂), 14.07 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.25 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.26 (s, 6F, CF₂), -123.10 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂) -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 56.86 %, H 6.33 %; gef.: C 56.81 %, H 6.43 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(decyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{10/10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 365 mg (0.29 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

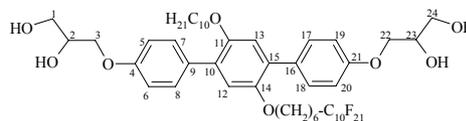
Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 273 mg (79.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₀H₅₇F₂₁O₈ (M = 1184.9619 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 72 Col_{hex}/p6mm 122 is

Enthalpien [kJ/mol]: 2.24 1.95



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.48$ (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.88 (s, 2H, Ar-H), 4.06-3.85 (m, 6H, CHO, CH_2OH), 3.84-3.77 (m, 6H, CH_2O , OH), 3.71-3.69 (m, 2H, CH_2O), 2.40 (bs, 2H, OH), 2.25 (bs, 2H, OH), 2.02-1.90 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.64-1.61 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.55-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.33-1.21 (m, 18H, CH_2), 0.84 (t, $^3J = 7.05$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.51, 157.54$ (C-4,21), 150.28, 150.02 (C-11,14), 131.30, 131.28 (C-9,16), 130.55 (C-7,8,17,18), 129.98, 129.89 (C-10,15), 118.39, 116.21, 116.03 (C-5,6,19,20), 113.95, 113.93 (C-12,13), 110.78, 70.39 (C-2,23), 69.53 (C-3,22), 69.37, 69.07 (CH_2O), 63.53, 63.49 (C-1,24), 31.82, 30.90, 30.72, 30.54, 29.50, 29.46, 29.27, 29.24, 29.20, 29.03, 28.67, 25.97, 25.71, 22.58, 20.01 (CH_2), 13.98 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.28$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.79 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.22 (s, 10F, CF_2), -123.15 (s, 2F, CF_2), -123.95 (s, 2F, CF_2) -126.56 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 50.68 %, H 4.85 %; gef.: C 50.37 %, H 5.17 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{12/10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 134 mg (0.10 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 121 mg (96.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{61}\text{F}_{21}\text{O}_8$ (M = 1213.0155 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr₁ 49 cr₂ 61 Col_{hex}/p6mm 123 is

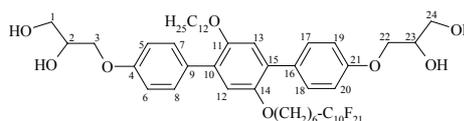
Enthalpien [kJ/mol]: 9.10 7.45 2.29

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 4.12-4.10 (m, 4H, CHO, CH_2OH), 4.09-3.93 (m, 8H, CH_2OH , CH_2O), 3.76-3.64 (m, 6H, CH_2O , OH), 2.26-2.12 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.53-1.36 (m, 6H, CH_2), 1.32-1.26 (m, 16H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 159.01$ (C-4,21), 151.14, 151.04 (C-11,14), 131.76 (C-9,16), 131.22 (C-7,8,17,18), 130.76 (C-10,15), 116.85, 116.80 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.43 (C-2,23), 70.45 (C-3,22), 70.10, 69.99 (CH_2O), 64.21 (C-1,24), 32.64, 31.33, 30.33, 30.32, 30.24, 30.07, 29.34, 26.88, 26.55, 23.33, 20.95 (CH_2), 14.35 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.06$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.05 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.63 (s, 10F, CF_2), -123.58 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2) -127.09 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 51.49 %, H 5.07 %; gef.: C 49.76 %, H 5.21 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{14/10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 280 mg (0.21 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 233 mg (88.6 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₄H₆₅F₂₁O₈ (M = 1241.0691 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 58 Col_{hex}/p6mm 117 is

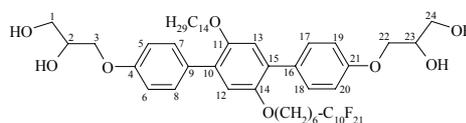
Enthalpien [kJ/mol]: 6.01 1.99

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.12-4.07 (m, 6H, CHO, CH₂OH), 3.88-3.77 (m, 8H, CH₂O), 2.72 (bs, 2H, OH), 2.15 (bs, 2H, OH), 2.04-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.67-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.36-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.84 (t, ³J = 6.54 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.46 (C-4,21), 150.33, 150.06 (C-11,14), 131.50, 131.48 (C-9,16), 130.64 (C-7,8,17,18), 130.0, 129.91 (C-10,15), 120.45, 118.43, 116.22, 116.03 (C-5,6,19,20), 114.0, 113.97 (C-12,13), 110.60, 70.40 (C-2,23), 69.55 (C-3,22), 69.39 (CH₂O), 31.90, 30.97, 30.79, 30.61, 29.68, 29.66, 29.64, 29.58, 29.34, 29.28, 29.09, 28.72, 26.06, 25.79, 22.66, 20.07 (CH₂), 14.07 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.15 (s, 10F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂), -126.50 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 52.26 %, H 5.28 %; gef.: C 51.82 %, H 5.59 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol

D_{16/10}

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 230 mg (0.17 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

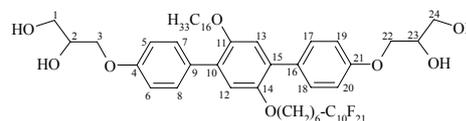
Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 122 mg (56.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₆H₆₉F₂₁O₈ (M = 1269.1227 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 41 cr₂ 82 Col_{hex}/p6mm 108 is

Enthalpien [kJ/mol]: 10.77 2.66 1.91



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.04-3.95 (m, 8H, CH_2OH , CH_2O), 3.73-3.66 (m, 6H, CH_2O , OH), 2.26-2.14 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.74-1.67 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47-1.39 (m, 6H, CH_2), 1.33-1.27 (m, 24H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 159.19$ (C-4,21), 151.29, 151.19 (C-11,14), 131.90 (C-9,16), 131.42 (C-7,8,17,18), 130.85 (C-10,15), 116.90, 116.84 (C-5,6,19,20), 114.88 (C-12,13), 71.53, 71.42 (C-2,23), 70.51 (C-3,22), 70.12, 70.02 (CH_2O), 64.29 (C-1,24), 32.73, 31.36, 29.33, 26.95, 26.63, 23.42, 21.00 (CH_2), 14.43 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.06$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.03 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.63 (s, 10F, CF_2), -123.59 (s, 2F, CF_2), -124.32 (s, 2F, CF_2) -127.09 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 53.00 %, H 5.48 %; gef.: C 52.42 %, H 5.82 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{18/10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 261 mg (0.19 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 153 mg (62.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{58}\text{H}_{73}\text{F}_{21}\text{O}_8$ (M = 1297.1763 g/mol)

Phasensequenz [$^{\circ}\text{C}$]: cr 62 Col_{rec} 92 is

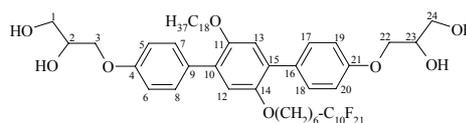
Enthalpien [kJ/mol]: 38.0 2.64

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.07 (m, 2H, CHO), 4.06-3.95 (m, 10H, CH_2OH , CH_2O), 3.75-3.65 (m, 6H, CH_2O , OH), 2.22-2.17 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.74-1.65 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47-1.38 (m, 6H, CH_2), 1.32-1.23 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 159.14$, 159.12 (C-4,21), 151.19, 151.10 (C-11,14), 131.80 (C-9,16), 131.37 (C-7,8,17,18), 130.72, 130.70 (C-10,15), 116.73, 116.68 (C-5,6,19,20), 114.78 (C-12,13), 71.42, 71.41 (C-2,23), 70.35 (C-3,22), 69.95, 69.84 (CH_2O), 64.18, 64.16 (C-1,24), 32.61, 31.19, 31.01, 30.34, 30.32, 30.29, 30.26, 30.11, 30.05, 29.95, 29.38, 26.83, 26.51, 23.30, 20.86 (CH_2), 14.32 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.05$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.05 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.64 (s, 10F, CF_2), -123.61 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2) -127.09 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 53.70 %, H 5.67 %; gef.: C 53.53 %, H 5.82 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(eicosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{20/10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode A.

Ansatz: 395 mg (0.28 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/10**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 320 mg (85.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₀H₇₇F₂₁O₈ (M = 1325.2299 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 37 Cub_v/Im3m 87 is

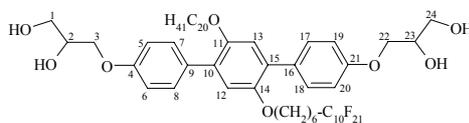
Enthalpien [kJ/mol]: 1.75 2.92

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.06-3.94 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.73-3.67 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.26-2.12 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.28-1.23 (m, 32H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.13, 159.11 (C-4,21), 151.19, 151.10 (C-11,14), 131.80 (C-9,16), 131.36 (C-7,8,17,18), 130.69 (C-10,15), 119.83, 116.73, 116.67 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 70.37, 70.35 (C-3,22), 69.95, 69.84 (CH₂O), 64.18, 64.16 (C-1,24), 32.61, 31.36, 31.19, 31.01, 30.34, 30.32, 30.29, 30.26, 30.11, 30.05, 29.95, 29.33, 26.83, 26.51, 23.30, 20.86 (CH₂), 14.32 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.05 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -115.04 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.63 (s, 10F, CF₂), -123.59 (s, 2F, CF₂), -124.33 (s, 2F, CF₂) -127.08 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 54.38 %, H 5.86 %; gef.: C 54.08 %, H 6.29 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(decyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosaf fluoroctadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **D_{10/12}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

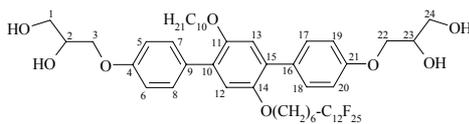
Ansatz: 330 mg (0.24 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosaf fluor-octadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 290 mg (93.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₂H₅₇F₂₅O₈ (M = 1284.9775 g/mol)



Phasensequenz [°C]: cr₁ 50 cr₂ 84 Col_{squ}/p4gm 112 Col_{squ}/p4gm 114 is

Enthalpien [kJ/mol]: 13.84 2.33 2.44 0.42

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.10 (m, 2H, CHO), 4.07-3.94 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.76-3.65 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.21-2.17 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.30-1.27 (m, 12H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.04, 159.03 (C-4,21), 151.10, 151.01 (C-11,14), 131.72, 131.71 (C-9,16), 131.28 (C-7,8,17,18), 130.64, 130.61 (C-10,15), 116.64, 116.59 (C-5,6,19,20), 114.69 (C-12,13), 71.33, 71.32 (C-2,23), 70.29, 70.26 (C-3,22), 69.86, 69.75 (CH₂O), 64.09, 64.07 (C-1,24), 32.53, 31.10, 30.23, 30.16, 30.09, 29.95, 29.91, 29.55, 29.40, 29.24, 29.20, 26.75, 26.42, 23.21, 20.77 (CH₂), 14.24 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.07 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -115.07 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.60 (s, 14F, CF₂), -123.62 (s, 2F, CF₂), -124.33 (s, 2F, CF₂) -127.11 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 48.61 %, H 4.47 %; gef.: C 48.26 %, H 4.68 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **D**_{12/12}

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 310 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 253 mg (86.6 % d. Th.), farbloser Feststoff

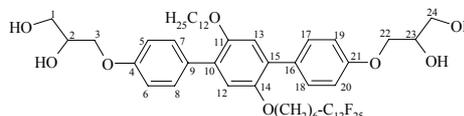
Analytik: C₅₄H₆₁F₂₅O₈ (M = 1313.0311 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 52 cr₂ 69 Col_{squ}/p4gm 116 Col_{squ}/p4gm 118 is

Enthalpien [kJ/mol]: 3.47 3.66 2.33 0.64

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.09 (m, 2H, CHO), 4.06-3.93 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.76-3.63 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.25-2.12 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.64-1.56 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46-1.36 (m, 6H, CH₂), 1.35-1.27 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.99 (C-4,21), 151.13, 151.03 (C-11,14), 131.75 (C-9,16), 131.22 (C-7,8,17,18), 130.73 (C-10,15), 116.82, 116.76 (C-5,6,19,20), 114.76 (C-12,13), 71.42, 71.31 (C-2,23), 70.44 (C-3,22), 70.08, 69.97 (CH₂O), 64.20, 64.08 (C-1,24), 32.64, 31.55, 31.32, 31.11, 30.33, 30.32, 30.24, 30.08, 29.35, 26.88, 26.55, 23.34, 20.95 (CH₂), 14.35 (CH₃)



^{19}F -NMR (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.07$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -115.05 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.59 (s, 14F, CF_2), -123.60 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2) -127.09 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 49.40 %, H 4.68 %; gef.: C 48.98 %, H 5.01 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **D_{14/12}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 310 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 262 mg (89.6 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{F}_{25}\text{O}_8$ (M = 1341.0847 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 38 cr₂ 84 Col_{squ}/p4gm 114 is

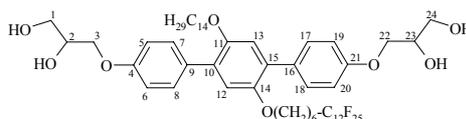
Enthalpien [kJ/mol]: 5.35 15.30 2.65

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.09 (m, 2H, CHO), 4.07-3.94 (m, 10H, CH_2OH , CH_2O), 3.76-3.65 (m, 6H, CH_2O , OH), 2.26-2.12 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.62-1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47-1.38 (m, 6H, CH_2), 1.32-1.27 (m, 20H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 159.03$, 159.02 (C-4,21), 151.09, 151.0 (C-11,14), 131.70 (C-9,16), 131.27 (C-7,8,17,18), 130.62, 130.60 (C-10,15), 116.63, 116.57 (C-5,6,19,20), 114.68 (C-12,13), 71.31 (C-2,23), 70.27, 70.25 (C-3,22), 69.85, 69.74 (CH_2O), 64.08, 64.06 (C-1,24), 32.51, 30.30, 30.25, 30.22, 30.20, 30.16, 30.01, 29.96, 29.90, 29.85, 29.54, 29.39, 29.24, 29.19, 26.73, 26.41, 23.20, 20.76 (CH_2), 14.22 (CH_3)

^{19}F -NMR (188 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -82.07$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.06 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.59 (s, 14F, CF_2), -123.60 (s, 2F, CF_2), -124.32 (s, 2F, CF_2) -127.10 (s, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 50.15 %, H 4.89 %; gef.: C 49.59 %, H 5.24 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **D_{16/12}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 280 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 241 mg (91.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₈H₆₉F₂₅O₈ (M = 1369.1383 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 41 cr₂ 90 Col_{squ}/p4gm 111 is

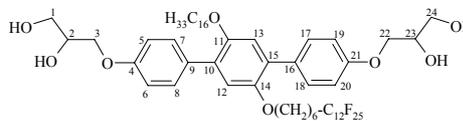
Enthalpien [kJ/mol]: 1.18 16.70 2.22

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.10-3.94 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.76-3.65 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.21-2.17 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.62-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47-1.37 (m, 6H, CH₂), 1.31-1.23 (m, 24H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.74 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.05, 159.03 (C-4,21), 151.11, 151.02 (C-11,14), 131.73, 131.72 (C-9,16), 131.28 (C-7,8,17,18), 130.64, 130.61 (C-10,15), 116.65, 116.59 (C-5,6,19,20), 114.70 (C-12,13), 71.33 (C-2,23), 70.29, 70.27 (C-3,22), 69.86, 69.76 (CH₂O), 64.10, 64.08 (C-1,24), 32.53, 31.10, 30.93, 30.29, 30.26, 30.24, 30.21, 30.10, 30.02, 29.91, 29.72, 29.25, 26.75, 26.43, 23.22, 20.78 (CH₂), 14.23 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.07 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -115.05 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.59 (s, 14F, CF₂), -123.60 (s, 2F, CF₂), -124.33 (s, 2F, CF₂) -127.10 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 50.88 %, H 5.08 %; gef.: C 50.65 %, H 5.37 %.



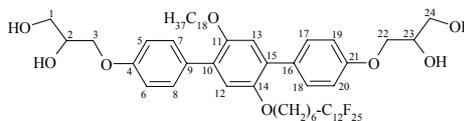
3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(octadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **D_{18/12}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 245 mg (0.16 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).



Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 193 mg (83.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₀H₇₃F₂₅O₈ (M = 1397.1919 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 65 Lam 101.5 Col_x 103 is

Enthalpien [kJ/mol]: 4.66 15.81 1.87

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-3.93 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.75-3.62 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.25-2.12 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.61-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.52-1.38 (m, 6H, CH₂), 1.27-1.22 (m, 28H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.01 (C-4,21), 151.15, 151.04 (C-11,14), 131.77 (C-9,16), 131.22 (C-7,8,17,18), 130.76 (C-10,15), 116.80 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.44 (C-2,23), 70.45 (C-3,22), 70.11, 70.0 (CH₂O), 64.24, 64.22 (C-1,24), 32.64, 31.35, 30.41, 30.34, 30.32, 30.25, 30.07, 30.03, 29.36, 26.89, 26.56, 23.33, 20.96 (CH₂), 14.34 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.07 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -115.05 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.59 (s, 14F, CF₂), -123.61 (s, 2F, CF₂), -124.33 (s, 2F, CF₂) -127.09 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 51.58 %, H 5.27 %; gef.: C 50.57 %, H 5.55 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(eicosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **D**_{20/12}

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 285 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 230 mg (85.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

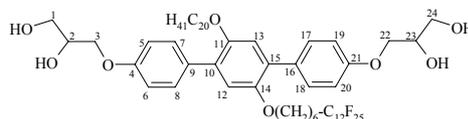
Analytik: C₆₂H₇₇F₂₅O₈ (M = 1425.2455 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 60 Lam 102 is

Enthalpien [kJ/mol]: 2.97 13.80

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.54 (d, ³J = 8.83 Hz, 4H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-3.93 (m, 10H, CH₂OH, CH₂O), 3.75-3.62 (m, 6H, CH₂O, OH), 2.25-2.12 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.74-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.61-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.46-1.37 (m, 6H, CH₂), 1.36-1.22 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.02 (C-4,21), 151.16, 151.05 (C-11,14), 131.77 (C-9,16), 131.23 (C-7,8,17,18), 130.77 (C-10,15), 116.86, 116.81 (C-5,6,19,20), 114.78 (C-



12,13), 71.44 (C-2,23), 70.47 (C-3,22), 70.11, 70.01 (CH₂O), 64.22 (C-1,24), 32.65, 31.34, 30.25, 26.87, 26.56, 23.33, 20.96 (CH₂), 14.34 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -82.06 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -115.02 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.56 (s, 14F, CF₂), -123.57 (s, 2F, CF₂), -124.30 (s, 2F, CF₂) -127.08 (s, 2F, CF₂CF₃).

EA: ber.: C 52.25 %, H 5.45 %; gef.: C 51.76 %, H 5.74 %.

E4.3 Bolaamphiphile E_n mit der Substituentenkombination R_H / R_{Si}

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E₁₂**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 121 mg (0.11 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-

(dodecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.12**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 82 mg (73.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₀H₁₀₄O₈Si₃ (M = 1037.7333 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 49 Col_{hex}/p6mm 74 is

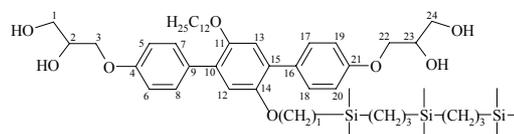
Enthalpien [kJ/mol]: 13.79 5.67

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.15-4.09 (m, 2H, CHO), 4.03-4.01 (m, 6H, CH₂OH, CH₂O), 3.96 (t, ³J = 6.33 Hz, 4H, CH₂O), 3.72-3.65 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.73-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.42-1.38 (m, 8H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 30H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃), 0.62-0.57 (m, 8H, SiCH₂), 0.55-0.49 (m, 2H, SiCH₂), -0.03 (s, 9H, SiCH₃), -0.04 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.11 (C-4,21), 151.14 (C-11,14), 131.82 (C-9,16), 131.36 (C-7,8,17,18), 130.67 (C-10,15), 116.69 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 71.30 (C-3,22), 70.38, 69.95 (CH₂O), 64.05 (C-1,24), 34.42, 32.61, 30.34, 30.31, 30.29, 30.26, 30.21, 30.17, 30.11, 30.05, 30.01, 29.90, 29.74, 29.34, 26.83, 24.62, 23.31, 21.92, 20.68, 20.61, 20.59, 19.18, 15.94 (CH₂), 14.34, -1.44, -3.0, -3.08 (CH₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, Aceton-d₆): δ = 1.47, 0.89, 0.46.

EA: ber.: C 69.45 %, H 10.10 %; gef.: C 69.54 %, H 10.59 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E14**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 120 mg (0.10 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(tetradecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-

hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.14**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 86 mg (77.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₂H₁₀₈O₈Si₃ (M = 1065.7869 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 71 is

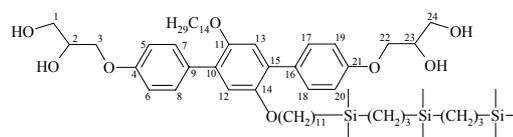
Enthalpien [kJ/mol]: 5.25

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.55 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.04-4.00 (m, 6H, CH₂OH, CH₂O), 3.96 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, CH₂O), 3.73-3.66 (m, 6H, CH₂O, OH), 1.70-1.66 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.44-1.36 (m, 8H, CH₂), 1.32-1.27 (m, 34H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃), 0.61-0.57 (m, 8H, SiCH₂), 0.55-0.49 (m, 2H, SiCH₂), -0.03 (s, 9H, SiCH₃), -0.04 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 159.10 (C-4,21), 151.14 (C-11,14), 131.82 (C-9,16), 131.35 (C-7,8,17,18), 130.68 (C-10,15), 116.69 (C-5,6,19,20), 114.77 (C-12,13), 71.41 (C-2,23), 70.37 (C-3,22), 69.95 (CH₂O), 64.18 (C-1,24), 34.42, 32.61, 30.36, 30.34, 30.31, 30.29, 30.26, 30.20, 30.17, 30.11, 30.05, 30.01, 29.90, 29.34, 26.83, 24.62, 23.30, 21.92, 20.68, 20.61, 20.59, 19.18, 15.94 (CH₂), 14.33, -1.43, -3.0, -3.08 (CH₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, Aceton-d₆): δ = 1.47, 0.89, 0.46.

EA: ber.: C 69.87 %, H 10.21 %; gef.: C 69.11 %, H 10.33 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E16**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

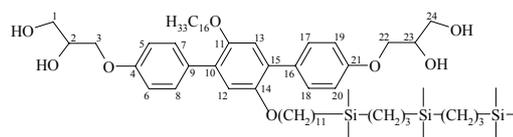
Ansatz: 227 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(

hexadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.16**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 186 mg (87.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₄H₁₁₂O₈Si₃ (M = 1093.8405 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 62 is



Enthalpien [kJ/mol]: 4.40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.55 (d, 3J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 3J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.05-4.02 (m, 6H, CH_2OH , CH_2O), 3.96 (t, 3J = 6.43 Hz, 4H, CH_2O), 3.73-3.66 (m, 6H, CH_2O , OH), 1.70-1.66 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.44-1.37 (m, 8H, CH_2), 1.36-1.27 (m, 38H, CH_2), 0.87 (t, 3J = 6.74 Hz, 3H, CH_3), 0.62-0.57 (m, 8H, SiCH_2), 0.54-0.50 (m, 2H, SiCH_2), -0.02 (s, 9H, SiCH_3), -0.04 (s, 12H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6): δ = 159.09 (C-4,21), 151.14 (C-11,14), 131.81 (C-9,16), 131.35 (C-7,8,17,18), 130.67 (C-10,15), 116.68 (C-5,6,19,20), 114.76 (C-12,13), 71.40 (C-2,23), 71.29 (C-3,22), 70.37, 69.95 (CH_2O), 64.17 (C-1,24), 34.42, 32.61, 30.36, 30.34, 30.30, 30.28, 30.26, 30.20, 30.17, 30.11, 30.05, 30.01, 29.90, 29.74, 29.34, 26.83, 24.62, 23.30, 21.92, 20.67, 20.60, 20.59, 19.19, 15.94 (CH_2), 14.34, -1.43, -3.0, -3.07 (CH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, Aceton- d_6): δ = 1.47, 0.89, 0.46.

EA: ber.: C 70.28 %, H 10.32 %; gef.: C 69.50 %, H 10.36 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **E₁₈**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 65 mg (0.05 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-

(octadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.18**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ = 10/0.3)

Ausbeute: 47 mg (77.5 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{66}\text{H}_{116}\text{O}_8\text{Si}_3$ (M = 1121.8941 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: g 7 Col_{hex}/p6mm 48 is

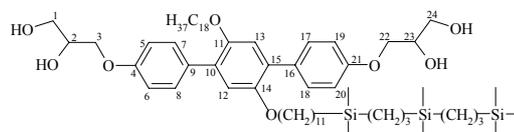
Enthalpien [kJ/mol]: 0.22 3.60

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.55 (d, 3J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 3J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.05-4.01 (m, 6H, CH_2OH , CH_2O), 3.97 (t, 3J = 6.33 Hz, 4H, CH_2O), 3.72-3.66 (m, 6H, CH_2O , OH), 1.70-1.67 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.44-1.37 (m, 8H, CH_2), 1.36-1.27 (m, 42H, CH_2), 0.87 (t, 3J = 6.85 Hz, 3H, CH_3), 0.61-0.57 (m, 8H, SiCH_2), 0.54-0.50 (m, 2H, SiCH_2), -0.03 (s, 9H, SiCH_3), -0.04 (s, 12H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6): δ = 159.19 (C-4,21), 151.26 (C-11,14), 131.93 (C-9,16), 131.42 (C-7,8,17,18), 130.85 (C-10,15), 116.89 (C-5,6,19,20), 114.90 (C-12,13), 71.54 (C-2,3,22,23), 70.55, 70.15 (CH_2O), 64.33 (C-1,24), 34.54, 32.74, 30.50, 30.44, 30.40, 30.36, 30.30, 30.21, 30.17, 30.11, 29.97, 29.34, 26.98, 24.76, 23.44, 22.08, 20.85, 20.78, 19.35, 16.11 (CH_2), 14.46, -1.27, -2.83, -2.90 (CH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, Aceton- d_6): δ = 1.47, 0.88, 0.46.

EA: ber.: C 70.66 %, H 10.42 %; gef.: C 69.80 %, H 10.74 %.



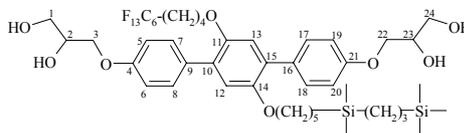
E4.4 Bolaamphiphile $F_{m/n}$ und $G_{m/n}$ mit der Substituentenkombination R_F / R_{Si}

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{6/2}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 300 mg (0.26 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-



disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.1**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $CHCl_3/MeOH = 10/0.3$)

Ausbeute: 258 mg (92.5 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $C_{47}H_{63}F_{13}O_8Si_2$ ($M = 1059.1601$ g/mol)

Phasensequenz [$^{\circ}C$]: g 49 Col_{sq}/p4gm 114 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.41 8.81

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.12-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH_2OH), 3.91-3.83 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.03-1.97 (m, 6H, CH_2CF_2 , OH), 1.76-1.64 (m, 6H, OCH_2CH_2 , $CH_2CH_2CF_2$), 1.40-1.23 (m, 6H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 4H, $SiCH_2$), 0.46-0.42 (m, 2H, $SiCH_2$), -0.05 (s, 9H, $SiCH_3$), -0.08 (s, 6H, $SiCH_3$)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 157.49, 157.41$ (C-4,21), 150.47, 149.79 (C-11,14), 131.38, 131.31 (C-9,16), 130.56, 130.51 (C-7,8,17,18), 130.29, 129.97 (C-10,15), 116.41, 116.11 (C-5,6,19,20), 114.04 (C-12,13), 70.44 (C-2,23), 69.68 (C-3,22), 69.35, 69.32 (CH_2O), 63.75, 63.72 (C-1,24), 30.91, 30.70, 30.48, 30.09, 29.21, 28.97, 23.77, 21.45, 19.97, 18.50, 17.40, 15.50, 15.35 (CH_2), -1.40, -3.14 (CH_3)

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.20$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.71(-114.88) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2), -126.49 (s, 2F, CF_2CF_3)

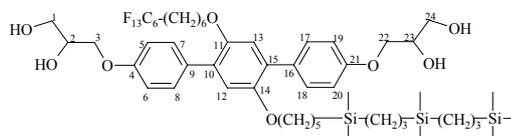
^{29}Si -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.63, 0.58$.

EA: ber.: C 53.30 %, H 6.00 %; gef.: C 53.40 %, H 6.47 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{6/3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8.** Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 235 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-



6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 203 mg (92.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₄H₇₉F₁₃O₈Si₃ (M = 1187.449 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 63 Col_{hex}/p6mm 94 is

Enthalpien [kJ/mol]: 14.63 7.57

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.38 (bs, 4H, OH), 2.04-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.71-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.42-1.23 (m, 18H, CH₂), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH₂), 0.47-0.42 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.51, 157.47 (C-4,21), 150.34, 150.09 (C-11,14), 131.51, 131.50 (C-9,16), 130.67 (C-7,8,17,18), 130.02, 129.91 (C-10,15), 116.24, 116.07 (C-5,6,19,20), 114.03, 113.98 (C-12,13), 70.43 (C-2,23), 69.59, 69.39 (C-3,22), 69.23, 69.22 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 30.96, 30.78, 30.60, 30.01, 29.12, 29.09, 28.71, 25.79, 23.67, 21.35, 20.10, 19.99, 19.96, 18.40, 18.39, 15.38 (CH₂), -1.56, -3.20, -3.31 (CH₃)

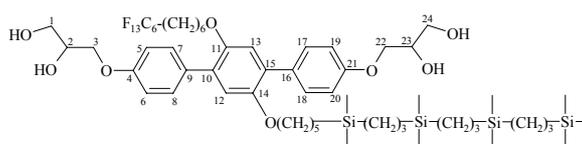
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.63-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.28 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.62, 0.99, 0.57.

EA: ber.: C 54.62 %, H 6.71 %; gef.: C 54.90 %, H 7.33 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{6/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner
Arbeitsvorschrift **E3.8.** Aufarbeitung
Methode **B.**



Ansatz: 250 mg (0.18 mmol) 4,4''-

Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl **32.7**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 201 mg (85.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₉H₉₁F₁₃O₈Si₄ (M = 1287.6843 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 87 is

Enthalpien [kJ/mol]: 6.77

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.21 (bs, 4H, OH), 2.04-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.71-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.42-1.23 (m, 14H, CH₂),

0.55-0.50 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.51, 157.48 (C-4,21), 150.35, 150.09 (C-11,14), 131.52, 131.51 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.04, 129.93 (C-10,15), 116.26, 116.09 (C-5,6,19,20), 114.03, 113.99 (C-12,13), 70.40 (C-2,23), 69.60, 69.41 (C-3,22), 69.25, 69.24 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 30.02, 29.14, 29.10, 28.72, 25.79, 23.68, 21.36, 20.12, 20.00, 19.97, 18.42, 18.41, 18.39, 15.39 (CH₂), -1.55, -3.20, -3.30 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.22 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.62-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂) -126.45-(-126.57) (m, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.99 (2Si), 0.57.

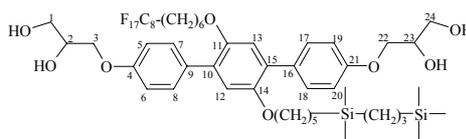
EA: ber.: C 55.03 %, H 7.12 %; gef.: C 54.70 %, H 7.37 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F₈₂**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 335 mg (0.26 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.2**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 293 mg (93.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₁H₆₇F₁₇O₈Si₂ (M = 1187.2293 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 115 is

Enthalpien [kJ/mol]: 6.74

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.55 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.55 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.34 (bs, 4H, OH), 2.01-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.24 (m, 10H, CH₂), 0.54-0.50 (m, 4H, SiCH₂), 0.46-0.43 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.49, 157.46 (C-4,21), 150.32, 150.07 (C-11,14), 131.50 (C-9,16), 131.48 (C-7,8,17,18), 129.90 (C-10,15), 116.22, 116.06 (C-5,6,19,20), 114.01, 113.98 (C-12,13), 70.42, 70.41 (C-2,23), 69.57 (C-3,22), 69.38, 69.22 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 30.96, 30.61, 29.99, 29.10, 29.09, 28.72, 25.78, 23.65, 21.32, 20.07, 19.83, 18.37, 15.35 (CH₂), -1.37, -1.56, -3.12, -3.32 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.69-(-114.78) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.25 (s, 6F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂) -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃)

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.63, 0.58$.

EA: ber.: C 51.60 %, H 5.69 %; gef.: C 51.37 %, H 5.95 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{8/3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 290 mg (0.28 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-

(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.5**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 235 mg (86.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{56}\text{H}_{79}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_3$ (M = 1287.4646 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: g 53 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 101 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.15 7.06

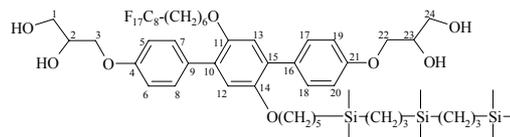
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ (d, $^3J = 8.85$ Hz, 4H, Ar-H), 6.95 (d, $^3J = 8.85$ Hz, 4H, Ar-H), 6.93 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH_2OH), 3.90-3.85 (m, 6H, CH_2O), 3.80-3.76 (m, 2H, CH_2O), 2.71 (bs, 2H, OH), 2.14 (bs, 2H, OH), 2.03-1.99 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.66 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.57-1.54 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.41-1.26 (m, 12H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.49, 157.45$ (C-4,21), 150.33, 150.07 (C-11,14), 131.50, 131.49 (C-9,16), 130.63 (C-7,8,17,18), 130.01, 129.90 (C-10,15), 116.23, 116.06 (C-5,6,19,20), 114.01, 113.97 (C-12,13), 70.38 (C-2,23), 69.57, 69.38 (C-3,22), 69.23, 69.21 (CH_2O), 63.67, 63.63 (C-1,24), 30.95, 30.77, 30.59, 30.00, 29.12, 29.10, 29.07, 28.70, 25.77, 23.65, 21.33, 20.08, 19.97, 19.95, 18.38, 18.37, 15.36 (CH_2), -1.58, -3.22, -3.33 (CH_3)

^{19}F -NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.19$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.25 (s, 6F, CF_2), -123.09 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2) -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3)

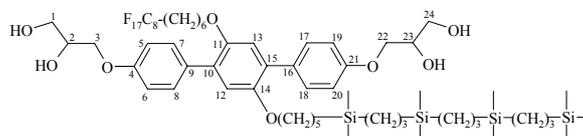
^{29}Si -NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61, 0.99, 0.58$.

EA: ber.: C 54.70 %, H 6.15 %; gef.: C 51.97 %, H 6.43 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{8/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.



Ansatz: 290 mg (0.20 mmol) 4,4''-

Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-

(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl **32.8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 244 mg (89.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₁H₉₁F₁₇O₈Si₄ (M = 1387.6999 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 23 Col_{hex}/p3m1 76 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.47 3.02

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.91 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.79 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.10-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.01 (bs, 4H, OH), 2.00-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.24 (m, 14H, CH₂), 0.55-0.50 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.43 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.35, 150.09 (C-11,14), 131.52, 131.51 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.93 (C-10,15), 116.26, 116.08 (C-5,6,19,20), 114.03, 113.99 (C-12,13), 70.40 (C-2,23), 69.60, 69.41 (C-3,22), 69.25, 69.24 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 30.80, 30.62, 30.03, 29.14, 29.10, 28.73, 25.80, 23.68, 21.36, 20.12, 20.00, 19.97, 18.42, 18.41, 18.39, 15.39 (CH₂), -1.55, -3.20, -3.31 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.68 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.21 (s, 6F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.99 (2Si), 0.57.

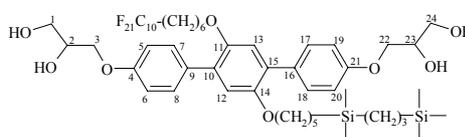
EA: ber.: C 52.80 %, H 6.61 %; gef.: C 52.59 %, H 7.04 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{10/2}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 270 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-



(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.3**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 237 mg (93.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₃H₆₇F₂₁O₈Si₂ (M = 1287.2449 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 129 is

Enthalpien [kJ/mol]: 5.00

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.90-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.03-1.99 (m, 6H, CH₂CF₂, OH), 1.69-1.66 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.40-1.25 (m, 12H, CH₂), 0.54-0.50 (m, 4H, SiCH₂), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.42, 157.38 (C-4,21), 150.29, 150.03 (C-11,14), 131.47 (C-9,16), 130.57 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.92 (C-10,15), 116.29, 116.13 (C-5,6,19,20), 114.01, 113.97 (C-12,13), 70.43 (C-2,23), 69.68 (C-3,22), 69.49, 69.33 (CH₂O), 63.74, 63.70 (C-1,24), 30.91, 30.09, 29.22, 28.82, 25.89, 23.73, 21.43, 20.19, 19.95, 18.48, 15.49 (CH₂), -1.42, -3.16 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 10F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂) -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃)

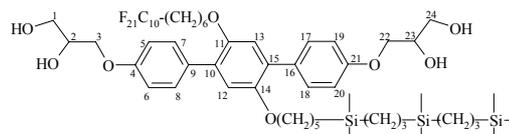
²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.63, 0.58.

EA: ber.: C 49.45 %, H 5.25 %; gef.: C 49.17 %, H 5.64 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyl-oxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F10/3**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 285 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.6**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 243 mg (90.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₈H₇₉F₂₁O₈Si₃ (M = 1387.4802 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 44 Col_{hex}/p3m1 79 Col_{hex}/p6mm 105 is

Enthalpien [kJ/mol]: 9.22 0.24 3.25

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.90 Hz, 4H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.79 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.05 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.69 (bs, 2H, OH), 2.12 (bs, 2H, OH), 2.05-1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.41-1.24

(m, 12H, CH₂), 0.54-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.46-0.43 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.35, 150.09 (C-11,14), 131.52 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.93 (C-10,15), 116.26, 116.08 (C-5,6,19,20), 114.03, 113.99 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.60 (C-3,22), 69.40, 69.25 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 30.98, 30.80, 30.62, 30.02, 29.13, 29.10, 28.73, 25.80, 23.68, 21.35, 20.10, 19.99, 19.97, 18.41, 18.39, 15.39 (CH₂), -1.56, -3.20, -3.31 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 10F, CF₂), -123.08 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂) -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃)

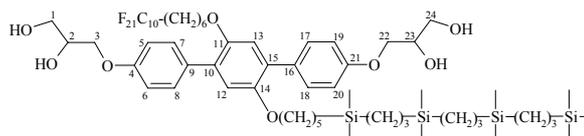
²⁹Si-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = 1.62, 0.99, 0.57.

EA: ber.: C 50.21 %, H 5.74 %; gef.: C 50.07 %, H 5.88 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **F_{10/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 300 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl **32.9**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 257 mg (90.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₃H₉₁F₂₁O₈Si₄ (M = 1487.7155 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 62 Lam_{iso} 103 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.45 3.74

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.55 Hz, 4H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.55 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.13-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.18 (bs, 4H, OH), 2.01-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.70-1.66 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.25 (m, 14H, CH₂), 0.54-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.36, 150.10 (C-11,14), 131.53, 131.52 (C-9,16), 130.66 (C-7,8,17,18), 130.04, 129.93 (C-10,15), 116.26, 116.09 (C-5,6,19,20), 114.03, 113.99 (C-12,13), 70.39 (C-2,23), 69.60 (C-3,22), 69.41, 69.26 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 30.80, 30.03, 29.14, 29.10, 28.73, 25.81, 23.69, 21.36, 20.12, 20.01, 19.98, 18.42, 18.41, 18.39, 15.40 (CH₂), -1.55, -3.20, -3.31 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 10F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂) -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.98 (2Si), 0.57.

EA: ber.: C 50.86 %, H 6.17 %; gef.: C 50.57 %, H 6.47 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]-propan-1,2-diol **G_{6/2}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 270 mg (0.22 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.1**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 223 mg (88.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₅H₇₉F₁₃O₈Si₂ (M = 1171.3745 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr <20 Col_{hex}/p6mm 93 is

Enthalpien [kJ/mol]: 6.08

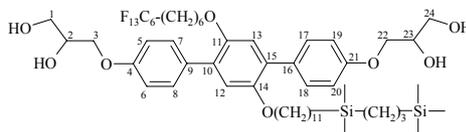
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.42 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.67 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.12 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.34 (bs, 4H, OH), 2.03-1.96 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.24 (m, 22H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 4H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.51, 157.47 (C-4,21), 150.35, 150.07 (C-11,14), 131.51, 131.49 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.01, 129.92 (C-10,15), 116.23, 116.04 (C-5,6,19,20), 114.01, 113.98 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.57, 69.39 (C-3,22), 69.25, 69.22 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 33.71, 30.96, 30.78, 30.60, 29.65, 29.62, 29.60, 29.40, 29.36, 29.31, 29.09, 28.71, 26.07, 25.79, 23.91, 21.34, 20.07, 19.99, 19.90, 18.38, 15.36 (CH₂), -1.56, -3.29, -3.49 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.22 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.62(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂), -126.45(-126.57) (m, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.58.

EA: ber.: C 56.40 %, H 6.80 %; gef.: C 56.20 %, H 6.83 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{6/3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 208 mg (0.15 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.4**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 174 mg (88.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₀H₉₁F₁₃O₈Si₃ (M = 1271.6098 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 64 Col_{hex}/p6mm 83 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.45 4.83

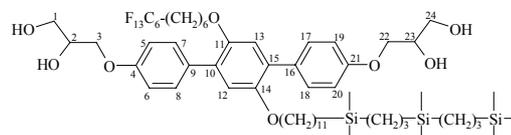
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.25 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.23 (m, 24H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.51, 157.47 (C-4,21), 150.35, 150.07 (C-11,14), 131.51, 131.49 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.02, 129.92 (C-10,15), 116.24, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.98 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.57, 69.39 (C-3,22), 69.24, 69.22 (CH₂O), 63.68, 63.64 (C-1,24), 33.74, 30.78, 29.66, 29.64, 29.62, 29.42, 29.36, 29.32, 29.09, 28.71, 26.08, 25.79, 23.93, 21.35, 20.10, 20.02, 19.99, 18.40, 15.40 (CH₂), -1.56, -3.20, -3.29 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.22 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.62(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂) -126.42(-126.57) (m, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.60, 0.99, 0.58.

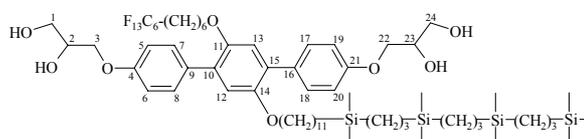
EA: ber.: C 56.67 %, H 7.21 %; gef.: C 56.10 %, H 7.48 %.



3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{6/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 158 mg (0.11 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-



octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.7**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 142 mg (95.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₅H₁₀₃F₁₃O₈Si₄ (M = 1371.8451 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 53 Col_{hex}/p3m1 59 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.88 2.37

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.06 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.18 (bs, 4H, OH), 2.04-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.23 (m, 26H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.47 (C-4,21), 150.35, 150.08 (C-11,14), 131.52, 131.50 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.93 (C-10,15), 116.25, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.40 (C-2,23), 69.58, 69.40 (C-3,22), 69.25, 69.24 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.75, 30.96, 30.78, 30.60, 29.67, 29.66, 29.63, 29.44, 29.37, 29.33, 29.09, 28.71, 26.08, 25.79, 23.93, 21.36, 20.32, 20.12, 20.03, 20.0, 19.79, 18.43, 18.41, 15.41 (CH₂), -1.55, -3.20, -3.28 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.63-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂) -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.98 (2Si), 0.57.

EA: ber.: C 59.91 %, H 7.57 %; gef.: C 56.46 %, H 7.88 %.

3-[4'-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{8/2}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode B.

Ansatz: 285 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

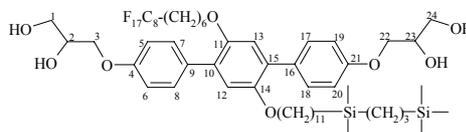
(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.2**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 239 mg (89.1 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₇H₇₉F₁₇O₈Si₂ (M = 1271.3901 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 59 Col_{hex}/p3m1 77 Col_{hex}/p6mm 97 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.08 0.35 4.42



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.55$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH_2OH), 3.88-3.84 (m, 6H, CH_2O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.27 (bs, 4H, OH), 2.01-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.40-1.23 (m, 22H, CH_2), 0.55-0.51 (m, 4H, SiCH_2), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 6H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.52, 157.47$ (C-4,21), 150.35, 150.08 (C-11,14), 131.51, 131.50 (C-9,16), 130.65 (C-7,8,17,18), 130.02, 129.92 (C-10,15), 116.23, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.42, 70.41 (C-2,23), 69.57, 69.39 (C-3,22), 69.25, 69.23 (CH_2O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.71, 30.97, 30.79, 30.61, 29.65, 29.62, 29.61, 29.40, 29.36, 29.32, 29.10, 28.73, 25.79, 23.91, 21.34, 20.07, 19.90, 18.39, 15.37 (CH_2), -1.56, -3.30 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.20$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.25 (s, 6F, CF_2), -123.09 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2), -126.48 (s, 2F, CF_2CF_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61, 0.58$.

EA: ber.: C 53.85 %, H 6.26 %; gef.: C 56.58 %, H 6.24 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G8/3**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 107 mg (0.07 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-

(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.5**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 69 mg (68.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

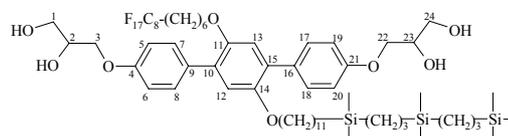
Analytik: $\text{C}_{62}\text{H}_{91}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_3$ (M = 1371.6254 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: g 50 Lam_{iso} 86 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.95 3.56

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.14-4.11 (m, 2H, CHO), 4.10-4.07 (m, 4H, CH_2OH), 3.90-3.83 (m, 6H, CH_2O), 3.79-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.03-1.95 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.82 (bs, 4H, OH), 1.69-1.65 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.38-1.23 (m, 24H, CH_2), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.42, 157.39$ (C-4,21), 150.30, 150.02 (C-11,14), 131.47 (C-9,16), 130.57 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.94 (C-10,15), 116.29, 116.10 (C-5,6,19,20), 114.01, 113.98 (C-12,13), 70.42 (C-2,23), 69.68 (C-3,22), 69.50, 69.33 (CH_2O), 63.74, 63.70



(C-1,24), 33.81, 30.92, 29.73, 29.70, 29.51, 29.48, 29.41, 29.20, 28.82, 26.18, 25.89, 24.03, 21.47, 20.22, 20.15, 20.12, 18.52, 15.52 (CH₂), -1.41, -3.05, -3.13 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.68 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.21 (s, 6F, CF₂), -123.08 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂) -126.46 (s, 2F, CF₂CF₃)

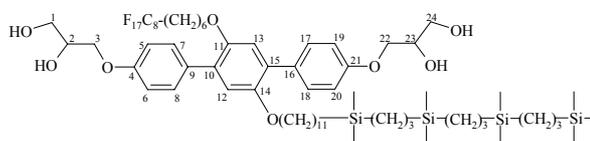
²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.99, 0.57.

EA: ber.: C 54.29 %, H 6.69 %; gef.: C 53.81 %, H 6.91 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2']-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{8/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 290 mg (0.19 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'

(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 252 mg (91.6 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₇H₁₀₃F₁₇O₈Si₄ (M = 1471.8607 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 41 Col_x 98 is

Enthalpien [kJ/mol]: 0.11 5.40

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.55 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.67 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.89-3.84 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.20 (bs, 4H, OH), 2.01-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.40-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.36, 150.08 (C-11,14), 131.52 (C-9,16), 130.66 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.93 (C-10,15), 116.25, 116.06 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.40 (C-2,23), 69.59, 69.40 (C-3,22), 69.26, 69.24 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.76, 30.80, 29.68, 29.66, 29.63, 29.44, 29.37, 29.33, 29.10, 28.73, 26.09, 25.80, 23.94, 21.36, 20.12, 20.03, 20.0, 18.43, 18.41, 15.41 (CH₂), -1.55, -3.20, -3.28 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.19 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.25 (s, 6F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂) -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃)

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.99 (2Si), 0.57.

EA: ber.: C 54.67 %, H 7.05 %; gef.: C 54.30 %, H 7.35 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{10/2}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift

E3.8. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 290 mg (0.20 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.3**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 241 mg (88.0 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₅₉H₇₉F₂₁O₈Si₂ (M = 1371.4057 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g 35 Col_{rec}/p2mm 93 Lam 97 is

Enthalpien [kJ/mol]: 1.80 0.65 1.55

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.04 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.26 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.42-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 4H, SiCH₂), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.36, 150.08 (C-11,14), 131.52, 131.50 (C-9,16), 130.66 (C-7,8,17,18), 130.02, 129.93 (C-10,15), 116.24, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.42, 70.41 (C-2,23), 69.57, 69.40 (C-3,22), 69.25, 69.23 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.72, 30.79, 29.65, 29.62, 29.61, 29.41, 29.36, 29.31, 29.10, 28.73, 26.08, 25.80, 23.91, 21.34, 20.08, 19.90, 18.39, 15.37 (CH₂), -1.56, -3.29 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.15 (s, 10F, CF₂), -123.08 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂) -126.50 (s, 2F, CF₂CF₃)

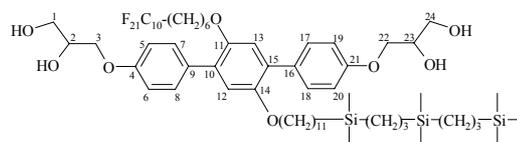
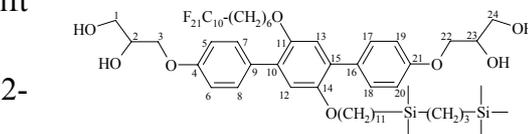
²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.62, 0.58.

EA: ber.: C 51.67 %, H 5.81 %; gef.: C 51.34 %, H 6.14 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisila-henicosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{10/3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8.** Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 240 mg (0.15 mmol) 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-
(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.6**, 50 ml MeOH,
10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 207 mg (90.9 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₄H₉₁F₂₁O₈Si₃ (M = 1471.641 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 50 Lam_{iso} 116 is

Enthalpien [kJ/mol]: 12.17 5.53

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.16-4.10 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH₂OH), 3.88-3.83 (m, 6H, CH₂O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH₂O), 2.24 (bs, 4H, OH), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.39-1.23 (m, 24H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.52, 157.48 (C-4,21), 150.36, 150.08 (C-11,14), 131.52, 131.50 (C-9,16), 130.66 (C-7,8,17,18), 130.02, 129.93 (C-10,15), 116.24, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.58 (C-3,22), 69.40, 69.26 (CH₂O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.75, 30.97, 30.79, 30.62, 29.67, 29.65, 29.62, 29.43, 29.37, 29.33, 29.10, 28.73, 26.09, 25.80, 23.93, 21.56, 21.36, 20.10, 20.03, 20.0, 18.41, 15.40 (CH₂), -1.56, -3.20, -3.29 (CH₃)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 10F, CF₂), -123.08 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂) -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃)

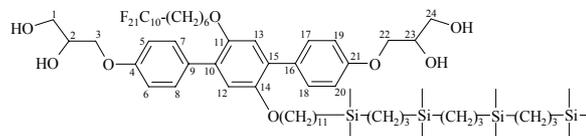
²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.99, 0.57.

EA: ber.: C 52.23 %, H 6.23 %; gef.: C 52.05 %, H 6.76 %.

3-[4''-(2,3-Dihydroxypropoxy)-2''-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,-
16-henicosafuorhexadecyloxy)-5''-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-
tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl-4-yloxy]propan-1,2-diol **G_{10/4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeits-
vorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 212 mg (0.13 mmol) 4,4''-Bis(2,2-
dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2''-



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5''-
(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.9**,
50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)
Ausbeute: 173 mg (85.8 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₆₉H₁₀₃F₂₁O₈Si₄ (M = 1571.8763 g/mol)

Phasensequenz [°C]: g₁ 70 g₂ 95 Lam_{iso} 126 is

Enthalpien [kJ/mol]: 1.84 0.64 7.02

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.67$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.67$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.15-4.11 (m, 2H, CHO), 4.09-4.07 (m, 4H, CH_2OH), 3.89-3.84 (m, 6H, CH_2O), 3.78-3.74 (m, 2H, CH_2O), 2.23 (bs, 4H, OH), 2.01-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.38-1.24 (m, 26H, CH_2), 0.55-0.51 (m, 12H, SiCH_2), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 18H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.52, 157.48$ (C-4,21), 150.36, 150.08 (C-11,14), 131.52, 131.50 (C-9,16), 130.66 (C-7,8,17,18), 130.03, 129.93 (C-10,15), 116.24, 116.05 (C-5,6,19,20), 114.02, 113.99 (C-12,13), 70.41 (C-2,23), 69.58, 69.40 (C-3,22), 69.26, 69.24 (CH_2O), 63.69, 63.65 (C-1,24), 33.76, 30.79, 29.67, 29.66, 29.63, 29.44, 29.38, 29.33, 29.10, 28.73, 26.09, 25.80, 23.94, 21.36, 20.12, 20.03, 20.0, 18.43, 18.41, 15.41 (CH_2), -1.55, -3.20, -3.28 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.20$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.08 (s, 2F, CF_2), -123.86 (s, 2F, CF_2), -126.49 (s, 2F, CF_2CF_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.99$ (2Si), 0.57.

EA: ber.: C 52.72 %, H 6.60 %; gef.: C 52.62 %, H 7.17 %.

E4.5 Bolaamphiphile H_x mit modifizierter polarer Kopfgruppe

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{F6}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**.

Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 400 mg (0.47 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **35.6**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 270 mg (74.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

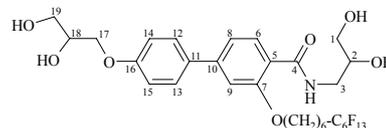
Analytik: $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{F}_{13}\text{NO}_7$ ($M = 779.5913$ g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr 103 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 126 is

Enthalpien [kJ/mol]: 15.65 5.14

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 8.02$ (d, $^3J = 8.30$ Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28-7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 4.27 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 4.12-4.09 (m, 1H, CHO), 4.04-3.97 (m, 2H, CH_2O), 3.81-3.79 (m, 1H, CHO), 3.70-3.65 (m, 3H, CH_2O), 3.56-3.54 (m, 2H, CH_2O), 3.44-3.39 (m, 1H, CH_2O), 2.25-2.11 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.98-1.95 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.68-1.53 (m, 6H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 158.89$ (C-7,16), 132.75 (C-6), 129.19 (C-5,12,13), 119.95 (C-8,9), 116.01 (C-14,15), 71.85 (CH_2O), 71.80 (C-18), 70.53, 70.43 (C-2,17), 65.19, 64.21 (C1,19), 30.11, 29.90, 27.04 (CH_2).



^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3OD): $\delta = -82.85$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -115.67 - (-115.84) (m, 2F, CH_2CF_2), -123.34 (s, 2F, CF_2), -124.33 (s, 2F, CF_2), -124.90 (s, 2F, CF_2) -127.71 - (-127.79) (m, 2F, CF_2CF_3).

EA: ber.: C 47.76 %, H 4.40 %, N 1.80 %; gef.: C 47.55 %, H 4.51 %, N 1.10 %.

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{F8}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**.

Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 342 mg (0.36 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-

(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **35.8**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 200 mg (63.8 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{F}_{17}\text{NO}_7$ ($M = 879.6069$ g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr 136 ($\text{Col}_{\text{rec1}}/c2mm$ 133) is

Enthalpien [kJ/mol]: 4.17 4.09

^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 8.00$ (d, $^3J = 8.51$ Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (dd, $^3J = 11.83$ Hz, $^4J = 3.11$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.03 (dd, $^3J = 11.83$ Hz, $^4J = 2.91$ Hz, 2H, Ar-H), 4.25 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 4.11-4.07 (m, 1H, CHO), 4.02-3.94 (m, 2H, CH_2O), 3.84-3.76 (m, 1H, CHO), 3.71-3.62 (m, 3H, CH_2O), 3.58-3.50 (m, 2H, CH_2O), 3.43-3.38 (m, 1H, CH_2O), 2.23-2.10 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.98-1.91 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.69-1.49 (m, 6H, CH_2).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 166.78$ (C-4), 159.36, 157.66 (C-7,16), 145.76 (C-10,11), 132.35 (C-6), 131.49 (C-12,13), 127.92 (C-5), 119.17 (C-8), 118.65 (C-9), 114.69, 110.42 (C-14,15), 78.06 (CH_2O), 70.49, 70.45 (C-2,17), 69.16, 69.06, 63.86, 62.84 (C1,19), 42.33 (C-3), 30.60, 30.39, 28.73, 28.53, 25.68, 19.96 (CH_2).

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3OD): $\delta = -82.93$ (t, $^3J = 9.97$ Hz, 3F, CF_3), -115.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -123.17 (s, 6F, CF_2), -124.06 (s, 2F, CF_2), -124.77 (s, 2F, CF_2) -127.58 (s, 2F, CF_2CF_3).

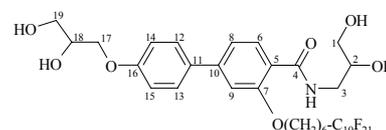
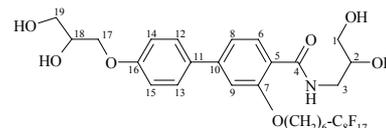
EA: ber.: C 45.06 %, H 3.90 %, N 1.59 %; gef.: C 44.92 %, H 4.17 %, N 1.44 %.

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicafluorhexadecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{F10}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**.

Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 370 mg (0.35 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-



(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,-15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **35.10**,

50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 165 mg (48.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₅H₃₄F₂₁NO₇ (M = 979.6225 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr₁ 137 (cr₂ 113 Col_{rec2}/c2mm 123 Lam_N 124) Lam_{iso} 140 is

Enthalpien [kJ/mol]: 55.43 1.05 1.43

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 8.02 (d, ³J = 8.30 Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.28-7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.05 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 4.28 (t, ³J = 6.33 Hz, 2H, CH₂O), 4.12-4.09 (m, 1H, CHO), 4.04-3.99 (m, 2H, CH₂O), 3.80-3.79 (m, 1H, CHO), 3.70-3.66 (m, 3H, CH₂O), 3.56-3.51 (m, 2H, CH₂O), 3.43-3.39 (m, 1H, CH₂O), 2.20-2.10 (m, 2H, CH₂CF₂), 2.00-1.95 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.67-1.53 (m, 6H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): δ = 168.02 (C-4), 160.60, 158.90 (C-7,16), 147.03 (C-10,11), 133.63 (C-6), 132.76 (C-12,13), 129.20 (C-5), 120.46 (C-8), 119.94 (C-9), 115.99, 111.73 (C-14,15), 79.39 (CH₂O), 71.84, 71.79, 70.51, 70.41 (C-2,17), 66.85, 65.18, 64.18 (C1,19), 43.70 (C-3), 32.75, 31.77, 30.69, 30.11, 29.91, 27.06, 24.25, 23.71, 15.48, 14.45 (CH₂).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃OD): δ = -82.90 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -115.67 (s, 2F, CH₂CF₂), -123.07 (s, 10F, CF₂), -124.01 (s, 2F, CF₂), -124.79 (s, 2F, CF₂) -127.57 (s, 2F, CF₂CF₃).

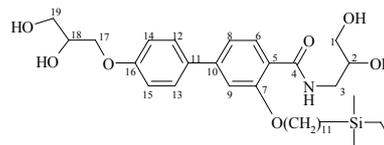
EA: ber.: C 42.91 %, H 3.50 %, N 1.43 %; gef.: C 43.05 %, H 3.92 %, N 1.20 %.

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(12,12-dimethyl-12-silatetradecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{Si1}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**.

Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 210 mg (0.30 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(12,12-dimethyl-12-



silatetradecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]-benzamid **37.1**,

50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Umkristallisation aus EtOAc/PE

Ausbeute: 142 mg (76.4 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₃₄H₅₅NO₇Si (M = 617.8965 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 103 Col_{hex}/p6mm 126 is

Enthalpien [kJ/mol]: 13.51 5.01

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 8.02 (d, ³J = 8.51 Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (dd, ³J = 11.72 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (dd, ³J = 11.72 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.24 (t, ³J = 6.54 Hz, 2H, CH₂O), 4.14-4.07 (m, 1H, CHO), 4.03-3.96 (m, 2H, CH₂O), 3.83-3.78 (m, 1H, CHO), 3.72-3.63 (m, 3H, CH₂O), 3.59-3.54 (m, 2H, CH₂O), 3.45-3.39 (m, 1H, CH₂O), 1.96-1.89 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.56-1.49 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.41-1.29 (m, 14H, CH₂), 0.92 (t, ³J = 7.89 Hz, 3H, SiCH₂CH₃), 0.50-0.44 (m, 4H, SiCH₂), -0.07 (s, 6H, SiCH₃).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD): $\delta = 168.03$ (C-4), 160.59, 158.93 (C-7,16), 146.99 (C-10,11), 133.64 (C-6), 132.78 (C-12,13), 129.18 (C-5), 120.48 (C-8), 119.91 (C-9), 116.03, 111.76 (C-14,15), 71.89 (CH_2O), 71.80 (C-18), 70.60, 70.56 (C-2,17), 65.21, 64.23 (C1,19), 43.72 (C-3), 34.76, 30.72, 30.67, 30.45, 30.43, 30.27, 27.28, 25.00 (CH_2), 15.81 (CH_3), 7.91, 7.69 (SiCH_2), -3.69 (SiCH_3).

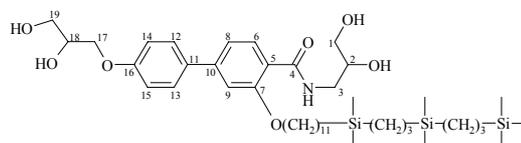
^{29}Si -NMR (99 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.36$.

EA: ber.: C 66.09 %, H 8.97 %, N 2.27 %; gef.: C 65.36 %, H 9.11 %, N 2.06 %.

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{Si3}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 133 mg (0.15 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)]benzamid **37.3**, 50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).



Reinigung: Fließkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.3$)

Ausbeute: 73 mg (60.3 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{43}\text{H}_{77}\text{NO}_7\text{Si}_3$ (M = 804.3403 g/mol)

Phasensequenz [$^\circ\text{C}$]: cr 104 Lam_{Sm} 115 is

Enthalpien [kJ/mol]: 20.0 3.46

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.43$ (t, $^3J = 6.10$ Hz, 1H, N-H), 8.14 (d, $^3J = 7.94$ Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (d, $^3J = 8.85$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (dd, $^3J = 8.24$ Hz, $^4J = 1.53$ Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (d, $^3J = 1.53$ Hz, 1H, Ar-H), 6.94 (dd, $^3J = 11.75$ Hz, $^4J = 2.90$ Hz, 2H, Ar-H), 4.17-4.11 (m, 3H, CHO, CH_2O), 4.08-4.05 (m, 2H, CH_2O), 3.87-3.84 (m, 2H, CHO), 3.78-3.74 (m, 1H, CH_2O), 3.65-3.57 (m, 4H, CH_2O), 3.30 (bs, 2H, OH), 2.95 (bs, 1H, OH), 2.42 (bs, 1H, OH), 1.91-1.85 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.44 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.37-1.25 (m, 18H, CH_2), 0.54-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.20$ (C-4), 158.66, 157.40 (C-7,16), 145.60 (C-10,11), 132.88 (C-6), 132.65 (C-12,13), 128.29 (C-5), 119.48 (C-8), 118.78 (C-9), 114.93, 110.46 (C-14,15), 71.64 (CH_2O), 70.39 (C-18), 69.36, 69.33 (C-2,17), 63.70, 63.65 (C1,19), 42.58 (C-3), 33.80, 29.74, 29.71, 29.50, 29.45, 29.30, 26.31, 24.03, 21.47, 20.23, 20.14, 20.12, 18.52 (CH_2), 15.53 (CH_3), -1.39, -3.03, -3.12 (SiCH_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.99, 0.58$.

EA: ber.: C 64.21 %, H 9.65 %, N 1.74 %; gef.: C 64.07 %, H 9.64 %, N 1.64 %.

4'-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-(2,3-dihydroxypropyl)benzamid **H_{Si4}**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.8**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 171 mg (0.17 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-

(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-

12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)]benzamid **37.4**,

50 ml MeOH, 10 ml Salzsäure (10%ig).

Reinigung: Fliehkraftvermittelte Chromatographie (Eluenten: CHCl₃/MeOH = 10/0.3)

Ausbeute: 137 mg (87.2 % d. Th.), farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₈₉NO₇Si₄ (M = 904.5756 g/mol)

Phasensequenz [°C]: cr 81 Lam_{Sm} 118 Lam_N 128 Lam_{iso} 132 is

Enthalpien [kJ/mol]: 18.18

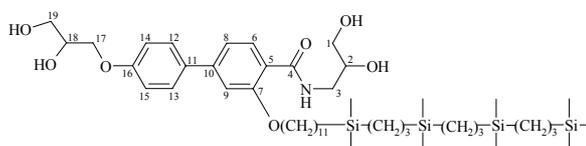
3.70

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (t, ³J = 6.01 Hz, 1H, N-H), 8.17 (d, ³J = 8.30 Hz, 1H, Ar-H), 7.49 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, ³J = 8.20 Hz, ⁴J = 1.56 Hz, 1H, Ar-H), 7.07 (d, ³J = 1.45 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 4.19-4.11 (m, 3H, CHO, CH₂O), 4.08-4.06 (m, 2H, CH₂O), 3.88-3.83 (m, 2H, CHO), 3.78-3.74 (m, 1H, CH₂O), 3.64-3.60 (m, 4H, CH₂O), 2.40 (bs, 4H, OH), 1.91-1.85 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.37-1.26 (m, 20H, CH₂), 0.55-0.50 (m, 12H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.26 (C-4), 158.67, 157.43 (C-7,16), 145.65 (C-10,11), 132.94 (C-6), 132.69 (C-12,13), 128.33 (C-5), 119.53 (C-8), 118.79 (C-9), 114.95, 110.49 (C-14,15), 71.66 (CH₂O), 70.39 (C-18), 69.39, 69.34 (C-2,17), 63.66 (C1,19), 42.59 (C-3), 33.84, 29.77, 29.74, 29.53, 29.48, 29.34, 26.34, 24.06, 21.50, 20.26, 20.17, 20.15, 18.55 (CH₂), 15.56 (CH₃), -1.36, -3.01, -3.09 (SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.57, 0.97 (2Si), 0.56.

EA: ber.: C 63.73 %, H 9.92 %, N 1.55 %; gef.: C 63.82 %, H 10.08 %, N 1.31 %.



Literaturverzeichnis

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9, 421
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, 4, 462
- [3] a) P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, London, **1987**; b) H. Stegemeyer, *Topics in Physical Chemistry, Vol. 3, Liquid Crystals*, Steinkopf Darmstadt, Springer, New York, **1994**
- [4] a) C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 775; b) C. Tschierske, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 355
- [5] J. Goodby: *Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd.2A, 3
- [6] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, **1977**, 9, 471; b) S. Chandrasekhar: *Discotic Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd.2B, 749; c) R. J. Bushby, O. Z. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 343
- [7] A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.*, **1983**, 80, 149
- [8] a) Y. Hendrikx, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 233; b) A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 317; c) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1485; d) W. Chen, B. Wunderlich, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 283; e) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2647
- [9] a) G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.*, **1980**, 57, 1; b) J. M. Seddon, R. H. Templer: *Polymorphism of Lipid-Water Systems*, in: R. Lipowsky, E. Sackmann (Hg.), *Handbook of Biological Physics*, Elsevier, Amsterdam, **1995**, Bd. 1, 97; c) D. Blunk, K. Praefcke, V. Vill: *Amphotropic Liquid Crystals*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd. 3, 305
- [10] a) F. Bates, *Science*, **1991**, 251, 898; b) A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796; c) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, 24; d) V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, 21, 16; e) M. Lee, Y.-S. Yoo, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2161
- [11] a) V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 189, 125; b) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **2006**, 39, 9402
- [12] S. Ludwigs, A. Böker, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Polymer*, **2003**, 44, 6815
- [13] a) S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **1997**, 278, 449; b) M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3869; c) J. M. Lehn, *Prog. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 4763; d) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K.

- Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duon, *Nature*, **2002**, *419*, 384; e) V. Percec, M. Glodde, G. Johansson, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 4474, *Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4338; f) X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature*, **2004**, *428*, 157
- [14] a) F. M. Menger, S. Wrenn, *J. Phys. Chem.*, **1974**, *78*, 1387; b) R. Zana, S. Yiv, K. M. Kale, *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *77*, 456; c) B. Kachar, D. F. Evans, B. W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, *100*, 287; d) J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 124, *Int. Ed.*, **1984**, *23*, 100
- [15] a) A. Gulik, V. Luzatti, M. DeRose, A. Gambacorta, *J. Mol. Biol.*, **1985**, *182*, 131; b) H. Gutman, A. Loewenstein, Z. Luz, R. Poupko, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.*, **1991**, *9*, 607; c) R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, G. Mackenzie, J. A. Haley, J. W. Goodby, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 251
- [16] M. Kölbl, T. Beyersdorff, X. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6809
- [17] 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
- [18] X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12930
- [19] X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4031
- [20] M. Prehm, X. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12072
- [21] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 614
- [22] a) M. Suarez, J. M. Lehn, S. C. Zimmermann, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9526; b) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 797
- [23] B. Moulton, J. Lu, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9224
- [24] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M.K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8608
- [25] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M.K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16578
- [26] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4621
- [27] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science*, **2005**, *307*, 96
- [28] B. Grünbaum, G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, W. H. Freeman, New York, 1987
- [29] L.-F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart, **1981**, 239
- [30] a) M. Caron, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 1557; b) G. Engler, E. Ulsperger, *J. Prakt. Chem.*, **1974**, *316*, 325
- [31] M. Kitamura, M. Isobe, Y. Ichikawa, T. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3252
- [32] M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, *206*, 187
- [33] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, *11*, 513

- [34] a) W. H. Hartung, R. Simonoff, *Org. React.*, **1953**, 7, 263; b) A. Ek, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 5579
- [35] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Auflage, VCH, Weinheim, **2001**, 369
- [36] a) G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 521; b) R. Buschbeck, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1198; c) B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, New York, **1992**; d) F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard III, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1714
- [37] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules*, **1996**, 29, 646
- [38] G. Höfle, W. Steglich, *Synthesis*, **1972**, 619
- [39] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457
- [40] R. Kieffer, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2002**
- [41] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst.*, **1977**, A33, 216
- [42] T. Beyersdorff, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2000**
- [43] S.L. Arora, J.L. Ferguson, T.R. Taylor, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 4055
- [44] a) W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.*, **1983**, 18, K21; b) W. Weissflog: *Laterally Substituted and Swallow-Tailed Liquid Crystals*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd.2B, 835
- [45] W. Weissflog, Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **1989**
- [46] a) H. Frey, K. Lorenz, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.*, **1996**, 102, 19; b) K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 414; c) N. Ouali, S. Méry, A. Skoulios, L. Noirez, *Makromolekules*, **2000**, 33, 6185; d) J. L. Serrano, M. Marcos, R. Martin, M. Gonzales, J. Barbera, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3866; e) N. I. Boiko, A. I. Lysachkov, S. A. Ponomarenko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, *Colloid and Polymer Sci.*, **2005**, 283, 1155; f) C. Keith, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2006**
- [47] X. Cheng, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2001**
- [48] a) S. V. Arehart, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3027; b) C. Pugh, A. C. Small, C. A. Helfer, W. A. Mattice, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 991; c) A. C. Small, C. Pugh, *Macromolecules*, **2002**, 35, 2105
- [49] S. Pensec, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, *J. Phys. II Fr.*, **1996**, 6, 1597
- [50] U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J.-H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewsky, *Liq. Cryst.*, **1995**, 19, 759
- [51] H. T. Nguyen, C. Estrade, J. Malthete, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375
- [52] R. Miethchen, M. Hein, *Carbohydr. Res.*, **2000**, 327, 169
- [53] L. M. Wilson, A. C. Griffin, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1928
- [54] T. Shimizu, Y. Tanaka, S. Kutsumizu, S. Yano, *Macromolecules*, **1999**, 29, 156
- [55] a) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 169; b) H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Archard, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq. Cryst.*, **1991**, 10, 389; c) A. E. Feiring, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31 (11), 1657

- [56] a) V. Percec, D. Schlueter, Y. K. Kwon, J. Blackwell, M. Möller, P. J. Slangen, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8807; b) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9855
- [57] a) A. Pegenau, X.-H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 465; b) X.-H. Cheng, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 605, *Int. Ed.*, **2000**, *39*, 592
- [58] a) C. Santaella, P. Vierling, J. G. Riess, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 584, *Int. Ed.*, **1991**, *30*, 567; b) M.-P. Kraft, F. Giulieri, J. G. Riess, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 783, *Int. Ed.*, **1993**, *32*, 741; c) X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir*, **2002**, *18*, 6521
- [59] a) T. Doi, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Y. Hishihata, H. Terauchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, *204*, 9; b) S. Takenaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1748; b) X. Bao, L. R. Dix, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *281*, 291; c) H. Okamoto, H. Murai, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 3163; d) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 164; e) A. Mori, S. Takematsu, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1997**, *10*, 1009; f) M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 2735; g) C. Zur, A. O. Miller, R. Miethchen, *Liq. Cryst.*, **1998**, *24*, 695; h) M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, Sh. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, *72*, 1637; i) M. Hein, R. Miethchen, A. O. Miller, *Liq. Cryst.*, **2000**, *27*, 163; j) G. Fornasieri, F. Guittard, S. Geribaldi, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 663
- [60] S. Norvez, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, P. Herson, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2552
- [61] E. M. Dantzler Siebert, C. M. Knobler, *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 3863
- [62] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand-Reinhold, New York, **1970**
- [63] B.E. Smart, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *109*, 3
- [64] J.D. Dunitz, *ChemBioChem*, **2004**, *5*, 614
- [65] a) J. H. Hildebrand, B. B. Fischer, H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 4348; b) C. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, 2639; c) P. Mukerjee, A. Y. S. Yang, *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, 1388; d) P. Mukerjee, T. Handa, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2298; e) J. Carlfors, P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4410
- [66] a) R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62*, 136; b) R.G. Bedford, R.D. Dunlab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 282; c) R.D. Dunlab, R.G. Bedford, J.C. Woodbrey, S.D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 2927; d) R. J. Twieg, T. P. Russell, R. L. Siemens, J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 1361; e) P. M. Turberg, E. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7797; f) D. L. Dorset, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 894; g) G. Knochenhauer, J. Reiche, L. Brehmer, T. Barberka, M. Wolley, R. Tredgold, P. Hodge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1619
- [67] W. A. Sheppard, C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, W. A. Benjamin, New York, **1969**
- [68] B. K. Freed, J. Biesscker, W. J. Middleton, *J. Fluorine Chem.*, **1990**, *48*, 63
- [69] A.V. Grosse, G.H. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 367
- [70] R.D. Fowler, J.M. Hamilton Jr., J.S. Kasper, C.E. Weber, W.B. Burford III, H.C. Anderson, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 376

- [71] L.L. Burger, G.H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 4243
- [72] M. Napoli, *J. Fluorine Chem.*, **1996**, 79, 59
- [73] K. Johns, G. Stead, *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 104, 5
- [74] C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman, *Exploring QSAR*, American Chemical Society, Washington, DC, **1985**
- [75] a) C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature*, **1954**, 174, 549; b) E. S. Clark, L. T. Muus, *Acta Crystallogr.*, **1960**, 13, 1104; c) E. S. Clark, L. T. Muus, *Z. Kristallogr.*, **1962**, 117, 119
- [76] J. Lapasset, J. Moret, M. Melas, A. Collet, M. Vigeur, H. Blancou, *Z. Kristallogr.*, **1996**, 211, 945
- [77] B. I. Ostrowskii, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 131
- [78] D.F. Eaton, B.E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2821
- [79] a) J. F. Rabolt, T. P. Russell, R. J. Twieg, *Macromolecules*, **1984**, 17, 2786; b) J. Höpken, C. Pugh, W. Richtering, M. Möller, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 911; c) C. Viney, R. J. Twieg, B. R. Gordon, J. F. Rabolt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 198, 285
- [80] a) L. M. Wilson, A. C. Griffin, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6312; b) T. Davidson, A.C. Griffin, L. M. Wilson, A. H. Windle, *Macromolecules*, **1995**, 28, 354; c) L. M. Wilson, *Macromolecules*, **1995**, 28, 325; d) L. M. Wilson, *Liq. Cryst.*, **1994**, 17, 277
- [81] a) F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonsky, *Nature*, **1992**, 359, 621; b) S. Pensec, F.-G. Tournilhac, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 441; b) S. Pensec, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, C. Durliat, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 57
- [82] a) M. Terasawa, H. Monobe, K. Kiyohara, Y. Shimizu, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 214; b) L. Gehringer, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3856
- [83] a) T. P. Russell, J. F. Rabolt, R. J. Twieg, R. L. Siemens, B. Farmer, *Macromolecules*, **1986**, 19, 1135; b) T. P. Rieker, E. P. Janulis, *Phys. Rev. E*, **1995**, 52, 2688; c) M. Yano, T. Tagetsugu, K. Hori, H. Okamoto, S. Takenaka, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3991
- [84] V. Percec, M. Glodde, M. Peterca, A. Rapp, I. Schnell, H. W. Spiess, T. K. Bera, Y. Miura, V. S. K. Balagurusamy, E. Aqad, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6298
- [85] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 819
- [86] a) S. Diele, P. Göring: *Thermotropic Cubic Phases*, in: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hg.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd.2B, 887; b) S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 333
- [87] J. M. Seddon, J. Robins, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 4485
- [88] M. I. Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 9, 390
- [89] a) L. E. Scriven, *Nature*, **1976**, 263, 123; b) J. Charvolin, J. F. Sadoc, *Journal Physique*, **1987**, 48, 1559
- [90] a) J. Höpken, M. Möller, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2482; b) T. A. Lobko, B. I. Ostrovskii, A. I. Pavluchenko, S. N. Sulianov, *Liq. Cryst.*, **1993**, 15, 361; c) S. Diele, D. Lose, H. Kruth, G. Pelzl, F. Guittard, A. Cambon, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 603; d) S.

- Pensec, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, *J. Phys. II Fr.*, **1996**, *6*, 1597; e) D. Lose, S. Diele, G. Pelzl, E. Dietzmann, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **1998**, *24*, 707
- [91] a) R. J. Twieg, J. F. Rabolt, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1983**, *21*, 901; b) W. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1985**, *2*, 111; c) C. Viney, T. P. Russell, L. E. Depero, R. J. Twieg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, *168*, 63; d) C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, L. E. Depero, *Liq. Cryst.*, **1989**, *5*, 1783
- [92] a) C. Pugh, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6593; b) C. Pugh, J. Bae, J. Dharia, J. Ge, S. Cheng, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5188
- [93] a) G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2408; b) C. Keith, A. R. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14312; c) C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, **2005**, 871; d) C. Keith, A. R. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3051
- [94] a) G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14852; b) C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, **2004**, *17*, 1898
- [95] J. J. Christensen, R. W. Hanks, R. M. Izatt, *Handbook of Heats of Mixing*, Wiley, New York, 1982
- [96] K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6860
- [97] E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssie, S. Boileau, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 1673
- [98] R. A. Reddy, G. Dantlgraber, U. Baumeister, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1928
- [99] M. Prehm, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, **2006**
- [100] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7972
- [101] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Auflage, Weinheim, **2001**, 741ff.

Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

| | | |
|-------------|--|-------------|
| An.1 | Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonderivate 2.X (R_HO/OR_H) | An-1 |
| | 2,5-Dibromhydrochinon 1 | An-1 |
| | 1,4-Didodecyloxy-2,5-dibrombenzol 2.12 | An-1 |
| | 1,4-Ditetradecyloxy-2,5-dibrombenzol 2.14 | An-1 |
| | 1,4-Dihexadecyloxy-2,5-dibrombenzol 2.16 | An-2 |
| An.2 | Synthese der Boronsäure 5 | An-2 |
| | 3-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol 3 | An-2 |
| | 4-(4-Bromphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 4 | An-2 |
| | 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzolboronsäure 5 | An-3 |
| An.3 | Synthese der p-Terphenylderivate 6.X (R_HO/OR_H) | An-3 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(dodecyloxy)-p-terphenyl 6.12 | An-3 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(tetradecyloxy)-p-terphenyl 6.14 ... | An-4 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(hexadecyloxy)-p-terphenyl 6.16 ... | An-4 |
| An.4 | Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonderivate 8.X (R_HO/OBn) | An-4 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol 7 | An-4 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-decyloxybenzol 8.10 | An-5 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-dodecyloxybenzol 8.12 | An-5 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-tetradecyloxybenzol 8.14 | An-6 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-hexadecyloxybenzol 8.16 | An-6 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-octadecyloxybenzol 8.18 | An-6 |
| | 4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-eicosyloxybenzol 8.20 | An-7 |
| An.5 | Synthese der p-Terphenylderivate 9.X (R_HO/OBn) | An-7 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(decyloxy)- p-terphenyl 9.10 | An-7 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(dodecyloxy)- p-terphenyl 9.12 | An-7 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(tetradecyloxy)- p-terphenyl 9.14 | An-8 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(hexadecyloxy)- p-terphenyl 9.16 | An-8 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(octadecyloxy)- p-terphenyl 9.18 | An-9 |
| | 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(eicosyloxy)- p-terphenyl 9.20 | An-9 |
| An.6 | Synthese der p-Terphenylollderivate 10.X (R_HO/OH) | An-9 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 10.10 | An-9 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 10.12 .. | An-10 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(tetradecyloxy)- p-terphenyl-2'-ol 10.14 | An-10 |

| | | |
|--------------|--|--------------|
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 10.16 | An-11 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 10.18 | An-11 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 10.20 | An-11 |
| An.7 | Synthese der p-Terphenylderivate 11.X (R_{H1}O/OR_{H2}) | An-12 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(hexadecyloxy)-5'-(hexyloxy)-p-terphenyl 11.16/6 | An-12 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(octadecyloxy)-5'-(butyloxy)-p-terphenyl 11.18/4 | An-12 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(octadecyloxy)-p-terphenyl 11.18/18 | An-13 |
| An.8 | Synthese des p-Terphenylderivates 14 (H₂₉C₁₄O/OC₈H₁₇) | An-13 |
| | 1-Tetradecyloxy-4-octyloxybenzol 12 | An-13 |
| | 1-Tetradecyloxy-4-octyloxy-2,5-dibrombenzol 13 | An-13 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(tetradecyloxy)-5'-(octyloxy)-p-terphenyl 14 | An-14 |
| An.9 | Synthese des p-Terphenylderivates 17 (HO/OH) | An-14 |
| | 1,4-Dibenzyloxy-2,5-dibrombenzol 15 | An-14 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(benzyloxy)-p-terphenyl 16 | An-14 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-p-terphenyl-2',5'-diol 17 | An-15 |
| An.10 | Synthese der p-Terphenylderivate 18.X (R_FO/OR_F) | An-15 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-p-terphenyl 18.4 | An-15 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl 18.6 | An-16 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-p-terphenyl 18.8 | An-16 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl 18.10 | An-17 |
| An.11 | Synthese des p-Terphenylderivates 20 (R_{Si}O/OR_{Si}) | An-17 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(undec-10-enoxy)-p-terphenyl 19 .. | An-17 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 20 | An-18 |
| An.12 | Synthese der semiperfluorierten Alkohole 21.X | An-18 |
| | 7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecan-1-ol 21.4 | An-18 |
| | 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tridecafluordodecan-1-ol 21.6 | An-18 |
| | 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecan-1-ol 21.8 | An-19 |
| | 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosafuorhexadecan-1-ol 21.10 | An-19 |

| | | |
|--------------|--|--------------|
| | 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosafuoroc-tadecan-1-ol 21.12 | An-20 |
| An.13 | Synthese der semiperfluorierten ω-Bromalkane 22.X | An-20 |
| | 10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluordecane 22.4 | An-20 |
| | 12-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluordodecan 22.6 | An-20 |
| | 14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortetradecan 22.8 | An-21 |
| | 16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafluorhexadecan 22.10 | An-21 |
| | 18-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-pentacosafuoroc-tadecan 22.12 | An-21 |
| An.14 | Synthese der p-Terphenylderivate 23.X/Y (R_HO/OR_F) | An-22 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyl-oxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl 23.10/4 | An-22 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tri-decafluordodecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl 23.10/6 | An-22 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl 23.10/8 | An-23 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl 23.10/10 | An-23 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroc-tadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl 23.10/12 | An-24 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyl-oxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 23.12/4 | An-24 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tri-decafluordodecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 23.12/6 | An-25 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 23.12/8 | An-25 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 23.12/10 | An-26 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroc-tadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 23.12/12 | An-26 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyl-oxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 23.14/4 | An-27 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,12-tri-decafluordodecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 23.14/6 | An-27 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 23.14/8 | An-28 |
| | 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 23.14/10 | An-28 |

| | |
|---|--------------|
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 23.14/12 | An-29 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 23.16/4 | An-29 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 23.16/6 | An-30 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 23.16/8 | An-30 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 23.16/10 ... | An-31 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 23.16/12 | An-31 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 23.18/4 | An-32 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 23.18/6 | An-32 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 23.18/8 | An-33 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 23.18/10 ... | An-33 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 23.18/12 | An-34 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl 23.20/4 | An-34 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl 23.20/6 | An-35 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl 23.20/8 | An-35 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl 23.20/10 | An-36 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl 23.20/12 | An-36 |
| An.15 Synthese der olefinischen p-Terphenylderivate 24.X (R_HO/OR_H(Olefin)) | An-37 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl 24.12 | An-37 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl 24.14 | An-37 |

| | |
|--|--------------|
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl 24.16 | An-38 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl 24.18 | An-38 |
| An.16 Synthese der p-Terphenylderivate 25.X (R_HO/OR_{Si}) | An-39 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 25.12 | An-39 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(tetradecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,-20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 25.14 | An-39 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,-20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 25.16 | An-40 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(octadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 25.18 | An-40 |
| An.17 Synthese des p-Terphenylolderivates 27 (HO/OBn) | An-41 |
| 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenylacetat 26 | An-41 |
| 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-p-terphenyl-2'-ol 27 | An-41 |
| An.18 Synthese der p-Terphenylderivate 28.X (R_FO/OBn) | An-42 |
| 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-10,10,10-tridecafluordecyloxy)-p-terphenyl 28.6(*) | An-42 |
| 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl 28.6 | An-42 |
| 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-p-terphenyl 28.8 | An-43 |
| 5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl 28.10 | An-43 |
| An.19 Synthese der p-Terphenylolderivate 29.X (R_FO/OH) | An-44 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 29.6(*) | An-44 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 29.6 | An-44 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 29.8 | An-45 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol 29.10 | An-45 |
| An.20 Synthese der olefinischen p-Terphenylderivate 30.X und 31.X (R_FO/OR_{H(Olefin)}) | An-46 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl 30.6(*) | An-46 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl 30.6 | An-46 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl 30.8 | An-47 |

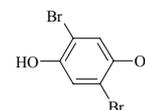
| | |
|--|--------------|
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl 30.10 | An-47 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl 31.6 | An-48 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl 31.8 | An-48 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl 31.10 | An-49 |
| An.21 Synthese der p-Terphenylderivate 32.X und 33.X (R_FO/OR_{Si}) | An-49 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.1 | An-49 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,-11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.2 | An-50 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.3 | An-50 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.4 | An-51 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.5 | An-51 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl 32.6 | An-52 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl 32.7 | An-52 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl 32.8 | An-53 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafluorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl 32.9 | An-53 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl 33.1 | An-54 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl 33.2 | An-54 |

| | |
|---|--------------|
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl 33.3 | An-55 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 33.4 | An-55 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 33.5 | An-56 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,-16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl 33.6 | An-56 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl 33.7 | An-57 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,-24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl 33.8 | An-58 |
| 4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl 33.9 | An-58 |
| An.22 Synthese der Biphenylderivate 35.X (R_FO) und 37.X (R_SO) | An-59 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid 35.6 | An-59 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,-14,14-heptadecafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid 35.8 | An-59 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,-14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid 35.10 | An-60 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(undec-10-enoxy)biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid 36 | An-61 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(12,12-dimethyl-12-sila-tetradecyloxy)-biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]-benzamid 37.1 | An-61 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid 37.3 | An-62 |
| 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,-16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-biphenyl-4-yl-N-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]-benzamid 37.4 | An-62 |

Anhang

An.1 Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonderivate 2.X (R_HO/OR_H)2,5-Dibromhydrochinon **1**

Zu einer Suspension von 22 g (0.2 mol) Hydrochinon in 150 ml Eisessig tropft man langsam unter Rühren 64 g (0.4 mol) Brom (gelöst in 20 ml Eisessig). Nach beendeter Zugabe lässt man noch 1 Stunde nachrühren. Nach abkühlen auf Raumtemperatur setzt man solange H₂O zu, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mehrere Male mit H₂O nach.



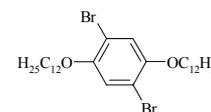
Ausbeute: 19.95 g (36.6 % d. Th.), schwach beigefarbener Feststoff, Fp.: 185-188 °C, Analytik: C₆H₄Br₂O₂ (M = 267.9044 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.53 (s, 2H, OH), 7.14 (s, 2H, Ar-H).

1,4-Didodecyloxy-2,5-dibrombenzol **2.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 200 mg (0.75 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon **1**, 410 mg (1.64 mmol) 1-Bromdodecan, 1.0 g (7.2 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 15 ml CH₃CN (trocken)



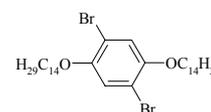
Ausbeute: 150 mg (33.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.77 (CHCl₃), Fp.: 73-76 °C, Analytik: C₃₀H₅₂Br₂O₂ (M = 604.5476 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, OCH₂), 1.82-1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.49-1.42 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.20 (m, 32H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃).

1,4-Ditetradecyloxy-2,5-dibrombenzol **2.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 500 mg (1.87 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon **1**, 1.14 g (4.11 mmol) 1-Bromtetradecan, 2.6 g (18.8 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 30 ml CH₃CN (trocken)



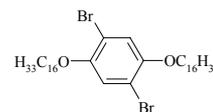
Ausbeute: 583 mg (47.3 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.77 (CHCl₃), Fp.: 82-85 °C, Analytik: C₃₄H₆₀Br₂O₂ (M = 660.6548 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, ³J = 6.43 Hz, 4H, OCH₂), 1.82-1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.20 (m, 40H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃).

1,4-Dihexadecyloxy-2,5-dibrombenzol **2.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 500 mg (1.87 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon **1**, 1.25 mg (4.11 mmol) 1-Bromhexadecan, 2.6 g (18.8 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 30 ml CH_3CN (trocken)

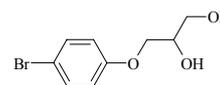


Ausbeute: 685 mg (51.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.77$ ($CHCl_3$), Fp.: 85-88 °C, Analytik: $C_{38}H_{68}Br_2O_2$ (M = 716.762 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.06$ (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 4H, OCH_2), 1.82-1.75 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.49-1.42 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.33-1.19 (m, 48H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3).

An.2 Synthese der Boronsäure 53-(4-Bromphenoxy)propan-1,2-diol **3**

Unter einer Ar-Atmosphäre gibt man vorsichtig 0.5 g Natrium zu 300 ml absolutem MeOH. Nachdem das Natrium vollständig gelöst ist, gibt man 50 g (289 mmol) 4-Bromphenol zu. Man lässt für 15 Minuten rühren und fügt anschließend tropfenweise 25.7 g (346.8 mmol) frisch destilliertes Glycidol hinzu und erhitzt die Mischung für 10 Stunden am Rückfluß. Nach Reaktionsende destilliert man das MeOH am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in 250 ml EtOAc auf. Nun wäscht man die organische Phase mit je 100 ml ges. $NaHCO_3$ - und ges. $NaCl$ -Lösung. Abschließend trocknet man über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Das erhaltene Rohprodukt wird aus EtOAc umkristallisiert.



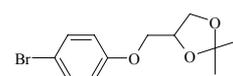
Ausbeute: 43.4 g (71.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.17$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.5$),

Fp.: 76-80 °C, Analytik: $C_9H_{11}BrO_3$ (M = 247.0881 g/mol)

1H -NMR (400 MHz; Aceton- d_6): $\delta = 7.36$ (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.78 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05-3.94 (m, 3H, CH_2O , CHO), 3.77-3.64 (m, 2H, CH_2O).

4-(4-Bromphenoxy)propan-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **4**

Man löst 43.4 g (175.6 mmol) des Diols **3** in 200 ml 2,2-Dimethoxypropan. Man setzt 200 mg PPTS zu und lässt bei Raumtemperatur rühren. Nach dem Reaktionsende (48 h) destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer ab und nimmt in 250 ml Et_2O auf. Man wäscht die Etherphase mit je 100 ml ges. $NaHCO_3$ - und ges. $NaCl$ -Lösung. Nach trocknen über Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.



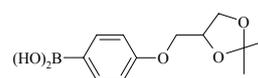
Ausbeute: 49.8 g (98.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.66$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.2$),

Fp.: 33-35 °C, Analytik: $C_{12}H_{15}BrO_3$ (M = 287.1527 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (d, $^3J = 9.2$ Hz, 2H, Ar-H), 6.77 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 4.46 - 4.41 (m, 1H, CHO), 4.16 - 4.11 (m, 1H, CH_2O), 4.02 - 3.97 (m, 1H, CH_2O), 3.96 (m, 2H, CH_2O), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.37 (s, 3H, CH_3).

4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)benzolboronsäure **5**

19.6 g (68.2 mmol) des Acetonids **4** löst man unter einer Ar-
Atmosphäre in 150 ml absolutem THF und kühlt die Mischung mit
Aceton/Flüssigstickstoff auf -100 °C ab. Nun tropft man 64.1 ml



einer 1.6M-Lösung von Butyllithium in Hexan hinzu (6.57 g, 102.6 mmol BuLi). Dabei wählt man die Zutropfgeschwindigkeit so, dass die Temperatur der Lösung nie -90 °C übersteigt. Man lässt noch 30 Minuten nachrühren. Dann erfolgt der Zusatz von 21.6 ml (207.6 mmol) Trimethylborat bei -100 °C. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert mit 200 ml eines auf pH = 5 eingestellten Phosphatpuffers. Die erhaltene Lösung wird mit 70 ml Et_2O extrahiert (3x). Die vereinigten Etherextrakte werden mit je 50 ml H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach anschließender Trocknung über Na_2SO_4 zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 10.6 g (59.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.11$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Fp.: 87 - 95 °C (Oligomeregemisch), Analytik: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BO}_5$ (M = 252.0733 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.81$ (d, $^3J = 8.59$ Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $^3J = 8.59$ Hz, 2H, Ar-H), 4.46 - 4.42 (m, 1H, CHO), 4.16 - 4.12 (m, 1H, CH_2O), 4.09 - 4.01 (m, 2H, CH_2O), 3.87 - 3.83 (m, 1H, CH_2O), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.32 (s, 3H, CH_3).

An.3 Synthese der p-Terphenylderivate **6.X** ($\text{R}_\text{H}\text{O}/\text{OR}_\text{H}$)

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(dodecyloxy)-p-terphenyl **6.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner
Arbeitsvorschrift **E3.2**.

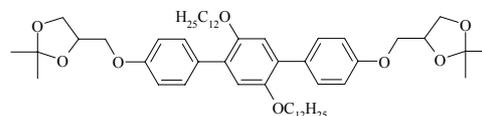
Ansatz: 130 mg (0.22 mmol) **2.12**, 120 mg (0.47 mmol) **5**, 10 mg (0.009 mmol, 4mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,

30 ml Ethylenglycoldimethylether, 30 ml ges. NaHCO_3 -Lsg.

Ausbeute: 97 mg (52.5 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.77$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 78 - 82 °C, Analytik: $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{O}_8$ (M = 859.237 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52 - 4.46 (m, 2H, CHO), 4.19 - 4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.11 - 4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99 - 3.89 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, CH_2O), 1.69 - 1.56 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.46 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35 - 1.23 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(tetradecyloxy)-p-terphenyl **6.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

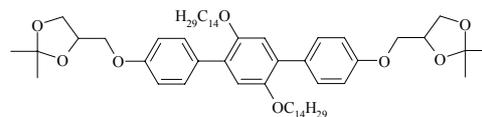
Ansatz: 250 mg (0.38 mmol) **2.14**, 210 mg (0.83 mmol) **5**, 20 mg (0.017 mmol, 4mol%) Pd(PPh₃)₄,

30 ml Ethylenglycoldimethylether, 30 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 219 mg (63.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.78 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 81-84 °C, Analytik: C₅₈H₉₀O₈ (M = 915.3442 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.53-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.54 Hz, 4H, CH₂O), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.41 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 44H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(hexadecyloxy)-p-terphenyl **6.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

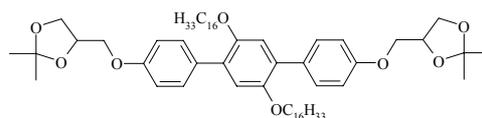
Ansatz: 250 mg (0.35 mmol) **2.16**, 193 mg (0.77 mmol) **5**, 20 mg (0.017 mmol, 4mol%) Pd(PPh₃)₄,

30 ml Ethylenglycoldimethylether, 30 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 160 mg (47.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.81 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

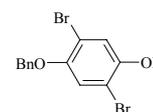
Fp.: 82-86 °C, Analytik: C₆₂H₉₈O₈ (M = 971.4514 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.71 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.93 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.54 Hz, 4H, CH₂O), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 52H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 6H, CH₃).

**An.4 Synthese der 2,5-Dibromhydrochinonderivate 8.X (R_HO/OBn)**4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**

Unter Inertbedingungen tropft man zu einer Lösung von 22.4 g (83.6 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon **1** und 11.55 g (83.6 mmol) K₂CO₃ in 150 ml trockenem MeOH unter Rühren 10.6 g (83.6 mmol) Benzylchlorid (gelöst in 30 ml MeOH). Nach beendeter Zugabe erhitzt man für 30 min am Rückfluß.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man das ausgefallene dibenzylierte Nebenprodukt mittels Büchnertrichter scharf ab und wäscht mit wenig MeOH nach. Die Reaktionsmischung wird durch Zusatz verdünnter Salzsäure neutralisiert und anschließend das MeOH unter



vermindertem Druck abdestilliert. Man nimmt in 200 ml EtOAc auf und wäscht 1x mit 50 ml H₂O, 2x mit je 50 ml wässriger NaHCO₃-Lösung sowie 1x mit 50 ml ges. NaCl-Lsg.. Anschließend trocknet man über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird 2x aus einem Gemisch CHCl₃/PE = 5/1 umkristallisiert.

Ausbeute: 9.1 g (30.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.42 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

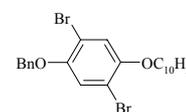
Fp.: 112 °C, Analytik: C₁₃H₁₀Br₂O₂ (M = 358.0288 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.34-7.30 (m, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, Ar-H), 5.16 (s, 1H, OH), 5.04 (s, 2H, CH₂).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-decyloxybenzol **8.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 3 g (8.38 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 2.04 g (9.22 mmol) 1-Bromdecan, 5.8 g (42 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml CH₃CN (trocken).



Ausbeute: 3.39 g (81.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.67 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

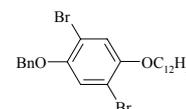
Fp.: 52 °C, Analytik: C₂₃H₃₀Br₂O₂ (M = 498.2968 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn-CH₂), 3.94 (t, ³J = 6.43 Hz, 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.42 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.23 (m, 12H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-dodecyloxybenzol **8.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 600 mg (1.67 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 460 mg (1.84 mmol) 1-Bromdodecan, 231 mg (8.34 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml CH₃CN (trocken).



Ausbeute: 750 mg (85 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.69 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

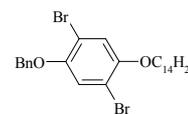
Fp.: 55 °C, Analytik: C₂₅H₃₄Br₂O₂ (M = 526.3504 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn-CH₂), 3.93 (t, ³J = 6.43 Hz, 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 1.35-1.25 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-tetradecyloxybenzol **8.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 2 g (5.6 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 1.70 g (6.1 mmol) 1-Bromtetradecan, 3.86 g (28 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml CH_3CN (trocken).



Ausbeute: 2.7 g (87.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.65$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$),

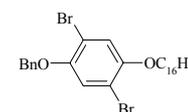
Fp.: 58.5 °C, Analytik: $C_{27}H_{38}Br_2O_2$ ($M = 554.404$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.45-7.43$ (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn- CH_2), 3.94 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81-1.77 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.46-1.44 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.33-1.25 (m, 20H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-hexadecyloxybenzol **8.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 1.1 g (3.07 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 1.03 g (3.37 mmol) 1-Bromhexadecan, 2.12 g (15.4 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml CH_3CN (trocken).



Ausbeute: 1.47 g (82.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.67$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$),

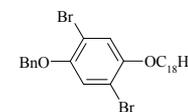
Fp.: 64 °C, Analytik: $C_{29}H_{42}Br_2O_2$ ($M = 582.4576$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.45-7.43$ (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn- CH_2), 3.94 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, OCH_2), 1.82-1.75 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.42 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.35-1.25 (m, 24H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-octadecyloxybenzol **8.18**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 2 g (5.6 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 2.05 g (6.14 mmol) 1-Bromoctadecan, 3.86 g (28 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml CH_3CN (trocken).



Ausbeute: 3 g (88 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($CHCl_3$), Fp.: 69 °C,

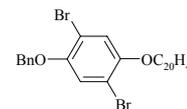
Analytik: $C_{31}H_{46}Br_2O_2$ ($M = 610.5112$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.45-7.43$ (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn- CH_2), 3.93 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, OCH_2), 1.82-1.75 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.42 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.33-1.24 (m, 12H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4-Benzyloxy-2,5-dibrom-1-eicosyloxybenzol **8.20**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 2 g (5.6 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 2.22 g (6.14 mmol) 1-Bromeicosan, 3.86 g (28 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml CH_3CN (trocken).



Ausbeute: 3.35 g (93.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.75$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$),

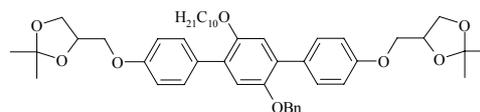
Fp.: 73.5 °C, Analytik: $C_{33}H_{50}Br_2O_2$ ($M = 638.5648$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.45-7.43$ (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.09 (s, 1H, Ar-H), 5.05 (s, 2H, Bn- CH_2), 3.94 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, OCH_2), 1.80-1.77 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.44 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.30-1.24 (m, 32H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

An.5 Synthese der p-Terphenylderivate 9.X (R_HO/OBn)5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(decyloxy)-p-terphenyl **9.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 3 g (6.02 mmol) **8.10**, 3.34 g (13.25 mmol) **5**, 210 mg (0.18 mmol, 3mol%) $Pd(PPh_3)_4$, 100 ml Ethylenglycoldimethylether, 100 ml ges. $NaHCO_3$ -Lsg.



Ausbeute: 3.56 g (78.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.59$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$),

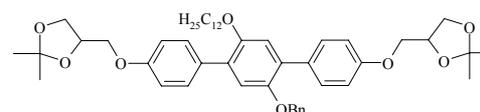
Fp.: 79 °C, Analytik: $C_{47}H_{60}O_8$ ($M = 752.9862$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.25 (m, 5H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 6.98-6.93 (m, 5H, Ar-H), 4.97 (s, 2H, Bn- CH_2), 4.53-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.13-4.09 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.96 (m, 2H, CH_2O), 3.94-3.88 (m, 4H, CH_2O), 1.71-1.64 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.48 (s, 6H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.25 (m, 14H, CH_2), 0.88 (t, $^3J = 6.95$ Hz, 3H, CH_3).

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **9.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 600 mg (1.14 mmol) **8.12**, 632 mg (2.5 mmol) **5**, 40 mg (0.034 mmol, 3mol%) $Pd(PPh_3)_4$, 40 ml Ethylenglycoldimethylether, 40 ml ges. $NaHCO_3$ -Lsg.



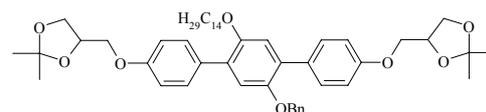
Ausbeute: 720 mg (80.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.63$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$),

Fp.: 82 °C, Analytik: $C_{49}H_{64}O_8$ ($M = 781.0398$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 - 7.26 (m, 5H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.96 - 6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, Bn- CH_2), 4.51 - 4.48 (m, 2H, CHO), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12 - 4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00 - 3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93 - 3.87 (m, 4H, CH_2O), 1.69 - 1.65 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.34 - 1.24 (m, 18H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **9.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.



Ansatz: 2.6 g (4.69 mmol) **8.14**, 2.6 g (10.3 mmol)

5, 163 mg (0.14 mmol, 3mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 80 ml Ethylenglycoldimethylether, 80 ml ges. NaHCO_3 -Lsg.

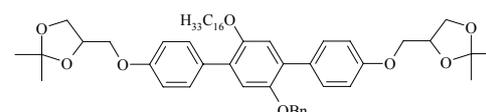
Ausbeute: 2.75 g (72.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.54$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 83°C , Analytik: $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{O}_8$ ($M = 809.0934$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 - 7.25 (m, 5H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.96 - 6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, Bn- CH_2), 4.51 - 4.48 (m, 2H, CHO), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12 - 4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00 - 3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93 - 3.87 (m, 4H, CH_2O), 1.69 - 1.65 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.36 - 1.24 (m, 22H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **9.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.



Ansatz: 1.45 g (2.49 mmol) **8.16**, 1.38 g (5.48

mmol) **5**, 89 mg (0.076 mmol, 3mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,

50 ml Ethylenglycoldimethylether, 50 ml ges. NaHCO_3 -Lsg.

Ausbeute: 1.63 g (78.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.60$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 85°C , Analytik: $\text{C}_{53}\text{H}_{72}\text{O}_8$ ($M = 837.147$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 - 7.26 (m, 5H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.96 - 6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, Bn- CH_2), 4.52 - 4.48 (m, 2H, CHO), 4.20 - 4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12 - 4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00 - 3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.94 - 3.87 (m, 4H, CH_2O), 1.69 - 1.65 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.36 - 1.24 (m, 26H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

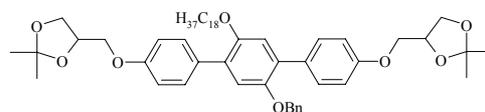
5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **9.18**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 400 mg (0.66 mmol) **8.18**, 363 mg (1.44 mmol) **5**, 23 mg (0.02 mmol, 3mol%) Pd(PPh₃)₄, 40 ml Ethylenglycoldimethylether, 40 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 470 mg (82.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.60 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 86 °C, Analytik: C₅₅H₇₆O₈ (M = 865.2006 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.26 (m, 5H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.96-6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, Bn-CH₂), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH₂O), 3.93-3.87 (m, 4H, CH₂O), 1.68-1.63 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.34-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).



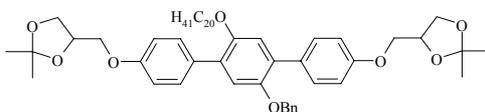
5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **9.20**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 3 g (4.7 mmol) **8.20**, 2.61g (10.34 mmol) **5**, 165 mg (0.14 mmol, 3mol%) Pd(PPh₃)₄, 100 ml Ethylenglycoldimethylether, 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 3.5 g (83.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.72 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 88.5 °C, Analytik: C₅₇H₈₀O₈ (M = 893.2542 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.51 Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.26 (m, 5H, Ar-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.96-6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.96 (s, 2H, Bn-CH₂), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.95 (m, 2H, CH₂O), 3.93-3.87 (m, 4H, CH₂O), 1.70-1.63 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

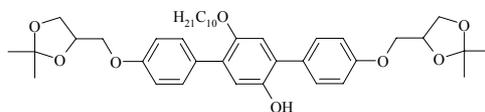


An.6 Synthese der p-Terphenylolderivate 10.X (R_HO/OH)

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 3.5 g (4.65 mmol) **9.10**, 200 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 100 ml EtOAc

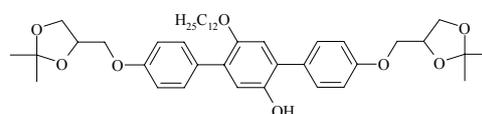


Ausbeute: 2.43 g (78.9% d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.37$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),
 Fp.: 88 °C, Analytik: $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_8$ ($M = 662.8618$ g/mol)
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.87 (s, 1H, OH), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 1.67-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.23 (m, 14H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 2.3 g (2.94 mmol) **9.12**, 200 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 100 ml EtOAc



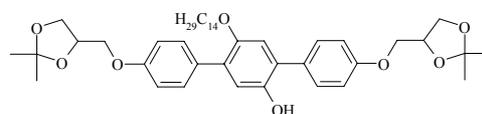
Ausbeute: 1.74 g (85.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.34$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),
 Fp.: 87 °C, Analytik: $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_8$ ($M = 690.9154$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, Ar-H), 4.82 (s, 1H, OH), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.89 (m, 2H, CH_2O), 3.84 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, CH_2O), 1.69-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.46 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.23 (m, 18H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 2.7 g (3.34 mmol) **9.14**, 200 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 100 ml THF



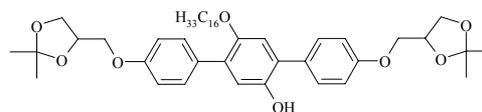
Ausbeute: 2.20 g (91.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.40$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),
 Fp.: 83 °C, Analytik: $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_8$ ($M = 718.969$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH_2O), 3.84 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 1.67-1.64 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 22H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 820 mg (0.98 mmol) **9.16**, 100 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 50 ml EtOAc



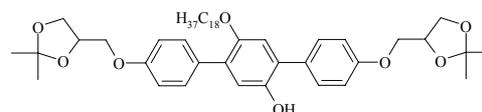
Ausbeute: 635 mg (86.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.44$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 78 °C, Analytik: $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{O}_8$ ($M = 747.0226$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH_2O), 3.84 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, CH_2O), 1.69-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 26H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.18**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 1.85 g (2.14 mmol) **9.18**, 200 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 70 ml EtOAc



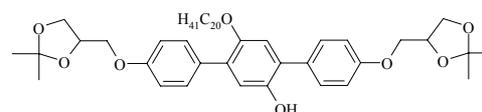
Ausbeute: 1.35 g (81.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.49$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 74-77 °C, Analytik: $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{O}_8$ ($M = 775.0762$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.83 (s, 1H, OH), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH_2O), 3.84 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 1.69-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 30H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **10.20**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 3.5 g (3.9 mmol) **9.20**, 200 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 100 ml EtOAc



Ausbeute: 3.1 g (98.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.40$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 70 °C, Analytik: $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{O}_8$ ($M = 803.1298$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.89 (s, 1H, OH), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.94 (m, 2H, CH_2O), 3.93-3.89 (m, 2H, CH_2O), 3.84 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2O), 1.69-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 34H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

An.7 Synthese der p-Terphenylderivate 11.X ($\text{R}_{\text{H1}}\text{O}/\text{OR}_{\text{H2}}$)

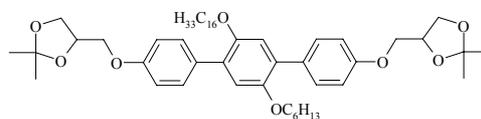
4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(hexadecyloxy)-5'-(hexyloxy)-p-terphenyl **11.16/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 150 mg (0.2 mmol) **10.16**, 37 mg (0.22 mmol) 1-Bromhexan, 280 mg (2 mmol) K_2CO_3 , 20 mg Bu_4NI , 40 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 158 mg (94.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 71-75 °C, Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_8$ ($M = 831.1834$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, CH_3), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 32H, CH_2), 0.88-0.83 (m, 6H, CH_3).



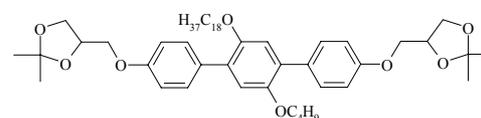
4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(octadecyloxy)-5'-(butyloxy)-p-terphenyl **11.18/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 39 mg (0.28 mmol) 1-Bromhexan, 360 mg (2.6 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 150 mg (69.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.60$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 77-80 °C, Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_8$ ($M = 831.1834$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 1.67-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 32H, CH_2), 0.90-0.84 (m, 6H, CH_3).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(octadecyloxy)-p-terphenyl

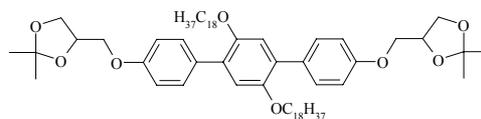
11.18/18

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 120 mg (0.29 mmol) 1-Bromooctan, 360 mg (2.6 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 250 mg (94.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.61$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 85-88 °C, Analytik: $C_{66}H_{106}O_8$ (M = 1027.5586 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 7.89$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 8H, CH_2O), 1.67-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.33-1.19 (m, 60H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3).



An.8 Synthese des p-Terphenylderivates **14** ($H_{29}C_{14}O/OC_8H_{17}$)

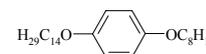
1-Tetradecyloxy-4-octyloxybenzol **12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.1**.

Ansatz: 1.5 g (6.7 mmol) 4-Octyloxyphenol, 1.96 g (7.7 mmol) 1-Bromtetradecan, 4.7 g (34 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 100 ml CH_3CN (trocken)

Ausbeute: 2.21 g (78.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.62$ ($CHCl_3$), Fp.: 63-64 °C, Analytik: $C_{28}H_{50}O_2$ (M = 418.7018 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.80$ (s, 4H, Ar-H), 3.88 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, OCH_2), 1.77-1.70 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.44-1.39 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.34-1.25 (m, 28H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3).

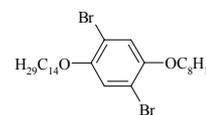


1-Tetradecyloxy-4-octyloxy-2,5-dibrombenzol **13**

Man löst 2.2 g (5.25 mmol) 1-Tetradecyloxy-4-octyloxybenzol **12** in 40 ml CCl_4 und kühlt auf 0°C ab. Anschließend tropft man 1.68 g (10.5 mmol) Brom (gelöst in 20 ml CCl_4) so hinzu, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Man lässt 2 Stunden bei 0 °C rühren. Man überführt in

einen Scheidetrichter und wäscht die organische Phase mit wässriger $NaHSO_3$ -Lsg., 10%iger $NaOH$ -Lsg. sowie H_2O (je 50 ml). Nach trocknen über Na_2SO_4 wird das CCl_4 unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: PE).

Ausbeute: 1.19 g (41.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.63$ ($CHCl_3$), Fp.: 68-71 °C, Analytik: $C_{28}H_{48}Br_2O_2$ (M = 544.4952 g/mol)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.06$ (s, 2H, Ar-H), 3.93 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, OCH_2), 1.82-1.75 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.48-1.42 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35-1.25 (m, 28H, CH_2), 0.89-0.85 (m, 6H, CH_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(tetradecyloxy)-5'-(octyloxy)-p-terphenyl **14**

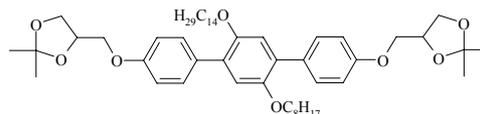
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 700 mg (1.29 mmol) **13**, 713 mg (2.83 mmol) **5**, 75 mg (0.065 mmol, 5mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,

50 ml Ethylenglycoldimethylether, 50 ml ges. NaHCO_3 -Lsg.

Ausbeute: 448 mg (41.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 70-73 °C, Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_8$ ($M = 831.1834$ g/mol)

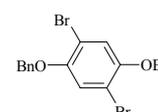
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.53-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.36-1.24 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 6H, CH_3).



An.9 Synthese des p-Terphenylolderivates **17** (HO/OH)

1,4-Dibenzoyloxy-2,5-dibrombenzol **15**

Unter Argon löst man 4.5 g (16.8 mmol) des 2,5-Dibromhydrochinons **1** in 100 ml trockenem CH_3CN und setzt 23.2 g (168 mmol) K_2CO_3 zu. Nach zutropfen von 6.3 g (37 mmol) Benzylbromid erhitzt man für 6 Stunden am Rückfluß. Nach Reaktionsende lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und setzt 100 ml H_2O zu. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit H_2O nachgewaschen. Das Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert.



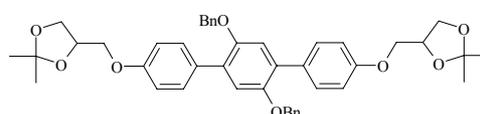
Ausbeute: 5.85 g (77.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 172 °C, Analytik: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ ($M = 448.1532$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46$ -7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.40-7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.34-7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (s, 2H, Ar-H), 5.07 (s, 4H, CH_2Ph).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(benzoyloxy)-p-terphenyl **16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**.

Ansatz: 3 g (6.7 mmol) **15**, 3.71 g (14.7 mmol) **5**, 230 mg (0.2 mmol, 3mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 100 ml



Ethylenglycoldimethylether, 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 2.65 g (56.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.54 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

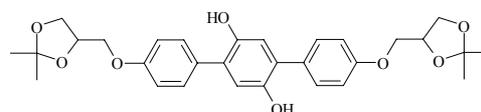
Fp.: 143-146 °C, Analytik: C₄₄H₄₆O₈ (M = 702.8426 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 7.33-7.25 (m, 10H, Ar-H), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 4.99 (s, 4H, CH₂Ph), 4.53-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.90 (m, 4H, CH₂O), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.41 (s, 6H, CH₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-p-terphenyl-2',5'-diol **17**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 1.5 g (2.1 mmol) **16**, 200 mg Pd/C (10% Pd auf Aktivkohle), 100 ml EtOAc



Ausbeute: 0.78 g (69.9 % d. Th.), gelber Feststoff, R_f = 0.28 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2),

Fp.: 201-205 °C, Analytik: C₃₀H₃₄O₈ (M = 522.5938 g/mol)

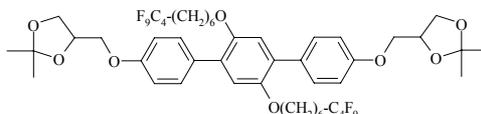
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (d, ³J = 8.50 Hz, 4H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 4.84 (s, 2H, OH), 4.52-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.08 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.96 (m, 2H, CH₂O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH₂O), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃).

An.10 Synthese der p-Terphenylderivate **18.X** (R_FO/OR_F)

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-p-terphenyl **18.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) **17**, 231 mg (0.6 mmol) **22.4**, 400 mg (2.9 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 190 mg (58.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.60 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 97-99 °C, Analytik: C₅₀H₅₆F₁₈O₈ (M = 1126.9588 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, ³J = 8.85 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.85 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.46 (m, 2H, CHO), 4.18-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.10-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.98-3.87 (m, 8H, CH₂O), 2.03-1.95 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.70-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.57-1.51 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.46 (s, 6H, CH₃), 1.40-1.24 (m, 14H, CH₂, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.49 (t, ³J = 9.91 Hz, 6F, CF₃), -114.88-(-115.04) (m, 4F, CH₂CF₂), -124.83-(-124.88) (m, 4F, CF₂), -126.39-(-126.50) (m, 4F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-p-terphenyl **18.6**

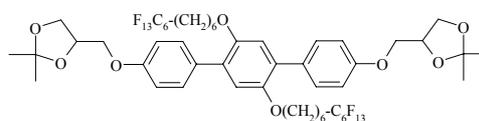
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) **17**, 291 mg (0.6 mmol) **22.6**, 400 mg (2.9 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 173 mg (45.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.55 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 100-102 °C, Analytik: C₅₄H₅₆F₂₆O₈ (M = 1326.99 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.98-3.94 (m, 2H, CH₂O), 3.92-3.87 (m, 6H, CH₂O), 2.02-1.97 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.69-1.66 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.46 (s, 6H, CH₃), 1.42-1.33 (m, 14H, CH₂, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.91 Hz, 6F, CF₃), -114.65-(-114.81) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 4F, CF₂), -123.29 (s, 4F, CF₂), -123.93 (s, 4F, CF₂), -126.51-(-126.59) (m, 4F, CF₂CF₃).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl **18.8**

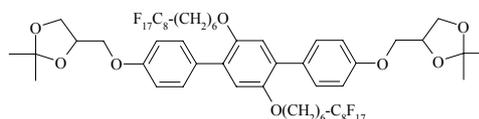
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) **17**, 351 mg (0.6 mmol) **22.8**, 400 mg (2.9 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 150 mg (34.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.59 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 112-115 °C, Analytik: C₅₈H₅₆F₃₄O₈ (M = 1527.0212 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.98-3.87 (m, 8H, CH₂O), 2.04-1.93 (m, 4H, CH₂CF₂), 1.71-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.53 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.46 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.33 (m, 8H, CH₂).

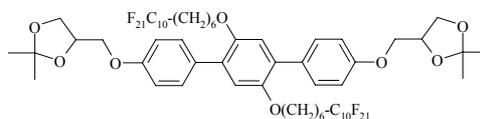
¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.88 Hz, 6F, CF₃), -114.70-(-114.77) (m, 4F, CH₂CF₂), -122.15 (s, 8F, CF₂), -122.34 (s, 4F, CF₂), -123.14 (s, 4F, CF₂), -123.92 (s, 4F, CF₂), -126.53 (s, 4F, CF₂CF₃).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,-13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl **18.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 150 mg (0.29 mmol) **17**, 412 mg (0.6 mmol) **22.10**, 400 mg (2.9 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 266 mg (53.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.64$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 136-139 °C, Analytik: $C_{62}H_{56}F_{42}O_8$ ($M = 1727.0524$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.49$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.98-3.94 (m, 2H, CH_2O), 3.92-3.87 (m, 6H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 4H, CH_2CF_2), 1.69-1.65 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.46 (s, 6H, CH_3), 1.40-1.33 (m, 14H, CH_2 , CH_3).

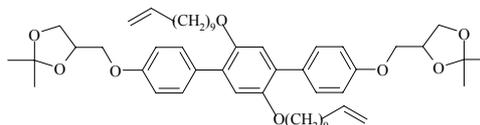
^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.19$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 6F, CF_3), -114.70 (s, 4F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 20F, CF_2), -123.07 (s, 4F, CF_2), -123.86 (s, 4F, CF_2), -126.49 (s, 4F, CF_2CF_3).

An.11 Synthese des p-Terphenylderivates **20** ($R_{Si}O/OR_{Si}$)

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-(diundec-10-enoxy)-p-terphenyl **19**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.48 mmol) **17**, 245 mg (1.05 mmol) 1-Bromundec-10-en, 660 mg (4.8 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 60 ml DMF (trocken)



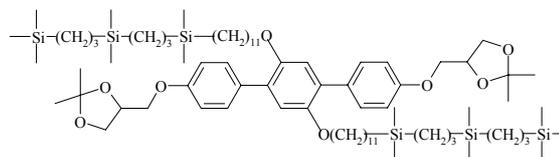
Ausbeute: 204 mg (51.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.74$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 68-72 °C, Analytik: $C_{52}H_{74}O_8$ ($M = 827.1519$ g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 2H, $CH=CH_2$), 5.00-4.90 (m, 4H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 4H, CH_2O), 2.05-1.99 (m, 4H, $CH_2-CH=CH_2$), 1.69-1.53 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 24H, CH_2).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2',5'-di(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **20**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 200 mg (0.24 mmol) **19**, 266 mg (0.97 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 84 mg (25.2 % d. Th.), farbloses Öl, $R_f = 0.80$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Analytik: $\text{C}_{78}\text{H}_{142}\text{O}_8\text{Si}_6$ ($M = 1376.488$ g/mol)

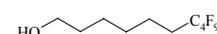
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.09 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, CH_2O), 1.68-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.23 (m, 40H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 16H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 4H, SiCH_2), -0.05 (s, 18H, SiCH_3), -0.08 (s, 24H, SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.98, 0.57$.

An.12 Synthese der semiperfluorierten Alkohole **21.X**

7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonafluordecen-1-ol **21.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.6**.



Ansatz: 5 g (14.5 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4-Nonafluor-4-iodbutan, 1.45 g (14.5 mmol) Hex-5-en-1-ol, 0.84 g (0.72 mmol, 5mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 100 ml Hexan (trocken), 0.36 g (9.5 mmol) LiAlH_4 , 100 ml Diethylether (trocken)

Ausbeute: 3.1 g (56.0 % d.Th.), farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.39$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

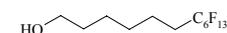
Analytik: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}$ ($M = 320.1977$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.11-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.64-1.54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.49-1.38 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.65$ (t, $^3J = 9.25$ Hz, 3F, CF_3), -114.95-(-115.29) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.99-(-125.08) (m, 2F, CF_2), -126.51-(-126.68) (m, 2F, CF_2CF_3).

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tridecafluordodecan-1-ol **21.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.6**.



Ansatz: 5 g (11.2 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-6-iodhexan, 1.12 g (11.2 mmol) Hex-5-en-1-ol, 0.65 g (0.56 mmol, 5mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 100 ml Hexan (trocken), 0.31 g (8.2 mmol) LiAlH_4 , 100 ml Diethylether (trocken)

Ausbeute: 3.3 g (70.0 % d.Th.), farblose Flüssigkeit, $R_f = 0.31$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Analytik: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_{13}\text{O}$ ($M = 420.2133$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.65-1.54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.44-1.37 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.31$ (t, $^3J = 9.64$ Hz, 3F, CF_3), -114.80-(-115.94) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.44 (s, 2F, CF_2), -123.38 (s, 2F, CF_2), -124.07 (s, 2F, CF_2), -126.63-(-126.68) (m, 2F, CF_2CF_3).

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-Heptadecafluortetradecan-1-ol **21.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.6**.

Ansatz: 7.5 g (13.7 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-

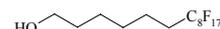
Heptadecafluor-8-iodoctan, 1.37 g (13.7 mmol) Hex-5-en-1-ol, 0.80 g (0.70 mmol, 5mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 150 ml Hexan (trocken), 0.385 g (10.1 mmol) LiAlH_4 , 150 ml Diethylether (trocken)

Ausbeute: 4.94 g (69.1 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.29$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Fp.: 55-59 °C, Analytik: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{17}\text{O}$ (M = 520.2289 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (t, $^3J = 6.54$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.12-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.65-1.54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.46-1.39 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.45$ (t, $^3J = 9.97$ Hz, 3F, CF_3), -114.81-(-115.90) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.29 (s, 6F, CF_2), -123.12 (s, 2F, CF_2), -123.94 (s, 2F, CF_2), -126.51 (s, 2F, CF_2CF_3).



7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-Henicosaf fluorhexadecan-1-ol **21.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.6**.

Ansatz: 5.0 g (7.74 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-

Henicosaf fluor-10-iododecan, 0.77 g (7.7 mmol) Hex-5-en-1-ol, 0.45 g

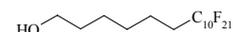
(0.39 mmol, 5mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 100 ml Hexan (trocken), 0.23 g (6.1 mmol) LiAlH_4 , 100 ml Diethylether (trocken)

Ausbeute: 3.4 g (70.8 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.41$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Fp.: 86-89 °C, Analytik: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_{21}\text{O}$ (M = 620.2445 g/mol)

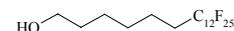
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (t, $^3J = 6.43$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.63-1.53 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.44-1.36 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.34$ (t, $^3J = 9.13$ Hz, 3F, CF_3), -114.74 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.11 (s, 10F, CF_2), -123.03 (s, 2F, CF_2), -123.88 (s, 2F, CF_2), -126.43 (s, 2F, CF_2CF_3).



7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-Pentacosaflluoroctadecan-1-ol **21.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.6**.



Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde nicht über Kieselgel abgesaugt, sondern das Hexan am Rotationsverdampfer abdestilliert und das erhaltene Zwischenprodukt ohne weitere Reinigung für die Reduktionsreaktion verwendet.

Ansatz: 5.0 g (6.7 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Pentacosaflluor-12-ioddodecan, 0.67 g (6.7 mmol) Hex-5-en-1-ol, 0.39 g (0.34 mmol, 5mol%) Pd(PPh₃)₄, 100 ml Hexan (trocken), 0.20 g (5.3 mmol) LiAlH₄, 150 ml Diethylether (trocken)

Ausbeute: 2.5 g (51.8 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.59 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2),

Fp.: 118-120 °C, Analytik: C₁₈H₁₃F₂₅O (M = 720.2601 g/mol)

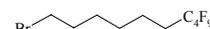
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.64 (t, ³J = 6.54 Hz, 2H, CH₂OH), 2.10-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.61-1.54 (m, 4H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CF₂), 1.45-1.39 (m, 4H, CH₂).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.16 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.75 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.08 (s, 14F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

An.13 Synthese der semiperfluorierten ω-Bromalkane 22.X

10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluordecane **22.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.7**.



Ansatz: 3.05 g (9.5 mmol) **21.4**, 2 ml konz. H₂SO₄, 0.5 g Bu₄NHSO₄,

100 ml HBr (47%ig)

Ausbeute: 2.77 g (75.9 % d.Th.), farblose Flüssigkeit, R_f = 0.69 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Analytik: C₁₀H₁₂BrF₉ (M = 383.0944 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.39 (t, ³J = 6.64 Hz, 2H, CH₂OH), 2.11-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂CH₂OH), 1.65-1.57 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.52-1.36 (m, 4H, CH₂).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.52 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.88-(-115.22) (m, 2F, CH₂CF₂), -124.92-(-124.96) (m, 2F, CF₂), -126.40-(-126.61) (m, 2F, CF₂CF₃).

12-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluordodecan **22.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.7**.



Ansatz: 3.2 g (7.6 mmol) **21.6**, 2 ml konz. H₂SO₄, 0.5 g Bu₄NHSO₄, 100 ml HBr (47%ig)

Ausbeute: 3.13 g (85.1 % d.Th.), farblose Flüssigkeit, R_f = 0.69 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Analytik: C₁₂H₁₂BrF₁₃ (M = 483.11 g/mol)

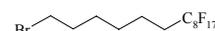
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.40$ (t, $^3J = 6.74$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.12-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.90-1.83 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.65-1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.51-1.38 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.30$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.79-(-114.92) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.43 (s, 2F, CF_2), -123.38 (s, 2F, CF_2), -124.05 (s, 2F, CF_2), -126.62-(-126.67) (m, 2F, CF_2CF_3).

14-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluortetradecan **22.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.7**.

Ansatz: 4.9 g (9.4 mmol) **21.8**, 2 ml konz. H_2SO_4 , 0.5 g Bu_4NHSO_4 , 100 ml HBr (47%ig)



Ausbeute: 4.35 g (79.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Fp.: 35-36 °C, Analytik: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrF}_{17}$ ($M = 583.1256$ g/mol)

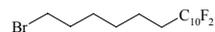
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.40$ (t, $^3J = 6.74$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.12-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.90-1.83 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.65-1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.52-1.38 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.48$ (t, $^3J = 9.13$ Hz, 3F, CF_3), -114.82-(-115.91) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.30 (s, 6F, CF_2), -123.15 (s, 2F, CF_2), -123.95 (s, 2F, CF_2), -126.53 (s, 2F, CF_2CF_3).

16-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafuorhexadecan **22.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.7**.

Ansatz: 3.3 g (5.3 mmol) **21.10**, 2 ml konz. H_2SO_4 , 0.5 g Bu_4NHSO_4 , 100 ml HBr (47%ig)



Ausbeute: 2.85 g (78.4 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$),

Fp.: 66-68 °C, Analytik: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrF}_{21}$ ($M = 683.1412$ g/mol)

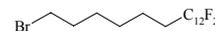
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.40$ (t, $^3J = 6.74$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.12-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.90-1.83 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.65-1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.52-1.38 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.39$ (t, $^3J = 9.97$ Hz, 3F, CF_3), -114.76 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.07 (s, 2F, CF_2), -123.89 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

18-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-pentacosafuoroctadecan **22.12**

Darstellung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.7**.

Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde nicht säulenchromatographisch gereinigt, sondern aus Methanol umkristallisiert.



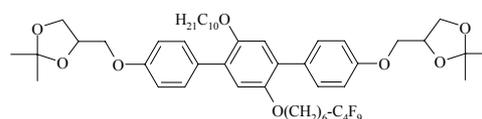
Ansatz: 2.4 g (3.33 mmol) **21.12**, 2 ml konz. H₂SO₄, 0.5 g Bu₄NHSO₄, 100 ml HBr (47%ig)
 Ausbeute: 2.2 g (84.3 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.24 (Petrolether), Fp.: 100-102 °C,
 Analytik: C₁₈H₁₂BrF₂₅ (M = 783.1568 g/mol)
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.40 (t, ³J = 6.64 Hz, 2H, CH₂OH), 2.12-1.94 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.90-1.83 (m, 2H, CH₂CH₂OH), 1.65-1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.51-1.38 (m, 4H, CH₂).
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.74 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.09 (s, 14F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.92 (s, 2F, CF₂), -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃).

An.14 Synthese der p-Terphenylderivate **23.X/Y (R_HO/OR_F)**

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyl-
 oxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner
 Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.38 mmol) **10.10**, 152 mg (0.4
 mmol) **22.4**, 520 mg (3.8 mmol) K₂CO₃, 50 mg
 Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 287 mg (78.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.60 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),
 Fp.: 85-89 °C, Analytik: C₅₀H₆₅F₉O₈ (M = 965.0443 g/mol)

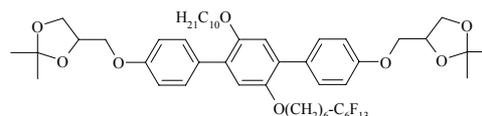
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H),
 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H,
 CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.07-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂),
 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39-1.24 (m, 18H,
 CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.47 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.94 (s, 2F, CH₂CF₂),
 -124.82 (s, 2F, CF₂), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-
 tridecafluordodecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner
 Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.38 mmol) **10.10**, 191 mg (0.4
 mmol) **22.6**, 520 mg (3.8 mmol) K₂CO₃, 50 mg
 Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 287 mg (71.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.71 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),
 Fp.: 80-83 °C, Analytik: C₅₂H₆₅F₁₃O₈ (M = 1065.0599 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H),
 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H,

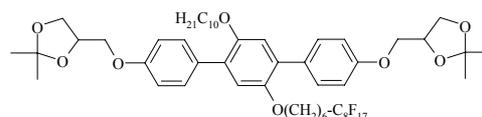
CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.54 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 18H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.95 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.29 (s, 2F, CF₂), -124.68 (s, 2F, CF₂), -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.38 mmol) **10.10**, 231 mg (0.4 mmol) **22.8**, 520 mg (3.8 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 363 mg (82.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.73 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 85-87 °C, Analytik: C₅₄H₆₅F₁₇O₈ (M = 1165.0755 g/mol)

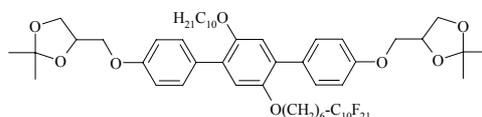
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.02-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 18H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.22 (s, 6F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.83 (s, 2F, CF₂), -126.45 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.38 mmol) **10.10**, 271 mg (0.4 mmol) **22.10**, 520 mg (3.8 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 369 mg (77.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.73 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 97-98.5 °C, Analytik: C₅₆H₆₅F₂₁O₈ (M = 1265.0911 g/mol)

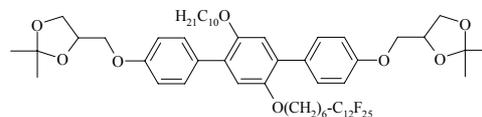
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.54 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 18H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.69 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.13 (s, 10F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.84 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(decyloxy)-p-terphenyl **23.10/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.3 mmol) **10.10**, 248 mg (0.32 mmol) **22.12**, 420 mg (3 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 341 mg (82.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.65$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 113-114 °C, Analytik: $C_{58}H_{65}F_{25}O_8$ ($M = 1365.1067$ g/mol)

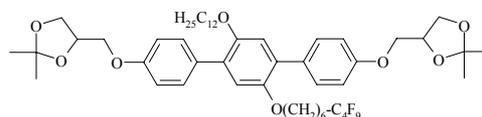
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.23 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.16$ (t, $^3J = 9.22$ Hz, 3F, CF_3), -114.72 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.08 (s, 14F, CF_2), -123.06 (s, 2F, CF_2), -123.84 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 200 mg (0.29 mmol) **10.12**, 116 mg (0.3 mmol) **22.4**, 400 mg (2.9 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 229 mg (79.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.71$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 81-83.5 °C, Analytik: $C_{52}H_{69}F_9O_8$ ($M = 993.0979$ g/mol)

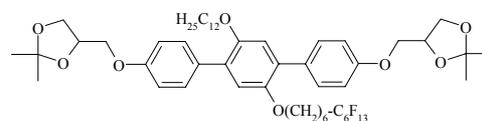
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.79$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.03-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.23 (m, 22H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.96$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.44$ (t, $^3J = 9.64$ Hz, 3F, CF_3), -114.93-(-114.99) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.88 (s, 2F, CF_2), -126.45-(-126.50) (m, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.36 mmol) **10.12**, 184 mg (0.38 mmol) **22.6**, 500 mg (3.6 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 241 mg (60.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.71$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 86-90 °C, Analytik: $C_{54}H_{69}F_{13}O_8$ (M = 1093.1135 g/mol)

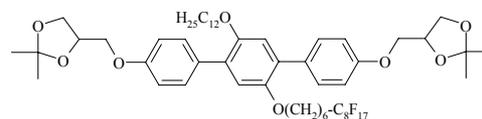
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.24 (m, 22H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.23$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.63-(-114.80) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.33 (s, 2F, CF_2), -123.28 (s, 2F, CF_2), -124.92 (s, 2F, CF_2), -126.50-(-126.54) (m, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 150 mg (0.22 mmol) **10.12**, 133 mg (0.23 mmol) **22.8**, 300 mg (2.2 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 217 mg (83.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.70$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 82-84 °C, Analytik: $C_{56}H_{69}F_{17}O_8$ (M = 1193.1291 g/mol)

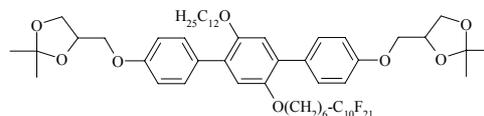
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.45 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.98-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.92 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.50 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.23 (m, 22H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.33$ (t, $^3J = 9.20$ Hz, 3F, CF_3), -114.67 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.19 (s, 6F, CF_2), -123.04 (s, 2F, CF_2), -123.81 (s, 2F, CF_2), -126.40 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.29 mmol) **10.12**, 208 mg (0.3 mmol) **22.10**, 400 mg (2.9 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 136 mg (36.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.72 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 94-96.5 °C, Analytik: C₅₈H₆₉F₂₁O₈ (M = 1293.1447 g/mol)

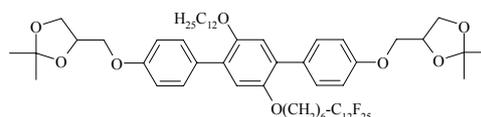
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.04-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.59-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.36-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.13 (t, ³J = 9.87 Hz, 3F, CF₃), -114.72 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.12 (s, 8F, CF₂), -122.26 (s, 2F, CF₂), -123.09 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂), -126.50 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **23.12/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.29 mmol) **10.12**, 238 mg (0.3 mmol) **22.12**, 400 mg (2.9 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



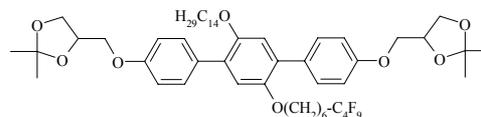
Ausbeute: 315 mg (78.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.66 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 111.5-112.5 °C, Analytik: C₆₀H₆₉F₂₅O₈ (M = 1393.1603 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.16 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.07 (s, 14F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.84 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.



Ansatz: 250 mg (0.35 mmol) **10.14**, 140 mg (0.37

mmol) **22.4**, 480 mg (3.5 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 265 mg (74.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.60 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

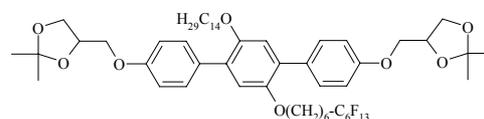
Fp.: 82-85.5 °C, Analytik: C₅₄H₇₃F₉O₈ (M = 1021.1515 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.92 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.04-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.47 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.87-(-115.01) (m, 2F, CH₂CF₂), -124.87 (s, 2F, CF₂), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.



Ansatz: 250 mg (0.35 mmol) **10.14**, 176 mg (0.37

mmol) **22.6**, 480 mg (3.5 mmol) K₂CO₃, 50 mg

Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

Ausbeute: 260 mg (66.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.65 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 80-83 °C, Analytik: C₅₆H₇₃F₁₃O₈ (M = 1121.1671 g/mol)

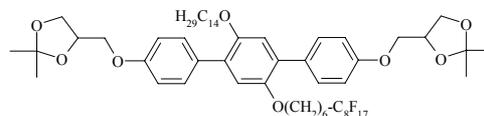
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.02-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.24 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.63-(-114.80) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.42-(-126.58) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.28 mmol) **10.14**, 170 mg (0.29 mmol) **22.8**, 380 mg (2.75 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 269 mg (79.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.73 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 82-84.5 °C, Analytik: C₅₈H₇₃F₁₇O₈ (M = 1221.1827 g/mol)

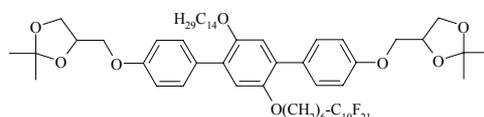
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.68 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.23 (s, 6F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.83 (s, 2F, CF₂), -126.45 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.28 mmol) **10.14**, 200 mg (0.29 mmol) **22.10**, 380 mg (2.75 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 304 mg (82.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.74 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 94-95.5 °C, Analytik: C₆₀H₇₃F₂₁O₈ (M = 1321.1983 g/mol)

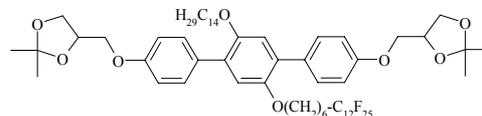
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 26H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.16 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.72 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.13 (s, 10F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.84 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **23.14/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.28 mmol) **10.14**, 229 mg (0.29 mmol) **22.12**, 385 mg (2.8 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 314 mg (79.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.68$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 109-110.5 °C, Analytik: $C_{62}H_{73}F_{25}O_8$ ($M = 1421.2139$ g/mol)

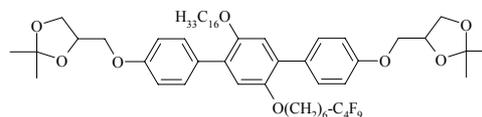
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.53$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 26H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.17$ (t, $^3J = 9.22$ Hz, 3F, CF_3), -114.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.08 (s, 14F, CF_2), -123.05 (s, 2F, CF_2), -123.84 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyl-oxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) **10.16**, 135 mg (0.35 mmol) **22.4**, 460 mg (3.3 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 271 mg (77.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.60$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 84-86.5 °C, Analytik: $C_{56}H_{77}F_9O_8$ ($M = 1049.2051$ g/mol)

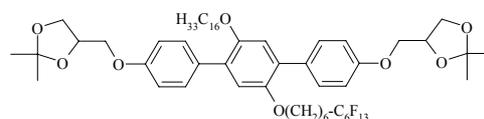
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 30H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.47$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.87-(-115.02) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.87 (s, 2F, CF_2), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.33 mmol) **10.16**, 170 mg (0.35 mmol) **22.6**, 460 mg (3.3 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 267 mg (69.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.75$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 82-85 °C, Analytik: $C_{58}H_{77}F_{13}O_8$ (M = 1149.2207 g/mol)

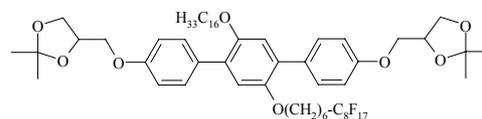
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.48 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.11-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.24 (m, 30H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.24$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.62-(-114.80) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.31 (s, 2F, CF_2), -123.24 (s, 2F, CF_2), -123.91 (s, 2F, CF_2), -126.41-(-126.55) (m, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 165 mg (0.22 mmol) **10.16**, 135 mg (0.23 mmol) **22.8**, 305 mg (2.2 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 180 mg (65.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.74$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 87-90 °C, Analytik: $C_{60}H_{77}F_{17}O_8$ (M = 1249.2363 g/mol)

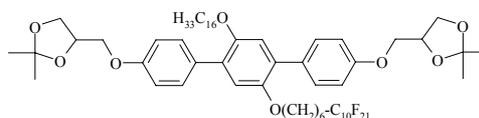
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.24 (m, 30H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.15$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.69-(-114.75) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 4F, CF_2), -122.33 (s, 2F, CF_2), -123.12 (s, 2F, CF_2), -123.89 (s, 2F, CF_2), -126.51 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.27 mmol) **10.16**, 192 mg (0.28 mmol) **22.10**, 370 mg (2.7 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 235 mg (65.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.74 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 93-96 °C, Analytik: C₆₂H₇₇F₂₁O₈ (M = 1349.2519 g/mol)

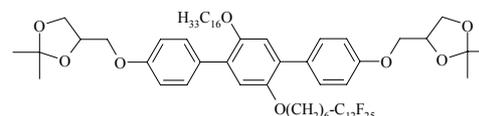
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.05-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.57-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.36-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.85 Hz, 3F, CF₃), -114.74 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 8F, CF₂), -122.29 (s, 2F, CF₂), -123.12 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.54 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **23.16/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.27 mmol) **10.16**, 220 mg (0.28 mmol) **22.12**, 370 mg (2.7 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 285 mg (73.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.74 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 110-111.5 °C, Analytik: C₆₄H₇₇F₂₅O₈ (M = 1449.2675 g/mol)

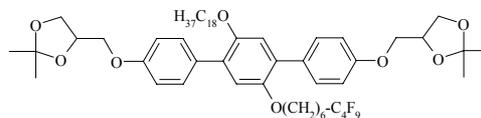
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.49-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.08 (s, 14F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.84 (s, 2F, CF₂), -126.45 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluordecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.32 mmol) **10.18**, 130 mg (0.34 mmol) **22.4**, 445 mg (3.2 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 232 mg (66.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.65 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 86-89 °C, Analytik: C₅₈H₈₁F₉O₈ (M = 1077.2587 g/mol)

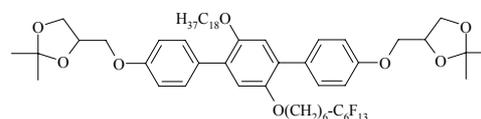
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.47 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.94-(-115.02) (m, 2F, CH₂CF₂), -124.87 (s, 2F, CF₂), -126.38-(-126.50) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 131 mg (0.27 mmol) **22.6**, 360 mg (2.6 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 254 mg (83.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.79 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 85-87 °C, Analytik: C₆₀H₈₁F₁₃O₈ (M = 1177.2743 g/mol)

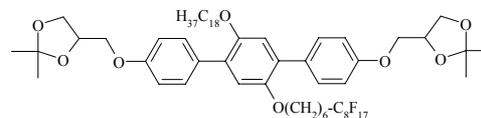
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH₂O), 2.04-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.64 Hz, 3F, CF₃), -114.70-(-114.77) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.35 (s, 2F, CF₂), -123.29 (s, 2F, CF₂), -123.93 (s, 2F, CF₂), -126.52-(-126.55) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 158 mg (0.27 mmol) **22.8**, 360 mg (2.6 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 240 mg (72.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.74 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 89-90.5 °C, Analytik: C₆₂H₈₁F₁₇O₈ (M = 1277.2899 g/mol)

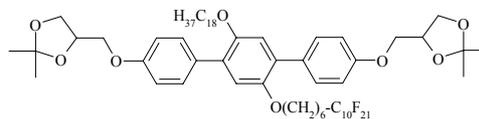
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.36-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.74 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 4F, CF₂), -122.29 (s, 2F, CF₂), -123.12 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.54 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 185 mg (0.27 mmol) **22.10**, 360 mg (2.6 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 265 mg (74.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.74 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 90-93 °C, Analytik: C₆₄H₈₁F₂₁O₈ (M = 1377.3055 g/mol)

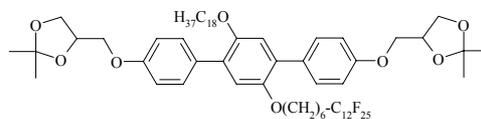
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.95 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.13 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.72 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.12 (s, 8F, CF₂), -122.27 (s, 2F, CF₂), -123.10 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuorooctadecyloxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **23.18/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 212 mg (0.27 mmol) **22.12**, 360 mg (2.6 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 249 mg (65.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.78$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 109-110 °C, Analytik: $C_{66}H_{81}F_{25}O_8$ ($M = 1477.3211$ g/mol)

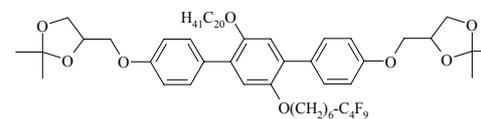
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.47$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.50 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.36-1.24 (m, 34H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.07 (s, 14F, CF_2), -123.07 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyl-oxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.31 mmol) **10.20**, 125 mg (0.33 mmol) **22.4**, 430 mg (3.1 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 265 mg (77 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.70$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 88-90.5 °C, Analytik: $C_{60}H_{85}F_9O_8$ ($M = 1105.3123$ g/mol)

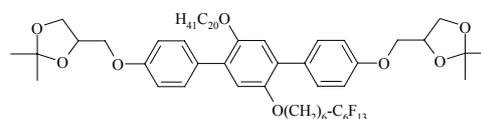
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.03-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 38H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.47$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.94-(-115.02) (m, 2F, CH_2CF_2), -124.85 (s, 2F, CF_2), -126.38-(-126.49) (m, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecyloxy)-5'-*p*-terphenyl **23.20/6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 250 mg (0.31 mmol) **10.20**, 158 mg (0.33 mmol) **22.6**, 430 mg (3.1 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 336 mg (89.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.75 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 86-88.5 °C, Analytik: C₆₂H₈₅F₁₃O₈ (M = 1205.3279 g/mol)

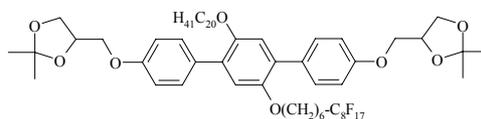
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.03-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.54-(-114.87) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.31 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.41-(-126.56) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-*p*-terphenyl **23.20/8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.31 mmol) **10.20**, 191 mg (0.33 mmol) **22.8**, 430 mg (3.1 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 376 mg (92.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.75 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 92-93 °C, Analytik: C₆₄H₈₅F₁₇O₈ (M = 1305.3435 g/mol)

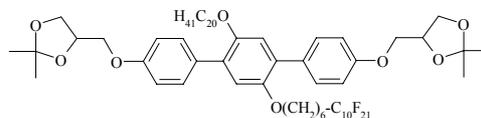
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.70 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.98-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.05-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.68-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.57-1.53 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.94 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.68 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.23 (s, 6F, CF₂), -123.08 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂), -126.46 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 250 mg (0.31 mmol) **10.20**, 223 mg (0.33 mmol) **22.10**, 430 mg (3.1 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 400 mg (91.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.77 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 98-100 °C, Analytik: C₆₆H₈₅F₂₁O₈ (M = 1405.3591 g/mol)

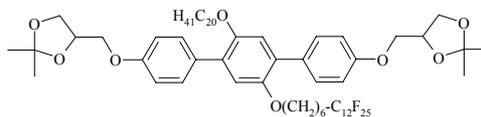
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.51 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH₂O), 2.03-1.97 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.67-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.69 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.13 (s, 10F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.84 (s, 2F, CF₂), -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-pentacosafuoroctadecyloxy)-5'-(eicosyloxy)-p-terphenyl **23.20/12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 200 mg (0.25 mmol) **10.20**, 205 mg (0.26 mmol) **22.12**, 345 mg (2.5 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)



Ausbeute: 288 mg (76.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.75 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 109 °C, Analytik: C₆₈H₈₅F₂₅O₈ (M = 1505.3747 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.56-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.36-1.24 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.08 (s, 14F, CF₂), -123.05 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂), -126.46 (s, 2F, CF₂CF₃).

An.15 Synthese der olefinischen p-Terphenylderivate 24.X (R_HO/OR_H(Olefin))

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(dodecyloxy)-p-terphenyl **24.12**

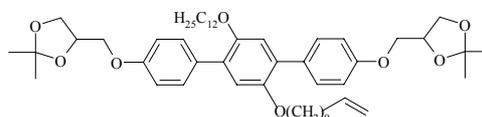
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 400 mg (0.58 mmol) **10.12**, 149 mg (0.64 mmol) 1-Bromundec-10-en, 800 mg (5.8 mmol)

K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI

Ausbeute: 260 mg (53.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.59 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 69-73 °C, Analytik: C₅₃H₇₈O₈ (M = 843.1944 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, CH=CH₂), 4.99-4.89 (m, 2H, CH=CH₂), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.54 Hz, 4H, CH₂O), 2.04-1.99 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(tetradecyloxy)-p-terphenyl **24.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

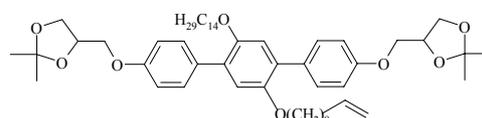
Ansatz: 500 mg (0.70 mmol) **10.14**, 178 mg (0.76 mmol) 1-Bromundec-10-en, 960 mg (7.0 mmol)

K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI

Ausbeute: 490 mg (80.9 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.76 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2),

Fp.: 67-69 °C, Analytik: C₅₅H₈₂O₈ (M = 871.248 g/mol)

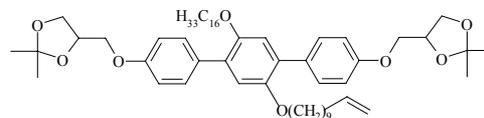
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.72 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, CH=CH₂), 5.00-4.89 (m, 2H, CH=CH₂), 4.52-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.54 Hz, 4H, CH₂O), 2.05-1.99 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.24 (m, 34H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.85 Hz, 3H, CH₃).



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(hexadecyloxy)-p-terphenyl **24.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 500 mg (0.67 mmol) **10.16**, 172 mg (0.74 mmol) 1-Bromundec-10-en, 925 mg (6.7 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI



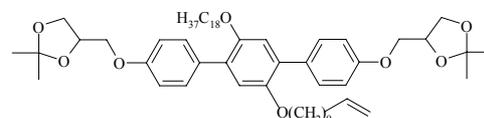
Ausbeute: 515 mg (85.6 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.59$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 70-73 °C, Analytik: $C_{57}H_{86}O_8$ (M = 899.3016 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.00-4.89 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, CH_2O), 2.05-1.99 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 38H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(undec-10-enoxy)-5'-(octadecyloxy)-p-terphenyl **24.18**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**.

Ansatz: 200 mg (0.26 mmol) **10.18**, 66 mg (0.28 mmol) 1-Bromundec-10-en, 360 mg (2.6 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI



Ausbeute: 199 mg (83.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.76$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 72-75 °C, Analytik: $C_{59}H_{90}O_8$ (M = 927.3552 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.83-5.74 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.99-4.90 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.43$ Hz, 4H, CH_2O), 2.04-1.99 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 42H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3).

An.16 Synthese der p-Terphenylderivate 25.X (R_HO/OR_{Si})

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(dodecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.12**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

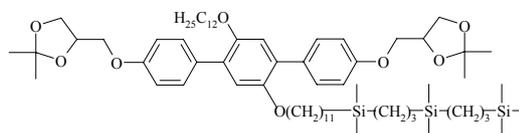
Ansatz: 200 mg (0.24 mmol) **24.12**, 130 mg (0.47 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 15 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 145 mg (54.7 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.81 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 47-48 °C, Analytik: C₆₆H₁₁₂O₈Si₃ (M = 1117.8625 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.91 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.79 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.09 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.96 (m, 2H, CH₂O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.53 Hz, 4H, CH₂O), 1.67-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.35-1.23 (m, 38H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.96 Hz, 3H, CH₃), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.98, 0.57.



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(tetradecyloxy)-2'-(12,12,16,16,-20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.14**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

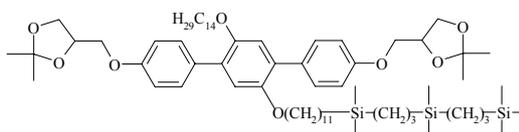
Ansatz: 200 mg (0.23 mmol) **24.14**, 126 mg (0.46 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 15 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 140 mg (53.2 % d.Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.75 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 48-50 °C, Analytik: C₆₈H₁₁₆O₈Si₃ (M = 1145.9161 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J = 8.67 Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.79 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.09 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH₂O), 3.87 (t, ³J = 6.47 Hz, 4H, CH₂O), 1.67-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.34-1.23 (m, 42H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.96 Hz, 3H, CH₃), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.59, 0.98, 0.57.



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(hexadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.16**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

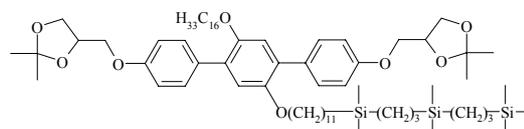
Ansatz: 200 mg (0.27 mmol) **24.16**, 153 mg (0.55 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 15 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 254 mg (97.3 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.76$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 51-53 °C, Analytik: $\text{C}_{70}\text{H}_{120}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1173.9697$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.79$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.91$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.09 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.53$ Hz, 4H, CH_2O), 1.67-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.23 (m, 46H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.96$ Hz, 3H, CH_3), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.98, 0.57$.



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(octadecyloxy)-2'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **25.18**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

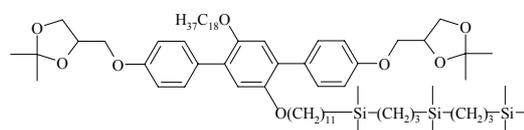
Ansatz: 195 mg (0.21 mmol) **24.18**, 116 mg (0.42 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 65 mg (25.7 % d.Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.77$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 55-57 °C, Analytik: $\text{C}_{72}\text{H}_{124}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1202.0233$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.19-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.90 (m, 4H, CH_2O), 3.87 (t, $^3J = 6.54$ Hz, 4H, CH_2O), 1.67-1.62 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.47 (s, 6H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 50H, CH_2), 0.86 (t, $^3J = 6.85$ Hz, 3H, CH_3), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.44 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3).

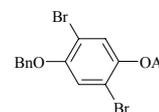
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58, 0.98, 0.57$.



An.17 Synthese des p-Terphenylolderivates **27** (HO/OBn)

4-Benzyloxy-2,5-dibromphenylacetat **26**

Unter Inertbedingungen setzt man einer Lösung von 1.5 g (4.19 mmol) 4-Benzyloxy-2,5-dibromphenol **7**, 640 mg (6.3 mmol) Ac₂O und 680 mg (6.7 mmol) Et₃N in 50 ml trockenem Toluol 100 mg DMAP hinzu und erhitzt die Reaktionsmischung am Rückfluß. Nach Reaktionsende lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und überführt in einen Scheidetrichter. Man wäscht 2x mit je 30 ml einer 2M HCl-Lsg., 2x mit je 30 ml einer ges. NaHCO₃-Lsg., 1x mit 30 ml H₂O sowie 1x mit 30 ml ges. NaCl-Lsg.. Abschließend trocknet man über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: CHCl₃).



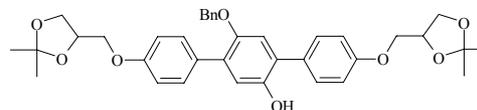
Ausbeute: 1.60 g (95.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.67 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 59-62 °C, Analytik: C₁₅H₁₂Br₂O₃ (M = 400.066 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.46-7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.41-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (s, 1H, Ar-H), 5.10 (s, 2H, Bn-CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃).

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-p-terphenyl-2'-ol **27**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.2**. Umkristallisation aus EtOAc



Ansatz: 1.6 g (4 mmol) **26**, 2.2 g (8.8 mmol) **5**, 140

mg (0.12 mmol, 3mol%) Pd(PPh₃)₄, 50 ml Ethylenglycoldimethylether, 50 ml ges. NaHCO₃-Lsg.

Ausbeute: 1.76 g (71.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.45 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2),

Fp.: 118 °C, Analytik: C₃₇H₄₀O₈ (M = 612.7182 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 5H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.94 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 4.94 (s, 2H, Bn-CH₂), 4.90 (s, 1H, OH), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.16 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH₂O), 3.93-3.90 (m, 2H, CH₂O), 1.47 (s, 6H, CH₃), 1.41 (s, 6H, CH₃).

An.18 Synthese der p-Terphenylderivate 28.X (R_FO/OBn)

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,-10,10,10-tridecafluordecyloxy)-p-terphenyl **28.6(*)**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

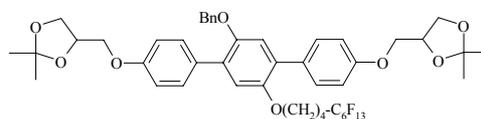
Ansatz: 500 mg (0.82 mmol) **27**, 390 mg (0.86 mmol)

10-Brom-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluordecan, 1.13 g (8.2 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 675 mg (83.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.67 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 101 °C, Analytik: C₄₇H₄₇F₁₃O₈ (M = 986.8627 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (dd, ³J = 11.83 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (dd, ³J = 11.72 Hz, ⁴J = 2.80 Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.25 (m, 5H, Ph-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.98-6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.98 (s, 2H, Ph-CH₂), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.95 (m, 2H, CH₂O), 3.94-3.89 (m, 4H, CH₂O) 2.09-1.96 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.79-1.65 (m, 4H, OCH₂CH₂ + CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.24 Hz, 3F, CF₃), -114.71(-114.89) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.31 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂), -126.40(-126.56) (m, 2F, CF₂CF₃).



5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl **28.6**

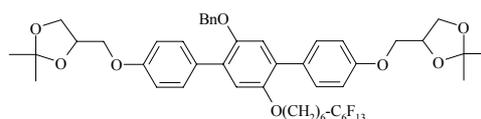
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 800 mg (1.3 mmol) **27**, 662 mg (1.37 mmol) **22.6**, 1.8 g (13 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 1.15g (86.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.65 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 85-88 °C, Analytik: C₄₉H₅₁F₁₃O₈ (M = 1014.9163 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.24 (m, 5H, Ph-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.97-6.91 (m, 5H, Ar-H), 4.97 (s, 2H, Ph-CH₂), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.88 (m, 6H, CH₂O), 2.07-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72-1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.59-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.37-1.33 (m, 4H, CH₂).

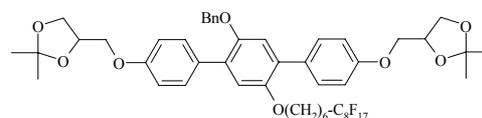
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.63(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.31 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.45(-126.57) (m, 2F, CF₂CF₃).



5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl **28.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 800 mg (1.3 mmol) **27**, 800 mg (1.37 mmol) **22.8**, 1.8 g (13 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).



Ausbeute: 1.21g (83.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.68 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 96-98 °C, Analytik: C₅₁H₅₁F₁₇O₈ (M = 1114.9319 g/mol)

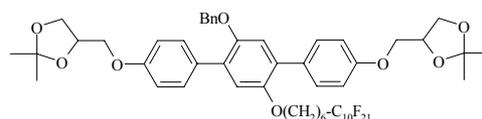
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 5H, Ph-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.97-6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.97 (s, 2H, Ph-CH₂), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.88 (m, 6H, CH₂O), 2.07-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72-1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.59-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.38-1.34 (m, 4H, CH₂).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.68(-114.75) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 4F, CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.12 (s, 2F, CF₂), -123.88 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃).

5'-(Benzyloxy)-4,4''-bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,-11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosaf fluorhexadecyloxy)-p-terphenyl **28.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 500 mg (0.82 mmol) **27**, 585 mg (0.86 mmol) **22.10**, 1.13 g (8.2 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).



Ausbeute: 915 mg (92.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.62 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1),

Fp.: 112-113.5 °C, Analytik: C₅₃H₅₁F₂₁O₈ (M = 1214.9475 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 5H, Ph-H), 6.99 (s, 1H, Ar-H), 6.97-6.92 (m, 5H, Ar-H), 4.97 (s, 2H, Ph-CH₂), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.88 (m, 6H, CH₂O), 2.05-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.72-1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.59-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.37-1.34 (m, 4H, CH₂).

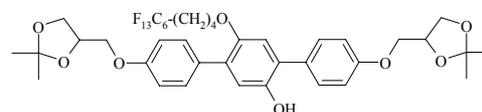
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.18 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.14 (s, 10F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.86 (s, 2F, CF₂), -126.48 (s, 2F, CF₂CF₃).

An.19 Synthese der p-Terphenylolderivate 29.X (R_FO/OH)

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **29.6(*)**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 670 mg (0.68 mmol) **28.6(*)**, 100 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 50 ml EtOAc



Ausbeute: 446 mg (73.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.62 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 113 °C, Analytik: C₄₀H₄₁F₁₃O₈ (M = 896.7383 g/mol)

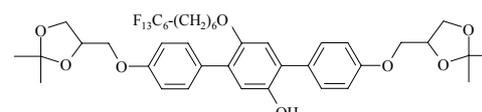
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (dd, ³J = 11.83 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (dd, ³J = 11.83 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 6.96-6.91 (m, 3H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.93 (s, 1H, OH), 4.52-4.45 (m, 2H, CHO), 4.19-4.14 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.06 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.82 (m, 6H, CH₂O), 2.08-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.77-1.61 (m, 2H, OCH₂CH₂ + CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.72-(-114.89) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂), -126.41-(-126.56) (m, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **29.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 655 mg (0.65 mmol) **28.6**, 100 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 50 ml EtOAc



Ausbeute: 500 mg (83.8 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.28 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 100-102 °C, Analytik: C₄₂H₄₅F₁₃O₈ (M = 924.7919 g/mol)

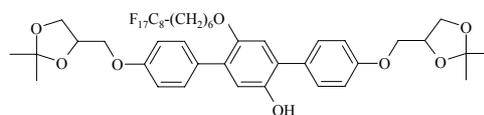
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, ³J = 8.72 Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.86 (s, 1H, OH), 4.53-4.45 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.00 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.89 (m, 4H, CH₂O), 3.85 (t, ³J = 6.33 Hz, 2H, CH₂O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.71-1.64 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.63-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.38-1.30 (m, 4H, CH₂).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.63-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.91 (s, 2F, CF₂), -126.49 (s, 2F, CF₂CF₃).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **29.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 350 mg (0.31 mmol) **28.8**, 100 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 50 ml EtOAc



Ausbeute: 214 g (66.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.29$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 116-118 °C, Analytik: $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_{17}\text{O}_8$ ($M = 1024.8075$ g/mol)

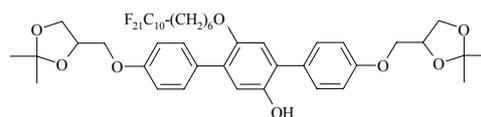
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.83 (s, 1H, OH), 4.51-4.45 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.89 (m, 4H, CH_2O), 3.85 (t, $^3J = 6.33$ Hz, 2H, CH_2O), 2.04-1.95 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.64 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.58-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.38-1.33 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.14$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.68(-114.75) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.13(-122.32) (m, 6F, CF_2), -123.11 (s, 2F, CF_2), -123.88 (s, 2F, CF_2), -126.50 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-5'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-p-terphenyl-2'-ol **29.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.3**.

Ansatz: 910 mg (0.75 mmol) **28.10**, 100 mg Katalysator Pd/C (10% Palladium auf Aktivkohle), 50 ml EtOAc



Ausbeute: 515 mg (61.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.28$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$),

Fp.: 128-130 °C, Analytik: $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{F}_{21}\text{O}_8$ ($M = 1124.8231$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H, überlagert), 6.93 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 4.90 (s, 1H, OH), 4.53-4.45 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.89 (m, 4H, CH_2O), 3.85 (t, $^3J = 6.23$ Hz, 2H, CH_2O), 2.06-1.95 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.64 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.39-1.32 (m, 4H, CH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.71 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.08 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2), -126.49 (s, 2F, CF_2CF_3).

An.20 Synthese der olefinischen p-Terphenylderivate 30.X und 31.X (R_FO/OR_H(Olefin))

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl **30.6(*)**

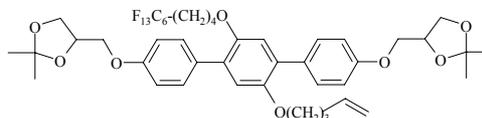
Darstellung und Reinigung gemäß Allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 300 mg (0.33 mmol) **29.6(*)**, 55 mg (0.37 mmol) 5-Brompent-1-en, 460 mg (3.3 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 305 mg (94.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.76 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 91-94°C, Analytik: C₄₅H₄₉F₁₃O₈ (M = 964.8565 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (dd, ³J = 11.62 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (dd, ³J = 11.83 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 6.97-6.92 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (s, 1H, Ar-H), 5.81-5.71 (m, 1H, CH=CH₂), 4.99-4.91 (m, 2H, CH=CH₂), 4.52-4.45 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.88 (m, 8H, CH₂O), 2.15-1.95 (m, 4H, CH₂-CH=CH₂ + CH₂CF₂), 1.80-1.62 (m, 6H, CH₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.20 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.72-(-114.89) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.33 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.87 (s, 2F, CF₂), -126.50 (s, 2F, CF₂CF₃).



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl **30.6**

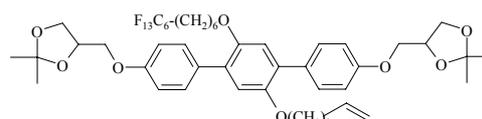
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 500 mg (0.54 mmol) **29.6**, 89 mg (0.6 mmol) 5-Brompent-1-en, 750 mg (5.4 mmol) K₂CO₃, 100 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 494 mg (92 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.60 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 79-80°C, Analytik: C₄₇H₅₃F₁₃O₈ (M = 992.9101 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.82 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.81-5.71 (m, 1H, CH=CH₂), 4.98-4.92 (m, 2H, CH=CH₂), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 4.00-3.87 (m, 8H, CH₂O), 2.15-2.09 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 2.06-1.93 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.80-1.73 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.71-1.64 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.62-1.50 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.39-1.30 (m, 4H, CH₂).

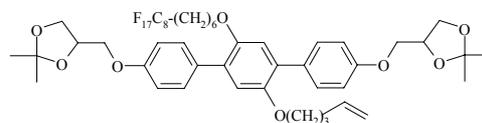
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.62-(-114.70) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.31 (s, 2F, CF₂), -123.24 (s, 2F, CF₂), -123.91 (s, 2F, CF₂), -126.41-(-126.49) (m, 2F, CF₂CF₃).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl **30.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 750 mg (0.73 mmol) **29.8**, 120 mg (0.81 mmol) 5-Brompent-1-en, 1 g (7.2 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken).



Ausbeute: 655 mg (81.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.60$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 87-88 °C, Analytik: $C_{49}H_{53}F_{17}O_8$ (M = 1092.9257 g/mol)

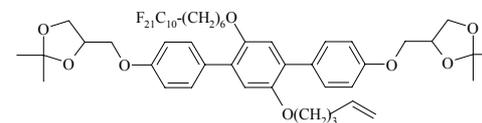
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.53-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.81-5.71 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.98-4.91 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.13-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.14-2.09 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.80-1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.69-1.64 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.33 (m, 4H, CH_2).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.24 (s, 6F, CF_2), -123.08 (s, 2F, CF_2), -123.86 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(pent-4-enoxy)-p-terphenyl **30.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 600 mg (0.53 mmol) **29.10**, 87 mg (0.59 mmol) 5-Brompent-1-en, 740 mg (5.3 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken).



Ausbeute: 552 mg (86.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 105 °C, Analytik: $C_{51}H_{53}F_{21}O_8$ (M = 1192.9413 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 5.81-5.71 (m, 1H, $CH=CH_2$), 4.98-4.92 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 4.00-3.87 (m, 8H, CH_2O), 2.15-2.09 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.80-1.73 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.71-1.62 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.37-1.33 (m, 4H, CH_2).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.17$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.12 (s, 10F, CF_2), -123.03 (s, 2F, CF_2), -123.84 (s, 2F, CF_2), -126.45 (s, 2F, CF_2CF_3).

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl **31.6**

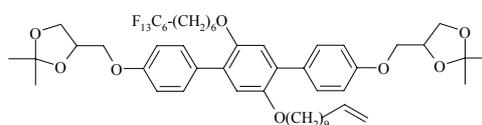
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 495 mg (0.54 mmol) **29.6**, 137 mg (0.59 mmol) 11-Bromundec-1-en, 740 mg (5.4 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 485 mg (84.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.76$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 73-75 °C, Analytik: $C_{53}H_{65}F_{13}O_8$ (M = 1077.0709 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.00-4.90 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.04-1.98 (m, 4H, $CH_2-CH=CH_2 + CH_2CF_2$), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.24 (m, 16H, CH_2).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.22$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.63(-114.79) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.91 (s, 2F, CF_2), -126.45(-126.57) (m, 2F, CF_2CF_3).



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl **31.8**

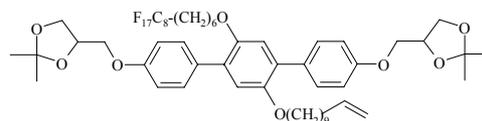
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 204 mg (0.2 mmol) **29.8**, 51 mg (0.22 mmol) 11-Bromundec-1-en, 270 mg (2 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken).

Ausbeute: 192 mg (81.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.73$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 80-82 °C, Analytik: $C_{55}H_{65}F_{17}O_8$ (M = 1177.0865 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.53-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.00-4.90 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 4H, $CH_2-CH=CH_2 + CH_2CF_2$), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.53 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.35-1.24 (m, 16H, CH_2).

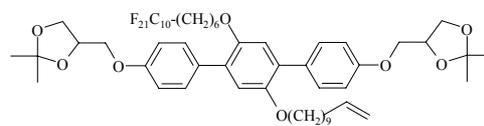
^{19}F -NMR (470 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.14$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.68(-114.75) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.13 (s, 4F, CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.11 (s, 2F, CF_2), -123.88 (s, 2F, CF_2), -126.50 (s, 2F, CF_2CF_3).



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(undec-10-enoxy)-p-terphenyl **31.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**.

Ansatz: 510 mg (0.45 mmol) **29.10**, 116 mg (0.5 mmol) 11-Bromundec-1-en, 630 mg (4.5 mmol) K_2CO_3 , 100 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken).



Ausbeute: 490 mg (84.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.74$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 94-96 °C, Analytik: $C_{57}H_{65}F_{21}O_8$ (M = 1277.1021 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.53-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.00-4.89 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.84 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 4H, $CH_2-CH=CH_2 + CH_2CF_2$), 1.71-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.50 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.39-1.24 (m, 16H, CH_2).

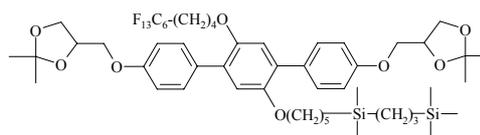
^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.07 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

An.21 Synthese der p-Terphenylderivate **32.X** und **33.X** ($R_F O/OR_{Si}$)

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.1**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 300 mg (0.31 mmol) **30.6(*)**, 109 mg (0.62 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 331 mg (93.4 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.59$ ($CHCl_3/MeOH = 10/0.1$), Fp.: 75-76 °C, Analytik: $C_{53}H_{71}F_{13}O_8Si_2$ (M = 1139.2893 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.51$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.46 (m, 2H, CHO), 4.18-4.16 (m, 2H, CH_2O), 4.11-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.98-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.04-1.95 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.66 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $CH_2CH_2CF_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.31-1.28 (m, 6H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 4H, $SiCH_2$), 0.47-0.43 (m, 2H, $SiCH_2$), -0.05 (s, 9H, $SiCH_3$), -0.08 (s, 6H, $SiCH_3$).

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -81.20$ (t, $^3J = 9.22$ Hz, 3F, CF_3), -114.71(-114.80) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.30 (s, 2F, CF_2), -123.26 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2), -126.40(-126.56) (m, 2F, CF_2CF_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.62, 0.57$.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.2**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

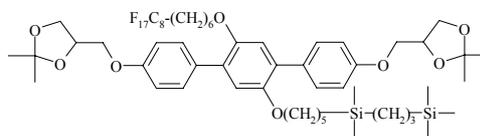
Ansatz: 330 mg (0.30 mmol) **30.8**, 105 mg (0.60 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 337 mg (88.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.73$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 74.5-76 °C, Analytik: $\text{C}_{57}\text{H}_{75}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_2$ ($M = 1267.3585$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 7.47$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.66 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 10H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 4H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 6H, SiCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.24$ Hz, 3F, CF_3), -114.68 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.23 (s, 6F, CF_2), -123.08 (s, 2F, CF_2), -123.86 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.63, 0.57$.



4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10-tetramethyl-6,10-disilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.3**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

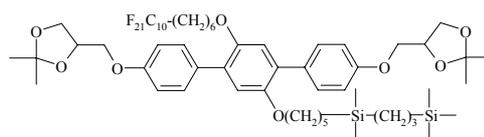
Ansatz: 270 mg (0.23 mmol) **30.10**, 79 mg (0.45 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 275 mg (88.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 94-95 °C, Analytik: $\text{C}_{59}\text{H}_{75}\text{F}_{21}\text{O}_8\text{Si}_2$ ($M = 1367.3741$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.14 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.97 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 10H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 4H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 6H, SiCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.13 (s, 10F, CF_2), -123.05 (s, 2F, CF_2), -123.84 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

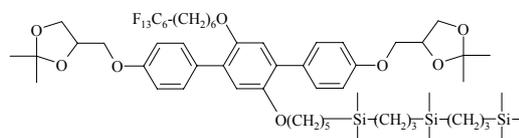
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.63, 0.58$.



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.24 mmol) **30.6**, 133 mg (0.48 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 240 mg (78.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.81$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 57-59 °C, Analytik: $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{F}_{13}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1267.5782$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.03-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 12H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

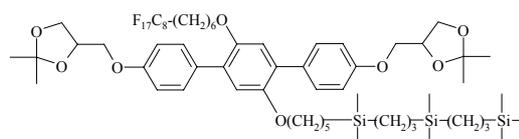
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.21$ (t, $^3J = 9.22$ Hz, 3F, CF_3), -114.63(-114.80) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.91 (s, 2F, CF_2), -126.50 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61, 0.99, 0.57$.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.5**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 270 mg (0.25 mmol) **30.8**, 136 mg (0.50 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 293 mg (86.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.79$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 72-72.5 °C, Analytik: $\text{C}_{62}\text{H}_{87}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1367.5938$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.82$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.03-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.65 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.55-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.24 (m, 12H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.19$ (t, $^3J = 9.97$ Hz, 3F, CF_3), -114.67 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.23 (s, 6F, CF_2), -123.07 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.45 (s, 2F, CF_2CF_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61, 0.99, 0.58$.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-p-terphenyl **32.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

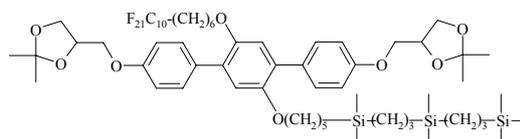
Ansatz: 270 mg (0.23 mmol) **30.10**, 124 mg (0.45 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 290 mg (87.3 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.73$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 88.5-89.5 °C, Analytik: $\text{C}_{64}\text{H}_{87}\text{F}_{21}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1467.6094$ g/mol)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.57-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.25 (m, 12H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 8H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

^{19}F -NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.07 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61, 0.99, 0.58$.



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanona-decyloxy)-p-terphenyl **32.7**

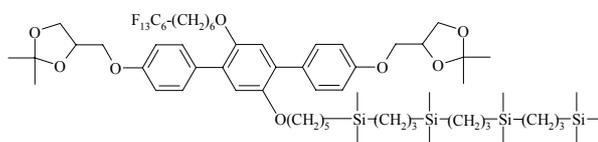
Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.24 mmol) **30.6**, 181 mg (0.48 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-

Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 255 mg (77.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.80$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 53-54.5 °C, Analytik: $\text{C}_{65}\text{H}_{99}\text{F}_{13}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1367.8135$ g/mol)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ -7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.04-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.50 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.25 (m, 14H, CH_2), 0.55-0.50 (m, 12H, SiCH_2), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 18H, SiCH_3).



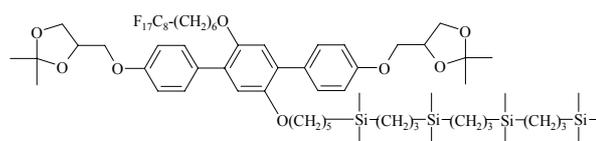
^{19}F -NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.21$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.63 - (-114.80) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.33 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.92 (s, 2F, CF_2), -126.49 (s, 2F, CF_2CF_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61$, 0.98 (2Si), 0.57 .

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptadecafluortetradecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl **32.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 270 mg (0.25 mmol) **30.8**, 185 mg (0.50 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octa-



methyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 292 mg (80.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 69-71 °C, Analytik: $\text{C}_{67}\text{H}_{99}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1467.8291$ g/mol)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ - 7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52 - 4.46 (m, 2H, CHO), 4.19 - 4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12 - 4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99 - 3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.06 - 1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70 - 1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56 - 1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38 - 1.23 (m, 14H, CH_2), 0.55 - 0.50 (m, 12H, SiCH_2), 0.46 - 0.42 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 18H, SiCH_3).

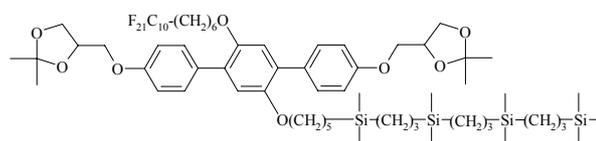
^{19}F -NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.19$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.69 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.25 (s, 6F, CF_2), -123.09 (s, 2F, CF_2), -123.87 (s, 2F, CF_2), -126.48 (s, 2F, CF_2CF_3).

^{29}Si -NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61$, 0.98 (2Si), 0.57 .

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(6,6,10,10,14,14,18,18-octamethyl-6,10,14,18-tetrasilanonadecyloxy)-p-terphenyl **32.9**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 270 mg (0.23 mmol) **30.10**, 170 mg (0.45 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octa-



methyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 305 mg (86.0 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.75$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 86-87 °C, Analytik: $\text{C}_{69}\text{H}_{99}\text{F}_{21}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1567.8447$ g/mol)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ - 7.49 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.61$ Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 4.51 - 4.47 (m, 2H, CHO), 4.19 - 4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12 - 4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99 - 3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.02 - 1.9 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71 - 1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56 - 1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3),

1.38-1.25 (m, 14H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.42 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃).

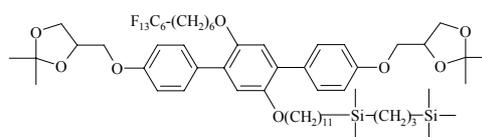
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.22 Hz, 3F, CF₃), -114.71 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.13 (s, 10F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.85 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.98 (2Si), 0.57.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.1**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 300 mg (0.28 mmol) **31.6**, 205 mg (0.26 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 277 mg (79.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.81 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 62-63.5 °C, Analytik: C₆₁H₈₇F₁₃O₈Si₂ (M = 1251.5037 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.04-1.95 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 4H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃).

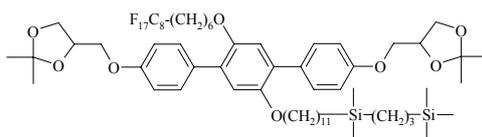
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.21 (t, ³J = 9.88 Hz, 3F, CF₃), -114.62-(-114.79) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.27 (s, 2F, CF₂), -123.90 (s, 2F, CF₂), -126.51 (s, 2F, CF₂CF₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.58.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.2**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 290 mg (0.25 mmol) **31.8**, 86 mg (0.49 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 290 mg (87.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.79 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 74.5-77 °C, Analytik: C₆₃H₈₇F₁₇O₈Si₂ (M = 1351.5193 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.30 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.12-4.07 (m, 2H,

CH₂O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH₂O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.62 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.58-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.55-0.51 (m, 4H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃).

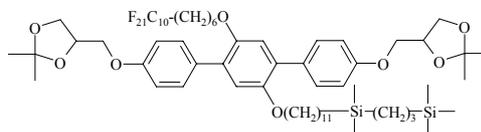
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.17 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.68 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.23 (s, 6F, CF₂), -123.06 (s, 2F, CF₂), -123.83 (s, 2F, CF₂), -126.45 (s, 2F, CF₂CF₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.62, 0.58.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16-tetramethyl-12,16-disilaheptadecyloxy)-p-terphenyl **33.3**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 300 mg (0.23 mmol) **31.10**, 82 mg (0.47 mmol) 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-disilahexan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 295 mg (86.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.83 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 92-93 °C, Analytik: C₆₅H₈₇F₂₁O₈Si₂ (M = 1451.5349 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.48 (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.39 Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.50-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH₂O), 4.11-4.07 (m, 2H, CH₂O), 3.98-3.86 (m, 8H, CH₂O), 2.01-1.98 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.57-1.51 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.38-1.23 (m, 22H, CH₂), 0.54-0.51 (m, 4H, SiCH₂), 0.46-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 6H, SiCH₃).

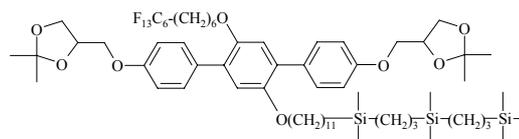
¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.16 (t, ³J = 9.90 Hz, 3F, CF₃), -114.70 (s, 2F, CH₂CF₂), -122.13 (s, 10F, CF₂), -123.07 (s, 2F, CF₂), -123.85 (s, 2F, CF₂), -126.47 (s, 2F, CF₂CF₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 1.61, 0.58.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.22 mmol) **31.6**, 122 mg (0.44 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)



Ausbeute: 210 mg (69.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.82 (CHCl₃/MeOH = 10/0.1), Fp.: 61.5-64 °C, Analytik: C₆₆H₉₉F₁₃O₈Si₃ (M = 1351.739 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52\text{-}7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.20 (m, 24H, CH_2), 0.56-0.51 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.23$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.62-(-114.79) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.91 (s, 2F, CF_2), -126.42-(-126.57) (m, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.99, 0.57$.

4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.5**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

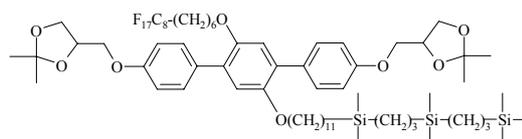
Ansatz: 182 mg (0.15 mmol) **31.8**, 85 mg (0.31 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 107 mg (47.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.86$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 73-76 °C, Analytik: $\text{C}_{68}\text{H}_{99}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_3$ (M = 1451.7546 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52\text{-}7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.06-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.23 (m, 24H, CH_2), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.08 (s, 12H, SiCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.15$ (t, $^3J = 9.77$ Hz, 3F, CF_3), -114.68-(-114.75) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.13 (s, 4F, CF_2), -122.32 (s, 2F, CF_2), -123.12 (s, 2F, CF_2), -123.88 (s, 2F, CF_2), -126.51 (s, 2F, CF_2CF_3).

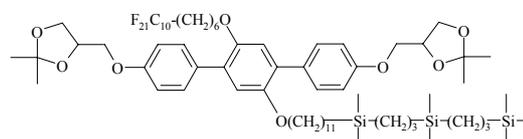
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58, 0.98, 0.57$.



4,4'-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20-hexamethyl-12,16,20-trisilahenicosyloxy)-p-terphenyl **33.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.19 mmol) **31.10**, 104 mg (0.38 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-



trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 242 mg (83 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.83$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 91.5-92.5 °C, Analytik: $\text{C}_{70}\text{H}_{99}\text{F}_{21}\text{O}_8\text{Si}_3$ ($M = 1551.7702$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.49$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.48 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.08 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.70-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.57-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.39-1.20 (m, 24H, CH_2), 0.56-0.51 (m, 8H, SiCH_2), 0.48-0.46 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 12H, SiCH_3).

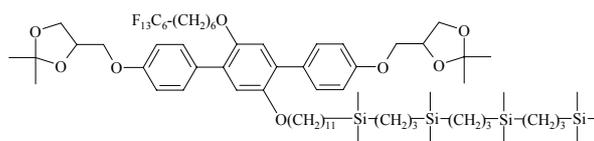
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.22$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.14 (s, 10F, CF_2), -123.06 (s, 2F, CF_2), -123.86 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58, 0.98, 0.57$.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.7**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.22 mmol) **31.6**, 167 mg (0.44 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan,



1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 160 mg (49.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.85$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 60-61 °C, Analytik: $\text{C}_{71}\text{H}_{111}\text{F}_{13}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1451.9743$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.92$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.53-4.46 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.07-1.93 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.71-1.63 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.59-1.49 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.20 (m, 26H, CH_2), 0.56-0.51 (m, 12H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 18H, SiCH_3).

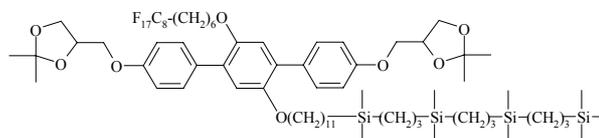
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.22$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.63-(-114.79) (m, 2F, CH_2CF_2), -122.31 (s, 2F, CF_2), -123.27 (s, 2F, CF_2), -123.90 (s, 2F, CF_2), -126.49 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58, 0.97$ (2Si), 0.57.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,14-heptafluortetradecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,-24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 290 mg (0.25 mmol) **31.8**, 185 mg (0.49 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octa-



methyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 295 mg (77.2 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.83$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 73-74.5 °C, Analytik: $\text{C}_{73}\text{H}_{111}\text{F}_{17}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1551.9899$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.51$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.19-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.85 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.56-1.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.38-1.23 (m, 26H, CH_2), 0.55-0.51 (m, 12H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH_2), -0.05 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 18H, SiCH_3).

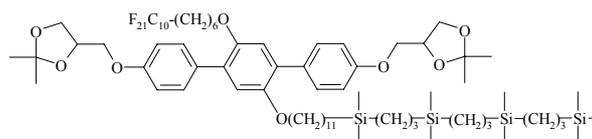
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.18$ (t, $^3J = 9.91$ Hz, 3F, CF_3), -114.68 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.23 (s, 6F, CF_2), -123.08 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.46 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59, 0.98$ (2Si), 0.57.

4,4''-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethoxy)-2'-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,-14,14,15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)-5'-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-p-terphenyl **33.9**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Ansatz: 240 mg (0.19 mmol) **31.10**, 141 mg (0.38 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-



Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 214 mg (68.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.83$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$), Fp.: 89-91 °C, Analytik: $\text{C}_{75}\text{H}_{111}\text{F}_{21}\text{O}_8\text{Si}_4$ ($M = 1652.0055$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52-7.48$ (m, 4H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 8.30$ Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.47 (m, 2H, CHO), 4.20-4.15 (m, 2H, CH_2O), 4.12-4.07 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.86 (m, 8H, CH_2O), 2.02-1.98 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.69-1.64 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.57-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 6H, CH_3), 1.39-1.23 (m, 26H, CH_2), 0.56-0.51 (m, 12H, SiCH_2), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH_2), -0.04 (s, 9H, SiCH_3), -0.07 (s, 18H, SiCH_3).

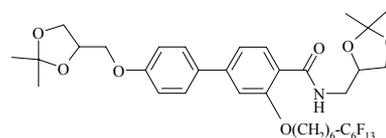
$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.17$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.70 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.13 (s, 10F, CF_2), -123.06 (s, 2F, CF_2), -123.85 (s, 2F, CF_2), -126.47 (s, 2F, CF_2CF_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58, 0.97$ (2Si), 0.57.

An.22 Synthese der Biphenylderivate **35.X (R_FO)** und **37.X (R_SO)**

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluordodecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **35.6**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**. Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH = 10/0.1).



Ansatz: 250 mg (0.55 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hydroxybiphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **34**, 277 mg (0.57 mmol) **22.6**, 755 mg (5.5 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

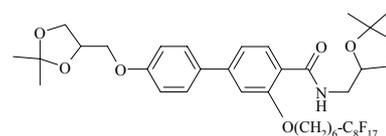
Ausbeute: 411 mg (87.5 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.39 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 83-86 °C, Analytik: C₃₇H₄₂F₁₃NO₇ (M = 859.7205 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (t, ³J = 5.50 Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, ³J = 8.09 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, ³J = 8.92 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 1.45 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.92 Hz, 2H, Ar-H), 4.50-4.47 (m, 1H, CHO), 4.31-4.29 (m, 1H, CHO), 4.21-4.15 (m, 3H, CH₂O), 4.11-4.06 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.93 (m, 1H, CH₂O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH₂O), 3.83-3.78 (m, 1H, CH₂O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH₂O), 3.49-3.45 (m, 1H, CH₂O), 2.15-2.03 (m, 2H, CH₂CF₂), 1.97-1.93 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.68-1.62 (m, 2H, CH₂CH₂CF₂), 1.59-1.49 (m, 4H, CH₂), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.42 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃): δ = -81.23 (t, ³J = 9.91 Hz, 3F, CF₃), -114.55-(-114.88) (m, 2F, CH₂CF₂), -122.32 (s, 2F, CF₂), -123.29 (s, 2F, CF₂), -123.86-(-123.94) (m, 2F, CF₂), -126.43-(-126.59) (m, 2F, CF₂CF₃).

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluortetradecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **35.8**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**. Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃/MeOH = 10/0.1).



Ansatz: 200 mg (0.43 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hydroxybiphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **34**, 268 mg (0.46 mmol) **22.8**, 600 mg (4.4 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 50 ml DMF (trocken)

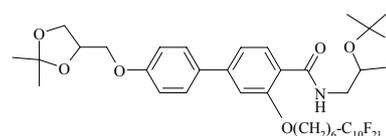
Ausbeute: 372 mg (88.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.40 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 99 °C, Analytik: C₃₉H₄₂F₁₇NO₇ (M = 959.7361 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.30$ (t, $^3J = 5.70$ Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, $^3J = 8.08$ Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.91$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 1.45$ Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.70$ Hz, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 1H, CHO), 4.33-4.27 (m, 1H, CHO), 4.23-4.14 (m, 3H, CH_2O), 4.11-4.05 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.92 (m, 1H, CH_2O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH_2O), 3.84-3.78 (m, 1H, CH_2O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH_2O), 3.51-3.44 (m, 1H, CH_2O), 2.15-2.01 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.98-1.91 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.69-1.62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.59-1.48 (m, 4H, CH_2), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.34 (s, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.34$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.67 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.20 (s, 6F, CF_2), -123.04 (s, 2F, CF_2), -123.83 (s, 2F, CF_2), -126.41 (s, 2F, CF_2CF_3).

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,-15,15,16,16,16-henicosafuorhexadecyloxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)]benzamid **35.10**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **B**. Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.1$).



Ansatz: 200 mg (0.43 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hydroxybiphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)]benzamid **34**, 314 mg (0.46 mmol) **22.10**, 600 mg (4.4 mmol) K_2CO_3 , 50 mg Bu_4NI , 50 ml DMF (trocken)

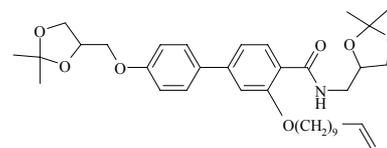
Ausbeute: 385 mg (83.1 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.42$ ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10/0.2$), Fp.: 115-118 °C, Analytik: $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{F}_{21}\text{NO}_7$ ($M = 1059.7517$ g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.30$ (t, $^3J = 5.49$ Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, $^3J = 8.08$ Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, $^3J = 8.70$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, $^3J = 8.91$ Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, $^3J = 1.24$ Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J = 8.91$ Hz, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 1H, CHO), 4.33-4.27 (m, 1H, CHO), 4.21-4.15 (m, 3H, CH_2O), 4.11-4.05 (m, 2H, CH_2O), 3.99-3.92 (m, 1H, CH_2O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH_2O), 3.84-3.78 (m, 1H, CH_2O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH_2O), 3.52-3.44 (m, 1H, CH_2O), 2.12-2.01 (m, 2H, CH_2CF_2), 1.97-1.91 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.69-1.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 1.56-1.48 (m, 4H, CH_2), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.34 (s, 3H, CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -81.32$ (t, $^3J = 9.88$ Hz, 3F, CF_3), -114.66 (s, 2F, CH_2CF_2), -122.09 (s, 10F, CF_2), -123.00 (s, 2F, CF_2), -123.82 (s, 2F, CF_2), -126.41 (s, 2F, CF_2CF_3).

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(undec-10-enoxy)biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **36**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**. Aufarbeitung Methode **A**. Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃).



Ansatz: 700 mg (1.53 mmol) 4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-hydroxybiphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **34**, 390 mg (1.68 mmol) 1-Bromundec-10-en, 2.1 g (15.3 mmol) K₂CO₃, 50 mg Bu₄NI, 100 ml DMF (trocken)

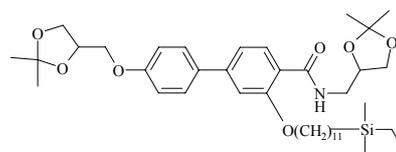
Ausbeute: 828 mg (88.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.56 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 75-78 °C, Analytik: C₃₆H₅₁NO₇ (M = 609.8014 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (t, ³J = 5.70 Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, ³J = 8.08 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (dd, ³J = 11.81 Hz, ⁴J = 2.90 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (dd, ³J = 8.08 Hz, ⁴J = 1.66 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 1.45 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (dd, ³J = 11.81 Hz, ⁴J = 3.11 Hz, 2H, Ar-H), 5.84-5.74 (m, 1H, CH=CH₂), 5.00-4.89 (m, 2H, CH=CH₂), 4.52-4.46 (m, 1H, CHO), 4.33-4.27 (m, 1H, CHO), 4.21-4.13 (m, 3H, CH₂O), 4.11-4.05 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.92 (m, 1H, CH₂O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH₂O), 3.85-3.79 (m, 1H, CH₂O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH₂O), 3.49-3.43 (m, 1H, CH₂O), 2.05-1.99 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.95-1.88 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.24 (m, 24H, CH₂, CH₃).

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(12,12-dimethyl-12-silatetradecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **37.1**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃).



Ansatz: 200 mg (0.33 mmol) **36**, 290 mg (3.3 mmol)

Ethyltrimethylsilan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 212 mg (92.6 % d. Th.), farbloser Feststoff, R_f = 0.65 (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 60-62 °C, Analytik: C₄₀H₆₃NO₇Si (M = 698.0257 g/mol)

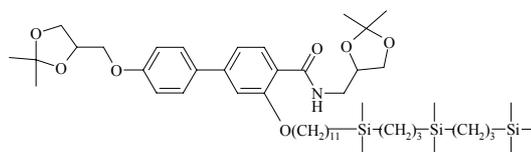
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (t, ³J = 5.71 Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, ³J = 8.09 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (dd, ³J = 11.72 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (dd, ³J = 8.09 Hz, ⁴J = 1.66 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 1.66 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (dd, ³J = 11.72 Hz, ⁴J = 3.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 1H, CHO), 4.33-4.27 (m, 1H, CHO), 4.19-4.15 (m, 3H, CH₂O), 4.11-4.06 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.92 (m, 1H, CH₂O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH₂O), 3.85-3.79 (m, 1H, CH₂O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH₂O), 3.49-3.43 (m, 1H, CH₂O), 1.95-1.88 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.26 (m, 28H, CH₂, CH₃), 0.89 (t, ³J = 7.89 Hz, 3H, CH₃), 0.47-0.41 (m, 4H, SiCH₂), -0.08 (s, 6H, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 3.58.

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(6,6,10,10,14,14-hexamethyl-6,10,14-trisilaundecyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **37.3**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.5**.

Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃).



Ansatz: 250 mg (0.41 mmol) **36**, 124 mg (0.45 mmol) 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-trisiladecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 135 mg (36.7 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.70$ (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 52-54 °C, Analytik: C₄₉H₈₅NO₇Si₃ (M = 884.4695 g/mol)

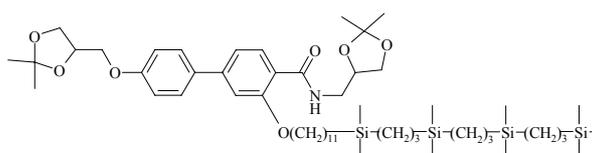
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.36$ (t, ³J = 5.60 Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, ³J = 8.09 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (dd, ³J = 11.62 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (dd, ³J = 8.09 Hz, ⁴J = 1.25 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 1.45 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (dd, ³J = 11.62 Hz, ⁴J = 2.91 Hz, 2H, Ar-H), 4.52-4.46 (m, 1H, CHO), 4.33-4.27 (m, 1H, CHO), 4.19-4.13 (m, 3H, CH₂O), 4.11-4.06 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.93 (m, 1H, CH₂O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH₂O), 3.85-3.79 (m, 1H, CH₂O), 3.71-3.67 (m, 1H, CH₂O), 3.49-3.43 (m, 1H, CH₂O), 1.96-1.88 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.21 (m, 32H, CH₂, CH₃), 0.55-0.51 (m, 8H, SiCH₂), 0.47-0.45 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 12H, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.60, 0.99, 0.58$.

4'-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3-(12,12,16,16,20,20,24,24-octamethyl-12,16,20,24-tetrasilapentacosyloxy)-biphenyl-4-yl-*N*-[4-methyl(2,2-dimethyl-1,3-dioxolanyl)]benzamid **37.4**

Darstellung und Reinigung gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift **E3.4**.

Reinigung per fließkraftvermittelter Chromatographie (Eluent: CHCl₃).



Ansatz: 220 mg (0.36 mmol) **36**, 200 mg

(0.53 mmol) 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-1,5,9,13-tetrasilatetradecan, 1 Tropfen Karstedt-Kat, 20 ml Toluol (trocken)

Ausbeute: 181 mg (50.9 % d. Th.), farbloser Feststoff, $R_f = 0.72$ (CHCl₃/MeOH = 10/0.2), Fp.: 48-50 °C, Analytik: C₅₄H₉₇NO₇Si₄ (M = 984.7048 g/mol)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.37$ (t, ³J = 5.49 Hz, 1H, N-H), 8.22 (d, ³J = 8.24 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d, ³J = 8.85 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (dd, ³J = 8.09 Hz, ⁴J = 1.38 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, ³J = 1.22 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, ³J = 8.85 Hz, 2H, Ar-H), 4.50-4.47 (m, 1H, CHO), 4.31-4.29 (m, 1H, CHO), 4.19-4.15 (m, 3H, CH₂O), 4.11-4.06 (m, 2H, CH₂O), 3.99-3.92 (m, 1H, CH₂O), 3.91-3.89 (m, 1H, CH₂O), 3.83-3.80 (m, 1H, CH₂O), 3.70-3.67 (m, 1H, CH₂O), 3.48-3.45 (m, 1H, CH₂O), 1.93-1.90 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.22 (m, 34H, CH₂, CH₃), 0.54-0.51 (m, 12H, SiCH₂), 0.46-0.44 (m, 2H, SiCH₂), -0.05 (s, 9H, SiCH₃), -0.08 (s, 18H, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.64, 1.02$ (2Si), 0.62.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit Anteil hatten.

An erster Stelle danke ich meinem akademischen Lehrer und Doktorvater HERRN PROF. DR. C. TSCHERSKE für die Überlassung dieses schönen Themas und für wertvolle Anregungen und Diskussionen, die das Fundament für das Gelingen dieser Arbeit waren. Durch die allzeit gewährte freundliche Unterstützung bin ich ihm tief verpflichtet.

Ich möchte danken HERRN DR. K. PELZ für die röntgenographischen Untersuchungen und viele lustige und anregende Diskussionen zu nicht nur röntgenographischen Problemen bei Kaffee und Keks. Für die zahlreichen Pulveraufnahmen bin ich FRAU D. GOTTSCHLICH sehr dankbar.

Bei HERRN PROF. DR. G. UNGAR, DR. X. ZENG und F. LIU möchte ich mich bedanken für die röntgenographischen Untersuchungen mittels Synchrotron-Strahlung und die Elektronendichterechnungen.

Dank schulde ich HERRN PROF. DR. H. LANG und DR. H. HAHN für die Synthese und die freundliche Zurverfügungstellung der Carbosilansegmente.

Ich möchte den Damen der analytischen Abteilung für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren und Elementaranalysen danken.

Ich danke FRAU E. NEUBAUER für die differentialkalorimetrischen Untersuchungen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe sei herzlich gedankt für das angenehme Arbeitsklima.

Insbesondere denen, die mich über längere Zeit auf dem (Synthese-)Weg begleitet haben, also BELKIZ, CHRISTINA, XIAOHONG, ANDY, BIN, MARKO und BIRNE möchte ich zurufen: Danke für die schöne Zeit!

Mein besonderer Dank gilt hier vor allem meinem geschätzten Kollegen HERRN DR. M. PREHM nicht nur für das über Jahre exzellente Arbeitsklima im Labor, sondern auch für seine stets gewährte, zuvorkommende Hilfe bei allen möglichen Problemen. Tank you, de Papa!

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Kieffer
Vorname: Robert
Geburtsdatum: 27. November 1976
Geburtsort: Dessau
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbesuch

09/1983 – 03/1984 24. Polytechnische Oberschule „Bertolt Brecht“ Dessau
04/1984 – 07/1991 29. Polytechnische Oberschule „Johannes Dieckmann“ Dessau
09/1991 – 07/1992 5. Gymnasium Dessau
09/1992 – 06/1995 1. Gymnasium „Philanthropinum“ Dessau
06/1995 Abitur, Note: „gut“

Grundwehrdienst

07/1995 – 06/1996 Fernmeldeverbindingsbattillon 430 Blankenfelde
Stabsfernmelderegiment 410 Potsdam-Geltow

Studium

10/1996 – 10/1998 Grundstudium Chemie (Diplom) an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
10/1998 Vordiplom, Note: „gut“
10/1998 – 06/2001 Hauptstudium Chemie (Diplom) an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
07/2001 – 04/2002 Diplomarbeit: „Synthese neuer lipophil modifizierter
Bolaamphiphile“, Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske
04/2002 Diplom, Note: „gut“
seit 07/02 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Chemie, Forschungsgruppe Prof. Dr. C. Tschierske

Vorträge und Posterpräsentationen

-, „Synthesis and Investigation of Liquid Crystalline Bolaamphiphiles with Various Lateral Chains“, *Vortrag, Meeting Graduiertenkolleg 894/1*, Schönburg, **2004**

-, „Novel Bolaamphiphilic Blockmolecules – The Influence of Head Group and Side Chain Structure“, R. Kieffer, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Poster P5*, 32. *Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Halle/Saale, **2004**, 24.-26. März

-, „Novel Bolaamphiphilic Blockmolecules – The Influence of Head Group and Side Chain Structure“, R. Kieffer, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Poster SYN-P024*, *20th International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana, Slowenien, **2004**, 04.-09. Juli

-, „Novel Terphenyl-Based Bolaamphiphiles“, *Vortrag, Meeting Graduiertenkolleg 894/1*, Kohren-Sahlis, **2005**

-, „Novel Terphenyl-Based Bolaamphiphiles – Lateral Substitution and Microsegregation“, R. Kieffer, K. Pelz, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Poster P7*, 33. *Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Paderborn, **2005**, 16.-18. März

-, „Novel Terphenyl-Based Bolaamphiphiles – Lateral Substitution and Microsegregation“, R. Kieffer, K. Pelz, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Poster*, *2nd School on Chiral Liquid Crystals*, Poznan (Bedlewo), Polen, **2005**, 22.-26. Mai

-, „Mesophase Behaviour of Novel Bolaamphiphilic Tri- and Tetrablockmolecules“, R. Kieffer, K. Pelz, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Vortrag OP11*, 8. *Frühjahrssymposium GDCh JCF*, Konstanz, **2006**, 16.-18. März

-, „Mesophase Behaviour of Novel Bolaamphiphilic Tri- and Tetrablockmolecules“, R. Kieffer, K. Pelz, S. Diele, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Poster P8*, 34. *Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **2006**, 29.-31. März

-, „Mesophase Behaviour of Bolaamphiphilic Tri- and Tetrablockmolecules“, *Vortrag, Triple Symposium GRK894/1-GRK788-GRK782*, Freyburg, **2006**, 08.-10. Oktober

Publikation

-, „Self-assembled diols: synthesis, structure and dielectric studies“, J.L. Chao, I. Grebenchtchikov, R. Kieffer, Z. Vakhovskaya, U. Baumeister, C. Tschierske, H. Kresse, *Liquid Crystals*, Vol. 33, No. 10, **2006**, 1095-1102

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Robert Kieffer, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle/Saale,

Robert Kieffer